

---

# Einfluss von Salz und elektrischen Feldern auf die Thermodynamik von Blockcopolymeren

Ilja Gunkel

---



Halle/Saale 2011



---

# Einfluss von Salz und elektrischen Feldern auf die Thermodynamik von Blockcopolymeren

---

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

*Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)*

am Institut für Physik  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

**Ilja Gunkel**

geboren am 10. Dezember 1981 in Halle/Saale

*2. überarbeitete Version*

Gutachter:

1. Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht, MLU
2. Prof. Dr. Wolfgang Paul, MLU
3. Prof. Dr. Christine M. Papadakis, TU München

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 25. Januar 2011

Öffentliche Verteidigung: 13. April 2011

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einfluss von Salz auf die Thermodynamik von Blockcopolymeren . .	2
1.2	Blockcopolymere in elektrischen Feldern . . . . .	4
1.3	Aufbau der Arbeit . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Streuexperimente</b>	<b>9</b>
2.1	Röntgenstreuung . . . . .	9
2.1.1	Kleinwinkelstreuung . . . . .	10
2.1.2	Streuung orientierter lamellarer Strukturen . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Thermodynamik von Blockcopolymeren</b>	<b>15</b>
3.1	Einleitung . . . . .	15
3.2	Grenzfall schwacher Entmischung . . . . .	18
3.2.1	Strukturfaktor in der ungeordneten Phase . . . . .	19
3.2.2	Kettenstreckung . . . . .	22
3.3	Einfluss eines elektrischen Feldes . . . . .	23
3.3.1	Grundlagen der Elektrostatik dielektrischer Materialien . . .	24
3.3.2	Thermodynamik dielektrischer Materialien im elektrischen Feld	26
3.3.3	Blockcopolymere im elektrischen Feld . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Apparatur zur Röntgenkleinwinkelstreuung</b>	<b>33</b>
4.1	Funktionsweise der Drehanode . . . . .	33
4.2	Charakterisierung des Kleinwinkelstreuenaufbaus . . . . .	34
4.3	Probenhalter für Messungen im Feld . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Präparation und kalorimetrische Charakterisierung der Proben</b>	<b>41</b>
5.1	Proben für Röntgenkleinwinkelstremessungen . . . . .	41
5.1.1	Präparation der Blockcopolymeroelektrolyte . . . . .	43
5.1.2	Präparation für Messungen im elektrischen Feld . . . . .	45
5.2	Kalorimetrische Charakterisierung der Proben . . . . .	47
5.2.1	Kalorimetrie an reinen Blockcopolymeren . . . . .	48
5.2.2	Kalorimetrie an Blockcopolymeroelektrolyten . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Analyse der Domänengröße in Blockcopolymeroelektrolyten</b>	<b>57</b>
6.1	Einleitung . . . . .	57
6.1.1	Datenauswertung . . . . .	58
6.1.2	Grundlegende Idee der Analyse . . . . .	61

---

6.2	Experimente und Diskussion . . . . .	63
6.2.1	Systeme aus PS-P2VP und Lithiumtriflat . . . . .	64
6.2.2	Systeme aus PS-PEO und Lithiumtriflat . . . . .	68
6.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	72
<b>7</b>	<b>Stabilität von Lamellen im elektrischen Feld</b>	<b>77</b>
7.1	Feldinduzierte Verschiebung der Übergangstemperatur . . . . .	77
7.1.1	Ergebnisse . . . . .	77
7.1.2	Diskussion . . . . .	80
7.2	Orientierung von Grenzflächen nahe der Übergangstemperatur . . .	82
7.2.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	82
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
<b>A</b>	<b>Probenhalter-Konstruktionspläne</b>	<b>91</b>
<b>B</b>	<b>Ergänzende Messungen</b>	<b>99</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>103</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>115</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>117</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>119</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>121</b>

# 1 Einleitung

Blockcopolymere sind komplexe Materialien, die durch Selbstorganisation geordnete Strukturen auf mesoskopischer Skala einiger 10 nm bilden können. Sie bestehen aus zwei oder mehr chemisch verschiedenen Polymerblöcken, die kovalent verbunden sind. Ihre Selbstorganisation wird durch die chemische Unverträglichkeit zwischen den verschiedenen Blöcken angetrieben. Zu einer Entmischung der Blöcke kommt es, wenn die Unverträglichkeit den mit der Entmischung einhergehenden Entropieverlust kompensiert. Dabei wird die Entmischung durch die kovalente Bindung zwischen den Blöcken auf eine Längenskala beschränkt, die mit der Größe der Blockcopolymere von einigen 10 nm vergleichbar ist. Dieser inhärenten nanoskopischen Längenskala ihrer Strukturen verdanken Blockcopolymere das große Interesse innerhalb der Forschung [1, 2]. Vor allem in den letzten Jahren haben Blockcopolymere viel Aufmerksamkeit erlangt, da sich neben Gestalt, Form und Periodizität auch ihre mechanischen, optischen und elektronischen sowie ionischen Transporteigenschaften bequem auf die Anforderungen in verschiedenen möglichen nanotechnologischen Anwendungen einstellen lassen [3]. Ein Beispiel dafür ist die potentielle Anwendung von Blockcopolymeren mit zugefügtem Alkalisalz, das sich nur in einem der Blöcke löst, in der Batterietechnologie [4, 5]. Diese so genannten Blockcopolymeroelektrolyte sind potentiell ideale Kandidaten für eine Verwendung als Elektrolyte, da man die für Batterien nötige mechanische Stabilität und hohe Leitfähigkeit unabhängig voneinander kontrollieren kann [6]. Um diese Eigenschaften optimieren zu können, ist unter anderem ein grundlegendes Verständnis der Thermodynamik von Blockcopolymeroelektrolyten nötig. In Abschnitt 1.1 wird ein Überblick der aktuellen Literatur zum Einfluss von Salz auf die thermodynamischen Eigenschaften von Blockcopolymeren gegeben, sowie die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit zu diesem Thema erläutert.

Für Anwendungen im Allgemeinen liegt eine der größten Herausforderungen in der Kontrolle der geordneten Strukturen der Blockcopolymere. Neben den thermodynamischen Eigenschaften wie beispielsweise den Domänengrößen beinhaltet dies auch die Orientierung der nanoskopischen Domänen. Für eine präzise Ausrichtung der Strukturen - und auch zur Beseitigung verschiedener Defekte - ist eine Anwendung äußerer Felder nötig. Inzwischen wurden eine Vielzahl mechanischer, elektrischer und magnetischer Felder sowie Oberflächenwechselwirkungen vorgeschlagen, um die geordneten Strukturen der Blockcopolymere zu beeinflussen und auszurichten [3]. Deren Betrachtung liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit, findet sich aber beispielsweise in einem jüngeren Überblicksartikel [7]. Dort wird neben den genannten traditionellen Methodologien auch auf neuere Ergebnisse wie optische Ausrichtung flüssigkristalliner Blockcopolymere, lithographisch chemische

Strukturierung und Ausrichtung in Poren eingegangen. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss elektrischer Felder auf Blockcopolymere näher untersucht. Elektrische Felder haben einige interessante Eigenschaften. Sie haben auch auf dielektrische Materialien einen starken Einfluss, können außerdem an- und ausgeschaltet werden und sind zudem gut für die Nanowelt geeignet, da die elektrische Feldstärke bei gegebenem Elektrodenpotential mit abnehmendem Abstand der Elektroden linear zunimmt [8].

In Abschnitt 1.2 wird der grundlegende Einfluss elektrischer Felder auf Grenzflächen in Blockcopolymeren besprochen. Zudem wird, ausgehend von einem Überblick einiger wichtiger Ergebnisse aus der Literatur, die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit zu diesem Thema erläutert.

## 1.1 Einfluss von Salz auf die Thermodynamik von Blockcopolymeren

Mittlerweile wurde in zahlreichen Untersuchungen gezeigt, dass in Blockcopolymeren, in denen die verschiedenen Blöcke zugegebenes Salz unterschiedlich gut lösen, die Zugabe von Salz starke Veränderungen der thermodynamischen Eigenschaften hervorruft. In der geordneten Phase führt die Salzzugabe zu verändertem Phasenverhalten und starken Vergrößerungen des Domänenabstandes sowohl bei moderaten [9–13] als auch bei hohen Salzkonzentrationen [14]. Temperaturabhängige Messungen zeigen sowohl sehr starke Erhöhungen der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase als auch Vergrößerungen des Domänenabstandes infolge der Salzzugabe [5, 9, 10, 15–17]. Analysen der geordneten Phase im Grenzfall starker Entmischung zeigen, dass durch das zugegebene Salz die Werte des Wechselwirkungsparameters  $\chi$ , der die Unverträglichkeit der verschiedenen Monomere charakterisiert, vergrößert werden [9–11, 14]. Wang et al. [12] haben die Temperaturabhängigkeit der Werte von  $\chi(T)$  aus Streuexperimenten an ionenkomplexierten Blockcopolymeren in der ungeordneten Phase im Rahmen der Leibler-Theorie [18] quantitativ bestimmt. In ihren Experimenten fanden sie unter anderem, dass sich durch das zugegebene Salz auch die Position des Streu-Peaks, der den Domänenabstand angibt, ändert. Für ihre Analyse, die die salzinduzierte Vergrößerung von  $\chi$  bestätigt, mussten die Autoren deshalb Veränderungen in den Segmentlängen der Blockcopolymere annehmen, die in diesem Ansatz nicht direkt zugeordnet werden können. In einer jüngeren theoretischen Beschreibung zeigte Wang [19], dass auch in Polymermischungen zugegebenes Salz schon bei Konzentrationen von einem Ion pro Polymerkette zu signifikanten Veränderungen von  $\chi$  führt.

Es gibt mehrere Möglichkeiten die salzinduzierten Vergrößerungen des Domänenabstandes zu erklären. Zunächst führt ein vergrößertes  $\chi$  zu einer stärkeren Kettenstreckung der einzelnen Blöcke, da so die Grenzflächen zwischen den unverträglichen Phasen verkleinert werden [10]. Dieser Effekt ist für reine Blockcopolymere als Folge einer temperaturbedingten Änderung der Werte von  $\chi$  schon länger bekannt [20–26].



Ausgehend vom im Grenzfall starker Entmischung bekannten Skalenverhalten des Domänenabstands von Wechselwirkungsparameter und Polymerisationsindex wurde beispielsweise in [11] für Blockcopolymerer verschiedenen Molekulargewichts der nach Salzzugabe vergrößerte Domänenabstand auf ein vergrößertes  $\chi$  zurückgeführt. Außerdem können Konformationsänderungen der Ketten infolge einer Koordination mit den gelösten Ionen ebenfalls die Domänenabstände verändern. So schrieben Epps et al. [9] im Jahr **2002**, dass Koordination wahrscheinlich das Polymerrückgrat versteift und damit die effektive statistische Segmentlänge vergrößert, die direkten Einfluss auf den Domänenabstand hat. Allerdings konnten sie die verschiedenen Einflüsse auf den Domänenabstand von veränderten Werten von  $\chi$  einerseits und der Koordination andererseits nicht quantifizieren. Darüber hinaus haben Lee et al. [15, 27] herausgefunden, dass der Domänenabstand durch die Koordination von Monomeren und Ionen nicht nur vergrößert, sondern auch verringert werden kann. Zuletzt besitzt das beigemengte und in den Domänen gelöste Salz natürlich ein Eigenvolumen, was direkt zu einer Vergrößerung des Domänenabstands führen kann. Verbunden damit haben Wanakule et al. [13, 17] auf Grundlage der Leibler-Theorie gezeigt, dass das Eigenvolumen des Salzes auch zu einer Änderung von  $\chi$  führen kann. Die Leibler-Theorie sagt unter anderem voraus, dass eine Veränderung der Volumenanteile in einem Blockcopolymer eine Veränderung des Wertes der Unverträglichkeit am Phasenübergang nach sich zieht. Die unterschiedliche Löslichkeit des Salzes in den verschiedenen Blöcken führt nach der Zugabe von Salz zu ebendiesen Veränderungen der Volumenanteile im Blockcopolymer. Wanakule et al. haben mit der Kenntnis des Volumens des beigemengten Salzes die veränderten Volumenanteile im Blockcopolymer ermittelt und daraus die entsprechend der Leibler-Theorie vorhergesagten Werte der Unverträglichkeit am Phasenübergang berechnet. Die Berechnung der Autoren bestätigt die salzinduzierte Vergrößerung der Unverträglichkeit, basiert aber allein auf dem durch das Salz veränderten Volumenanteil im Blockcopolymer. Daher werden offenbar Veränderungen der Unverträglichkeit infolge modifizierter Wechselwirkungen zwischen Monomeren, die das zugegebene Salz unterschiedlich gut lösen, vernachlässigt. Es ist allerdings zu erwarten, dass gerade die veränderten Wechselwirkungen entscheidend zu einer salzinduzierten Vergrößerung der Unverträglichkeit beitragen [28].

Zusammenfassend kann eine durch Salzzugabe hervorgerufene Vergrößerung des Domänenabstandes in Blockcopolymeren, in denen die verschiedenen Blöcke zugegebenes Salz unterschiedlich gut lösen, auf die folgenden drei Effekte zurückgeführt werden:

1. Kettenstreckung durch verstärkte Unverträglichkeit
2. Koordination mit Ionen
3. Salzvolumen

Eine Trennung dieser Effekte ist schwierig, da Polymerketten in den grundlegenden Theorien der Thermodynamik von Blockcopolymeren [18, 29] typischerweise als

Gauß-Ketten beschrieben werden, was eine Erfassung und direkte Bestimmung etwaiger Kettenstreckeffekte beziehungsweise mit Konformationsänderungen verbundene Veränderungen des Domänenabstandes a priori ausschließt.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Es wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung detaillierte temperaturabhängige Messungen an zwei unterschiedlichen Blockcopolymeroelektrolyten am Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase vorgenommen. Es wird eine Analyse vorgeschlagen, die eine Trennung der verschiedenen Effekte auf den Domänenabstand ermöglicht. Als Ausgangspunkt wurde analog zum bekannten Verhalten von Blockcopolymeren am Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase angenommen, dass Blockcopolymeroelektrolyte für alle Salzkonzentrationen am Übergang thermodynamisch äquivalent sind. Diese Annahme erwies sich für die beiden untersuchten Systeme als konsistent mit den experimentellen Befunden der vorliegenden Arbeit und erlaubte die durch die vergrößerte Unverträglichkeit hervorgerufenen Effekte abzutrennen. Die Resultate waren für beide Systeme sehr ähnlich. Für geringe Salzkonzentrationen kann die Vergrößerung des Domänenabstandes am Übergang durch das Volumen des zugegebenen Salzes erklärt werden. Bei höheren Konzentrationen gab es deutliche Abweichungen von diesem durch das Eigenvolumen des Salzes hervorgerufenen Effekt. Diese Abweichungen wurden Konformationsänderungen zugeschrieben.

## 1.2 Blockcopolymere in elektrischen Feldern

Die Anwendung elektrischer Felder hat verschiedene Effekte auf die Struktur und den thermodynamischen Zustand von Blockcopolymeren. Sie führt zur Ausrichtung geordneter Strukturen, zu Phasenübergängen zwischen verschiedenen Strukturen und beeinflusst außerdem die thermodynamische Stabilität dieser Strukturen.

Im ersten Experiment über den Einfluss eines elektrischen Feldes auf Blockcopolymere gelang es Amundson et al. [30] lamellare Strukturen in einem Blockcopolymer entlang des Feldes auszurichten. Die Grundlage dieses orientierenden Effekts eines elektrischen Feldes ist relativ einfach und hat ihren Ursprung im dielektrischen Kontrast zwischen den Domänen unterschiedlicher Blöcke. Das System verkleinert seine freie Energie, indem sich Lamellen (oder Zylinder) feldparallel ausrichten, da so die Anhäufung von Polarisationsladungen an den Grenzflächen vermindert wird. Nach diesem und weiteren grundlegenden Experimenten von Amundson et al. über die Kinetik [31] sowie die zugrunde liegenden Mechanismen [32] der feldinduzierten Ausrichtung von Lamellen im Volumen folgten viele experimentelle [33–40] und theoretische Arbeiten [41–45] zu diesem orientierenden Effekt des elektrischen Feldes in dünnen Filmen. Der Vorteil einer Benutzung dünner Filme liegt in ihrer möglichen technologischen Anwendung zur Herstellung verschiedener Nanostrukturen [46]. Allerdings führen in dünnen Filmen die bevorzugten Wechselwirkungen eines Blockes mit dem Substrat und die daraus folgende Segregation zur substrat-parallel orientierten Orientierung von Lamellen oder Zylindern. Mit elektrischen Feldern normal zur Substratoberfläche kann man diese Oberflächenwechselwirkungen

überwinden, die Strukturen in Feldrichtung ausrichten und so die für Anwendungen gewünschte Orientierung realisieren [47]. Für experimentelle Untersuchungen der Kinetik und der Mechanismen der Orientierung geordneter Strukturen in Blockcopolymeren unter dem Einfluss elektrischer Felder haben sich konzentrierte Blockcopolymerlösungen als sehr geeignet erwiesen, da die Ketten in Lösung verglichen mit der Schmelze eine bedeutend höhere Mobilität besitzen [48–50]. Diese experimentellen Arbeiten finden sehr gute Übereinstimmung mit entsprechenden numerischen Simulationen [49, 51–53]. Wie bereits erwähnt ist die antreibende Kraft der feldinduzierten Orientierung geordneter Strukturen in Blockcopolymeren die orientierungsabhängige Polarisierung des dielektrisch heterogenen Systems. Für lamellare und zylindrische Strukturen kann die freie Energie durch eine feldparallele Ausrichtung der dielektrischen Grenzflächen minimiert werden. Für gyroide und sphärische Phasen hingegen kann die freie Energie nicht durch eine vergleichbare Ausrichtung im Feld minimiert werden, da in diesen Fällen immer Grenzflächen existieren, die nicht parallel zur Richtung des Feldes sind. Stattdessen werden solche Phasen im Feld deformiert, in Feldrichtung gestreckt und letztlich auch in Phasen mit entsprechend geringerer elektrostatischer Energie, wie beispielsweise feldparallel ausgerichtete Zylinder, umgewandelt [54]. Verschiedene solcher feldinduzierten Phasenübergänge zwischen geordneten Phasen wurden sowohl in experimentellen [55–59] als auch in theoretischen Arbeiten [60–66] gefunden.

Neben den bisher vorgestellten Effekten eines elektrischen Feldes stellt sich auch die Frage nach der allgemeinen Stabilität geordneter Phasen von Blockcopolymeren in Anwesenheit eines elektrischen Feldes. In der bisher einzigen experimentellen Arbeit dazu fanden vor kurzem Schoberth et al. [67], dass in konzentrierten Blockcopolymerlösungen lamellare Strukturen durch die Anwendung eines elektrischen Feldes in die ungeordnete Phase überführt werden können. Die Vorhersagen verschiedener theoretischer Ansätze zum Einfluss elektrischer Felder auf den Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase unterscheiden sich. In theoretischen Beschreibungen von Blockcopolymeren in Anwesenheit elektrischer Felder werden zur Berücksichtigung der Feldeffekte üblicherweise Annahmen über den Zusammenhang zwischen der lokalen Permittivität und der lokalen Zusammensetzung der Blockcopolymerer gemacht. Zudem wird angenommen, dass jegliche Effekte einer anisotropen Polarisierbarkeit, die sich infolge der inhärenten Anisotropie von Polymerketten ergeben können, auf die Permittivität vernachlässigt werden können. In kürzlich veröffentlichten Experimenten von Schmidt et al. [68] wurde für Polystyrol-Polyisopren-Blockcopolymerer (PS-PI) gezeigt, dass diese Annahme keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Schmidt et al. haben herausgefunden, dass sich Lamellendicken nach Anwendung paralleler Felder signifikant verdünnen. Diese Effekte wurden auf eine feldinduzierte Deformation der PI-Polymerknäule zurückgeführt, in denen die permanenten Dipolmomente der Monomere sich durch ihre Orientierung entlang des Polymerrückgrates auszeichnen [69]. Solche Effekte des Feldes auf die Konformation der Polymerketten finden sich auch in einer entsprechenden mikroskopischen Theorie, in der die Tensoreigenschaften der Permittivität berücksichtigt wurden [70, 71]. Dennoch können die bereits erwähnten Orientierungseffekte des Feldes und die

feldinduzierten strukturellen Phasenübergänge für die meisten Blockcopolymere im Rahmen der mesoskopischen Theorien mit Hilfe der sich infolge der mesoskopischen Ordnung der Blockcopolymere ergebenden Ortsabhängigkeit der Permittivität sehr gut beschrieben werden. In diesen Theorien ist die Art der Kopplung zwischen der lokalen Permittivität und der lokalen Zusammensetzung entscheidend für den Einfluss des Feldes auf den Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase [8]. Eine lineare Kopplung liefert Terme, die die bereits erwähnte orientierungsabhängige Polarisation beschreiben. In dieser Näherung wurde in numerischen Berechnungen für gyroide und sphärische Phasen gefunden, dass ein elektrisches Feld in einigen Fällen die ungeordnete Phase begünstigt [60–62]. Für lamellare oder zylindrische Phasen liefert eine lineare Kopplung hingegen *keinen* Einfluss auf den Übergang zwischen der geordneten zur ungeordneten Phase, da die entsprechenden Terme lediglich für in Feldrichtung ausgerichtete Lamellen oder Zylinder sorgen, die dann nicht mehr zur elektrostatischen Energie beitragen [8]. Dagegen können Terme höherer Ordnung systemabhängig entweder eine feldinduzierte Mischung oder Entmischung ergeben [8, 32]. Häufig sind Terme höherer Ordnung wegen schwächerer Kopplung vernachlässigbar klein, daher ist nicht sicher, ob sie überhaupt einen messbaren Effekt des Feldes auf den Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase in Blockcopolymerschmelzen liefern [32].

Es ist wohlbekannt, dass in Blockcopolymeren Fluktuationen in der Zusammensetzung am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase wichtig werden [18]. Deren Berücksichtigung [29] führt zu substantiellen Korrekturen des Phasenübergangs und einer Stabilisierung der ungeordneten Phase verglichen mit den Vorhersagen der Theorien eines mittleren Feldes. Eine Berücksichtigung des Einflusses eines äußeren elektrischen Feldes auf die Zusammensetzungsfluktuationen in der ungeordneten Phase [72] sagt eine Schwächung dieser Fluktuationen im Feld und die Begünstigung der geordneten (lamellaren) Phase voraus.

Welcher der genannten Beiträge das Phasenverhalten im Feld bestimmt, sollte stark vom chemischen Aufbau der jeweiligen Moleküle abhängen [73]. Eine allgemeine Vorhersage, welcher der Beiträge bei Blockcopolymer-Phasenübergängen in Anwesenheit elektrischer Felder dominiert, ist im Rahmen der mesoskopischen Theorien aktuell nicht möglich [8].

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss eines elektrischen Feldes auf den Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase in Blockcopolymeren zu bestimmen. Dazu wurden mittels in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung temperaturabhängige Messungen in Schmelzen eines symmetrischen Blockcopolymeren nahe am Übergang durchgeführt. Es wurde herausgefunden, dass ein elektrisches Feld die lamellare gegenüber der ungeordneten Phase begünstigt. Eine Schwächung von Zusammensetzungsfluktuationen in Anwesenheit des Feldes würde eine Erklärung für die Stabilisation der lamellaren Phase liefern. Dieser Effekt wurde in Experimenten der vorliegenden Arbeit ebenfalls analysiert, konnte allerdings weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Schoberth et al. [67] haben kürzlich die ersten und in der Literatur bisher einzigen Messungen zum Einfluss eines elektrischen Feldes auf den Phasenübergang

in symmetrischen Blockcopolymeren geliefert. Die Autoren konnten zeigen, dass in konzentrierten Lösungen eines - verglichen mit dem in dieser Arbeit untersuchten - chemisch verschiedenen Blockcopolymeres das elektrische Feld die *ungeordnete* Phase stabilisiert. Die Wirkung des Feldes ist also entgegengesetzt zu dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen Effekt.

## 1.3 Aufbau der Arbeit

Im Folgenden wird kurz der Aufbau der Arbeit geschildert.

Kapitel 2 beinhaltet die zur Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreuexperimente nötigen Grundlagen.

In Kapitel 3 werden die Grundlagen der Thermodynamik von Blockcopolymeren beschrieben, die für die in der Arbeit durchgeführten Experimente relevant sind. Des Weiteren wird in Kapitel 3 die Elektro-Thermodynamik von Blockcopolymeren behandelt. Dabei werden insbesondere die unterschiedlichen Vorhersagen über die Stabilität geordneter Phasen in Anwesenheit elektrischer Felder herausgearbeitet.

In Kapitel 4 wird die Apparatur charakterisiert, die für die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente benutzt wurde. Zudem wird in diesem Teil der Probenhalter beschrieben, der in dieser Arbeit aufgebaut wurde und in-situ Röntgenkleinwinkelstreuexperimente in Anwesenheit elektrischer Felder ermöglicht hat.

Kapitel 5 enthält die kalorimetrische Charakterisierung der verwendeten Proben sowie Darstellungen der Präparation dieser Proben für die verschiedenen Experimente.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse temperaturabhängiger Streumessungen an zwei verschiedenen Blockcopolymerelektrolyten dargelegt und diskutiert. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird außerdem eine Methode zur genauen Analyse verschiedener Effekte auf den Domänenabstand in Blockcopolymerelektrolyten vorgestellt. Kapitel 7 umfasst Experimente zur Untersuchung der Stabilität der lamellaren Phase eines Blockcopolymeres sowie eine Diskussion des gefundenen Effekts.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 8 ab.



# 2 Grundlagen der Streuexperimente

## 2.1 Röntgenstreuung

Mittels Röntgenstreuung können Strukturen der Größenordnung einiger Å bis zu einigen 10 nm aufgeklärt werden. Treffen Röntgenstrahlen auf Materie, so werden sie von den Elektronen in der Probe gestreut. In Abbildung 2.1 ist ein Streuexperiment schematisch dargestellt. Die einfallende Strahlung sei durch eine ebene Welle mit Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  beschreibbar, die in der Probe *elastisch* gestreut wird,

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.1)$$

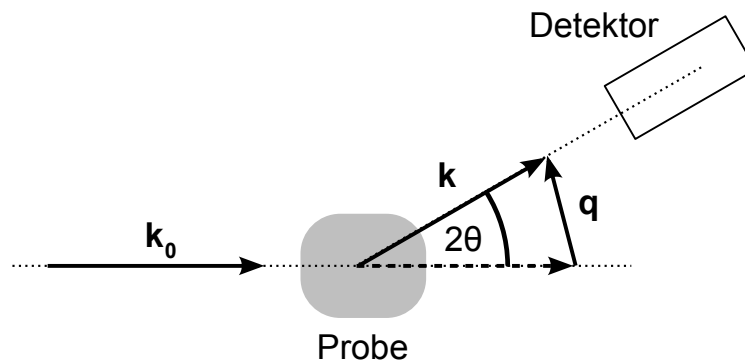
wobei der Wellenvektor der gestreuten Welle mit  $\mathbf{k}$  bezeichnet wird. Des Weiteren wird angenommen, dass die gestreute Welle in großem Abstand zur Probe auf den Detektor trifft. Die Differenz beider Wellenvektoren definiert den Streuvektor  $\mathbf{q}$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0. \quad (2.2)$$

Für den Betrag des Streuvektors erhält man

$$|\mathbf{q}| \equiv q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (2.3)$$

Treffen parallel einfallende Strahlen in der Probe auf Elektronen, so werden diese zu Schwingungen angeregt und emittieren eine phasengleiche elektromagnetische Welle, die zudem die gleiche Frequenz wie die einfallende Welle besitzt. Zwischen den von verschiedenen Elektronen emittierten Wellen kommt es zur Interferenz. Daher hängt



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung eines Streuexperimentes

die an einem Detektor registrierte Intensität  $I(\mathbf{q})$  von der Beobachtungsrichtung  $\mathbf{q}$  ab. Für  $N$  freie Elektronen an den Positionen  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) erhält man für die Amplitude in einer bestimmten Beobachtungsrichtung

$$A(\mathbf{q}) = A_0 b_e \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (2.4)$$

wobei  $A_0$  die Amplitude des Primärstrahls bezeichnet.  $b_e$  bezeichnet die Streulänge eines Elektrons für unpolarisierte Röntgenstrahlung und kann in folgender Form angegeben werden [74]

$$b_e(\theta) = r_e \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right)^{1/2}. \quad (2.5)$$

Der Faktor  $r_e = e^2/(m_e c^2)$  ist der klassische Elektronenradius. In Experimenten wird zwar an gebundenen Elektronen gestreut, bei den Frequenzen der Röntgenstrahlen verhalten diese sich allerdings wie freie Elektronen. In einer kontinuierlichen Beschreibung der Elektronenverteilung wird Gleichung (2.4) zu

$$A(\mathbf{q}) = A_0 b_e \int_V \eta(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.6)$$

wobei  $V$  das vom Primärstrahl beleuchtete Volumen der Probe und  $\eta(\mathbf{r})$  die Elektronendichteverteilung bezeichnet. Für die am Detektor registrierte Intensität  $I(\mathbf{q})$  gilt

$$I(\mathbf{q}) \sim |A(\mathbf{q})|^2. \quad (2.7)$$

### 2.1.1 Kleinwinkelstreuung

Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung lassen sich Erkenntnisse über Strukturen von ungefähr 1 nm oder größer gewinnen. Die typischen Streuwinkel liegen etwa bei  $2\theta \lesssim 2^\circ$  [75]. In diesem Bereich können atomare Strukturen nicht mehr aufgelöst werden, so dass man zu einer Beschreibung durch eine mittlere Elektronendichte  $\eta(\mathbf{r})$  übergehen kann. Die Größe  $b_e$  in Gleichung (2.5) kann in der Kleinwinkelstreuung als konstant ( $b_e \approx r_e$ ) angesehen werden. Die Amplitude der gestreuten Strahlung wird durch folgenden Ausdruck beschrieben

$$A(\mathbf{q}) = A_0 b_e \int_V \eta(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

wobei  $\eta(\mathbf{r})$  anders als in Gleichung (2.6) eine mittlere Elektronendichte angibt.

In Proben mit periodischen Strukturen auf der Längenskala einiger nm kann die gemittelte Elektronendichte wie in Kristallen mit Hilfe eines Bravais-Gitters beschrieben werden, an dessen Gitterpunkten sich Einheitszellen befinden. Die Gittervektoren seien  $\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3$  ( $u, v, w \in \mathbb{N}_0$ ) und die Elektronendichteverteilung innerhalb der Einheitszelle sei  $\rho_{e,u}(\mathbf{r})$ . Die gesamte Elektronendichteverteilung



kann man im Fall eines unendlich ausgedehnten Kristalls als Faltungsprodukt aus der Funktion  $\rho_{e,u}(\mathbf{r})$  und der Lage der Gitterpunkte  $z(\mathbf{r})$  schreiben [75]

$$\eta(\mathbf{r}) = \int \rho_{e,u}(\mathbf{x}) z(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.8)$$

$$= \rho_{e,u}(\mathbf{r}) * z(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$$= \rho_{e,u}(\mathbf{r}) * \left[ \sum_{u,v,w} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{uvw}) \right]. \quad (2.10)$$

In realen Streuexperimenten liegt jedoch immer nur ein endlicher Kristall mit Volumen  $V_c$  vor. Daher führt man eine Funktion  $\sigma(\mathbf{r})$  mit folgender Eigenschaft ein

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{r}) &= 1 && \text{wenn } \mathbf{r} \in V_c, \\ \sigma(\mathbf{r}) &= 0 && \text{sonst.} \end{aligned}$$

Die Funktion  $\sigma(\mathbf{r})$  beschreibt also die Form des Kristallvolumens, so dass die Lage der Gitterpunkte nun durch  $z(\mathbf{r}) \cdot \sigma(\mathbf{r})$  beschrieben wird. Die Funktion  $\eta(\mathbf{r})$  wird somit zu

$$\eta(\mathbf{r}) = \rho_{e,u}(\mathbf{r}) * [z(\mathbf{r}) \cdot \sigma(\mathbf{r})]. \quad (2.11)$$

Einsetzen in Gleichung (2.6) unter der Benutzung des Faltungstheorem [75] liefert für die Fourier-Transformierte  $\mathcal{F}$  der Funktion  $\eta$

$$\frac{A(\mathbf{q})}{A_0 b_e} = \int \{ \rho_{e,u}(\mathbf{r}) * [z(\mathbf{r}) \cdot \sigma(\mathbf{r})] \} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

$$= \mathcal{F}[\rho_{e,u}(\mathbf{r})] \cdot \{ \mathcal{F}[z(\mathbf{r})] * \mathcal{F}[\sigma(\mathbf{r})] \} \quad (2.13)$$

$$= F(\mathbf{q}) \cdot \{ Z(\mathbf{q}) * \Sigma(\mathbf{q}) \}. \quad (2.14)$$

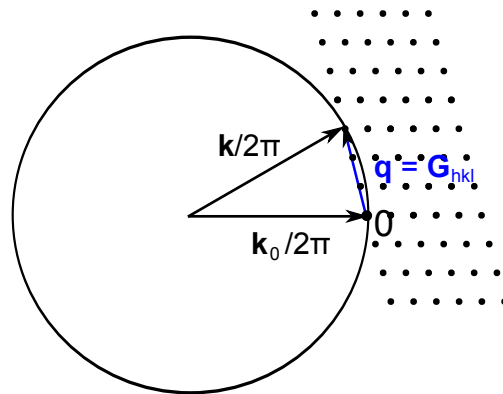
Die gestreute Intensität ist also

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0 b_e^2} = |F(\mathbf{q})|^2 \cdot |Z(\mathbf{q}) * \Sigma(\mathbf{q})|^2. \quad (2.15)$$

Der Verlauf der Intensität ist einerseits durch den Formfaktor  $F(\mathbf{q})$  der Einheitszelle und andererseits durch die Streuung am endlichen Gitter bestimmt.

Die Funktion  $Z(\mathbf{q}) = \mathcal{F}[z(\mathbf{r})]$  definiert das reziproke Gitter im Fourier-Raum. Es gilt [75]

$$\begin{aligned} Z(\mathbf{q}) &= \int \sum_{uvw} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{u,v,w}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \left( \sum_u \exp(-iu\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1) \right) \left( \sum_v \exp(-iv\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2) \right) \left( \sum_w \exp(-iw\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3) \right). \end{aligned} \quad (2.16)$$



**Abbildung 2.2:** Die Ewald-Konstruktion zeigt, welche Streuvektoren  $\mathbf{q}$  die Laue-Bedingung erfüllen.

$Z(\mathbf{q})$  ist von Null verschieden für Streuvektoren  $\mathbf{q}$  mit [75] ( $h, k, l \in \mathbb{N}_0$ )

$$\begin{aligned}\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 &= 2\pi h, \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 &= 2\pi k, \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 &= 2\pi l.\end{aligned}$$

Die Streuvektoren, die diese Bedingungen erfüllen, werden als reziproke Gittervektoren  $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$  bezeichnet. Dabei erfüllen die Vektoren  $\mathbf{b}_i$  die Relation  $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ .  $Z(\mathbf{q})$  lässt sich somit in folgender Form ausdrücken

$$Z(\mathbf{q}) = \sum_{h,k,l} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}_{hkl}). \quad (2.17)$$

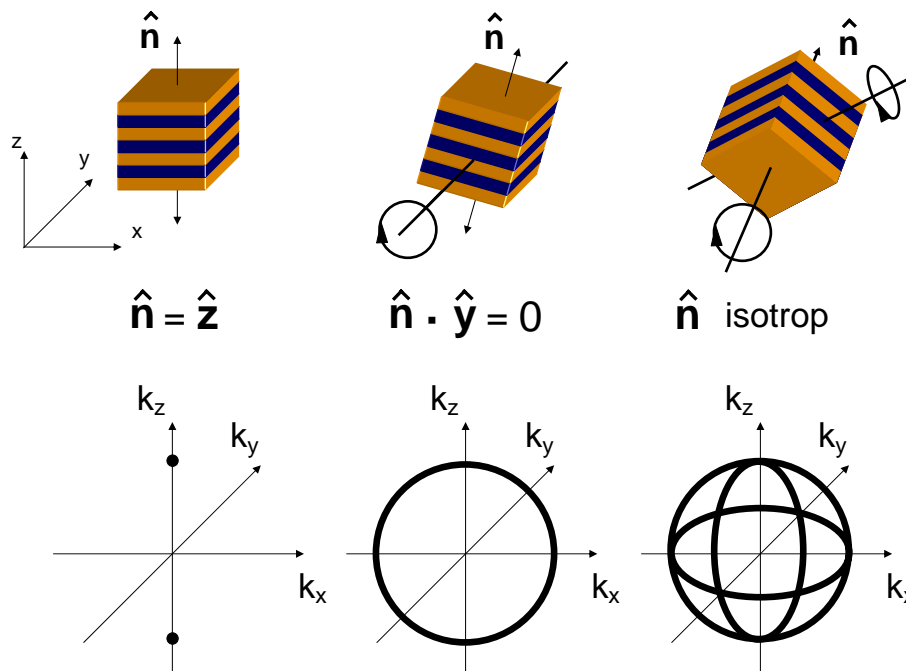
Aus dieser Gleichung ergibt sich die Reflexionsbedingung nach Laue

$$\mathbf{q} = \mathbf{G}_{hkl}. \quad (2.18)$$

Es wird nur dann Intensität beobachtet, wenn der Streuvektor  $\mathbf{q}$  mit einem reziproken Gittervektor übereinstimmt. Man kann außerdem zeigen, dass jeder reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}_{hkl}$  der Normalenvektor einer Netzebenenschar ist. Dabei zeigen alle Vektoren  $\mathbf{G}_{h'k'l'}$  mit  $(h', k', l') = n \cdot (h, k, l)$  in die gleiche Richtung ( $n \in \mathbb{N}$ ) und beschreiben somit die gleiche Netzebenenschar.  $n$  wird als Ordnung des Reflexes  $(h, k, l)$  bezeichnet. Den Abstand  $d_{hkl}$  benachbarter Netzebenen einer Schar erhält man aus dem Reflex  $n$ -ter Ordnung entsprechend

$$n \cdot \frac{2\pi}{d_{hkl}} = |\mathbf{G}_{h'k'l'}|. \quad (2.19)$$

Die Ewald-Konstruktion (vgl. Abbildung 2.2) zeigt geometrisch, unter welchen Bedingungen Reflexe zu beobachten sind. Der einfallende Strahl  $\mathbf{k}_0$  zeigt auf den Ur-

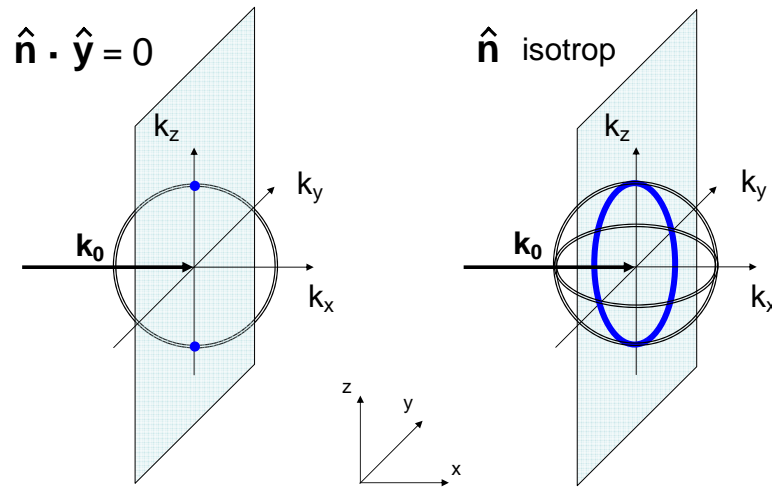


**Abbildung 2.3:** Intensitätsverteilungen im reziproken Raum für Lamellen verschiedener Orientierungen

sprung des reziproken Gitters. Wegen  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$  liegen alle möglichen Streuvektoren  $\mathbf{q}$  auf einem Kreis (in drei Dimensionen auf einer Kugeloberfläche). Die Laue-Bedingung (Gleichung (2.18)) ist genau dann erfüllt, wenn ein reziproker Gitterpunkt auf diesem Kreis liegt. Die Reflexstreuung der zugehörigen Netzebenenschar ist unter dem entsprechenden Streuvektor registrierbar. In der Kleinwinkelstreuung ( $2\theta \approx 2^\circ$ ) kann man die Ewald-Kugel als Ebene mit Normalenvektor  $\mathbf{k}_0$  beschreiben, der durch den Ursprung des reziproken Gitters geht.

### 2.1.2 Streuung orientierter lamellarer Strukturen

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt bilden symmetrische Blockcopolymer lamellare Strukturen. Die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  entsprechen den Normalenvektoren der einzelnen Lamellen, wie es im linken oberen Teil von Abbildung 2.3 dargestellt wird. Abhängig von der Orientierung der Lamellennormale kann sich ein beobachtetes zweidimensionales Streubild erheblich unterscheiden. In makroskopischen Proben sind die Normalenvektoren üblicherweise isotrop orientiert. Die Intensitätsverteilung im reziproken Raum ist in diesem Fall durch Kugeloberflächen gegeben, deren Ursprung im Mittelpunkt des reziproken Koordinatensystems liegt, was im rechten Teil von Abbildung 2.3 dargestellt wird. In der Mitte von Abbildung 2.3 wird die Intensitätsverteilung für den Fall gezeigt, dass der Normalenvektor eine Vorzugsrichtung besitzt, die bspw. durch ein äußeres Feld gegeben sein kann. Im gezeigten Fall sind die Normalenvektoren der Lamellen senkrecht zur  $y$ -Richtung



**Abbildung 2.4:** Ewald-Konstruktion zur Ermittlung der Streuintensität für Lamellen verschiedener Orientierungen

orientiert. Die Normalenvektoren besitzen also noch die Freiheit, verschiedene Richtungen in der  $k_x - k_z$ -Ebene anzunehmen. Die Intensitätsverteilung entspricht folglich einem Kreis in der  $k_x - k_z$ -Ebene. Das beobachtete Streubild entspricht (vgl. Abbildung 2.4) dem Schnitt der Ewald-Ebene mit der jeweiligen Intensitätsverteilung. Hier sollen der Fall einer isotropen Verteilung des Normalenvektors und der Fall, dass der Normalenvektor die Bedingung  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{y}} = 0$  erfüllt, verglichen werden. Der Wellenvektor der einfallenden Röntgenstrahlung sei in  $x$ -Richtung orientiert, so dass die Ewald-Ebene mit der  $k_y - k_z$ -Ebene identisch ist. Für eine isotrope Orientierung von  $\hat{\mathbf{n}}$  ergibt sich für die beobachtbare Streuintensität ein Ring. Im Fall  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{y}} = 0$  entspricht die gestreute Intensität zwei Peaks auf der  $k_z$ -Achse. In diesem Fall beobachtet man zudem für Rotationen der Probe um die  $z$ -Achse für Drehwinkel kleiner  $90^\circ$  ebenfalls ein anisotropes Streubild. Für eine  $90^\circ$ -Drehung der Probe um die  $z$ -Achse erhielte man als Streuintensität wie im isotropen Fall einen Ring.

In Abschnitt 7.2 werden Streuexperimente an orientierten Strukturen in symmetrischen Blockcopolymeren beschrieben. Die Orientierung der Normalenvektoren  $\hat{\mathbf{n}}$  wurde durch Anwendung eines äußeren elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$  erzeugt und entspricht der Bedingung  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{E} = 0$  - die Grundlagen dieses Effekts finden sich in Unterabschnitt 3.3.3. Wie bereits erläutert, kann man eine solche feldinduzierte Orientierung nur untersuchen, falls  $\mathbf{k}_0 \nparallel \mathbf{E}$  gilt. In Abschnitt 7.2 schließen daher der einfallende Röntgenstrahl  $\mathbf{k}_0$  und das Feld  $\mathbf{E}$  einen Winkel von  $45^\circ$  ein, was in Abbildung 2.4 einer  $45^\circ$ -Drehung der Probe um die  $k_z$ -Achse entspricht.

# 3 Thermodynamik von Blockcopolymeren

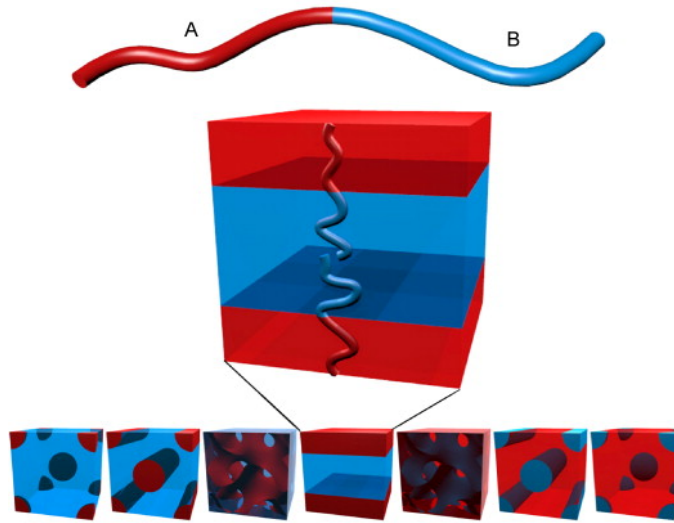
In diesem Kapitel werden in Abschnitt 3.1 zunächst allgemeine Grundlagen der Thermodynamik von Blockcopolymeren beschrieben.

Abschnitt 3.2 umfasst die Ergebnisse von Theorien im Grenzfall schwacher Entmischung, auf deren Basis die Streuexperimente in der vorliegenden Arbeit ausgewertet und diskutiert worden sind. Vor allem wurden grundlegende Ergebnisse dieser Theorien in einer in Kapitel 6 vorgestellten Analyse von Blockcopolymerelektrolyten angewendet.

Abschnitt 3.3 enthält die Grundlagen und Ergebnisse von Theorien zum Einfluss elektrischer Felder im Grenzfall schwacher Entmischung. Die Vorhersagen dieser Theorien dienen unter anderem als Ausgangspunkt für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse zum Feldeinfluss in Kapitel 7.

## 3.1 Einleitung

Blockcopolymere bestehen aus zwei oder mehr miteinander verbundenen Polymerblöcken, die in der Regel thermodynamisch unverträglich sind. Die Entmischung der Blöcke auf einer Längenskala von 5 bis 100 nm kann verschiedene Nanostrukturen erzeugen [1, 2]. Einige typische Morphologien in Blockcopolymeren sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Blockcopolymere sind dabei auf molekularer Ebene ungeordnet wie eine Flüssigkeit, besitzen aber ein hohes Maß an Ordnung auf größerer Skala. Im Folgenden wird das einfachste Beispiel eines Blockcopolymers, ein linearer AB-Diblock, betrachtet. Ein AB-Diblockcopolymer besteht aus einer langen Kette von A-Monomeren, die kovalent mit einer Kette von B-Monomeren verbunden ist. Zur thermodynamischen Beschreibung der Entmischung in Schmelzen aus AB-Diblockcopolymeren wird angenommen, dass die Copolymere monodispers sind und eine einheitliche Zusammensetzung besitzen. Außerdem seien die einzelnen Blöcke nicht kristallisierbar und oberhalb ihrer jeweiligen Glasübergangstemperatur. Im Allgemeinen wird die Bildung geordneter Strukturen in Blockcopolymerenschmelzen historisch bedingt als Mikrophasenseparation bezeichnet. Die antreibende Kraft der Mikrophasenseparation ist die chemische Unverträglichkeit verschiedener Polymere. Anders als in niedermolekularen Flüssigkeiten führen in Blockcopolymeren (und Polymermischungen) schon geringe chemische Unterschiede zur Entmischung, da die Mischungsentropie in Polymeren klein ist.



**Abbildung 3.1:** Aus: S. Darling, *Progress in Polymer Science*, 2007, 32, 1152 [7]. Schema einiger in Blockcopolymeren beobachtbarer Morphologien. Das A–B-Blockcopolymer ist vereinfacht durch eine zweifarbige Kette dargestellt. Die Strukturen sind Ergebnis der Selbstorganisation und hauptsächlich durch die Volumenanteile der Blöcke bestimmt. Mit ansteigendem Anteil der (roten) A-Blöcke sind von links nach rechts Kugeln, Zylinder, Gyroide und im annähernd symmetrischen Fall Lamellen gezeigt. Nach weiterer Erhöhung des A-Anteils sind entsprechend Gyroide, Zylinder und Kugeln abgebildet.

Die Wechselwirkungen können durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter [76, 77]

$$\chi = \frac{Z}{k_B T} \left[ \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \quad (3.1)$$

beschrieben werden. Der Wechselwirkungsparameter  $\chi$  gibt die auf ein Monomer bezogene Enthalpie an, die für Kontakte zwischen A- und B-Monomeren nötig ist. In der Definition in Gleichung (3.1) bezeichnet  $\varepsilon_{AB}$  die auf ein Monomer bezogene Wechselwirkungsenergie zwischen A- und B-Monomeren und entsprechend  $\varepsilon_{AA}$  und  $\varepsilon_{BB}$  die zwischen gleichen Monomeren.  $T$  bezeichnet die Temperatur und  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Der Wert von  $Z$  gibt die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Monomers in einer entsprechenden Einheitszelle des Copolymers an. Für die meisten Monomere ohne spezifische Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Ladungen, o. Ä.) - und diese werden in der vorliegenden Arbeit betrachtet - sind die Wechselwirkungen durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen charakterisiert, die im Wesentlichen durch die Segmentpolarisierbarkeiten  $\alpha$  gegeben sind. In diesem Fall kann man  $\chi$  für inkompressible Systeme wie folgt ausdrücken [77]

$$\chi = \frac{3}{16} \frac{I}{k_B T} \frac{Z}{V} (\alpha_A - \alpha_B)^2, \quad (3.2)$$

wobei  $I$  die Ionisierungsenergie und  $V$  das Volumen eines Monomers bezeichnet. Folglich ist  $\chi$  für Monomere ohne spezifische Wechselwirkungen positiv. Es existiert daher eine effektive Abstoßung zwischen den Monomeren, die das System in Richtung einer Entmischung treibt. Des Weiteren zeigt Gleichung (3.2), dass für

temperaturunabhängige Wechselwirkungen zwischen den Monomeren der Wechselwirkungsparameter  $\chi$  sich wie die inverse Temperatur  $T^{-1}$  ändern sollte.

In der Praxis treten allerdings Abweichungen auf, da Systeme beispielsweise nicht wie angenommen ideal inkompressibel sind. Ferner können anisotrope Monomerstrukturen zu einer bevorzugten Anordnung der Segmente führen. Solche Effekte werden in der Regel in  $\chi$  durch einen zusätzlichen entropischen Beitrag berücksichtigt. Üblicherweise wird der Wechselwirkungsparameter dann durch folgende empirische Gleichung angegeben [77]

$$\chi = A + \frac{B}{T}, \quad (3.3)$$

in der  $A$  und  $B$  Konstanten darstellen, die als experimentelle Parameter zu verstehen sind. Entsprechend Gleichung (3.3) wird die Tendenz zur Entmischung mit abnehmender Temperatur größer.

Der thermodynamische Zustand in Blockcopolymeren ist neben diesen enthalpischen von entropischen Beiträgen bestimmt, die zusammen die Gibbs-Energie  $G$  (Freie Enthalpie) des Systems bilden,

$$G = H - TS. \quad (3.4)$$

Darin bezeichnet  $T$  die Temperatur,  $S$  die Entropie und  $H = U - pV$  die Enthalpie des Systems ( $U$  ist die innere Energie,  $p$  der Druck und  $V$  das Volumen des Systems). Das Minimum der gesamten Gibbs-Energie ergibt den Gleichgewichtszustand.

Falls  $\chi > 0$  ist, wird die Enthalpie des Systems durch eine Verringerung von A-B-Kontakten (gleichbedeutend mit einer Verkleinerung der Grenzflächen zwischen A und B) verkleinert. Einer lokalen Trennung von A- und B-Blöcken steht die damit einhergehende Verringerung der Entropie gegenüber. Der Entropieverlust ergibt sich auf der einen Seite aus der Lokalisierung der Verbindungen zwischen den Blöcken an den Phasengrenzflächen, was die Translationsentropie der Blockcopolymeren verkleinert. Auf der anderen Seite werden die Copolymeren infolge der lokalen Trennung von A- und B-Blöcken gestreckt, um eine einheitliche Dichte aufrechtzuerhalten. Dies bedeutet eine Verkleinerung der Konformationsentropie der Copolymeren, da für eine gestreckte Kette weniger Konformationen möglich sind [77]. Die entropischen Beiträge in Blockcopolymeren skalieren mit dem inversen Polymerisationsgrad  $N^{-1}$  [2]. Daher bestimmt das Produkt  $\chi N$  das thermodynamische Verhalten von Blockcopolymeren und dient als Maß für deren Unverträglichkeit.

Für  $\chi N \ll \mathcal{O}(10)$  sind die entropischen Beiträge dominant und Blockcopolymeren befinden sich in einem räumlich einheitlich ungeordneten Zustand [18]. Durch eine Vergrößerung von  $\chi$  oder  $N$  kommt es zu lokalen Fluktuationen in der Zusammensetzung in der Größenordnung des Gyrationradius  $R_g$  des Blockcopolymeren [29].

Für  $\chi N \approx 10$  befinden sich entropische und enthalpische Beiträge in etwa im Gleichgewicht. Eine weitere Vergrößerung von  $\chi N$  führt zu einem Phasenübergang von schwach erster Ordnung in einen geordneten Zustand [18, 29]. Dort geht die entropisch bevorzugte aber energetisch nachteilige ungeordnete Struktur in eine

periodisch geordnete Phase über. Dieser Übergang wird in der Literatur als „order-disorder transition“ (ODT) bezeichnet. Eine noch weitere Vergrößerung von  $\chi N$  führt zu einer Verkleinerung der Grenzflächen zwischen den verschiedenen Domänen der geordneten Struktur, während die Anzahl von A-B-Kontakten auf Kosten von Kettenstreckungen weiter verringert wird.

Für  $\chi N \gg \mathcal{O}(10)$  (Grenzfall starker Entmischung) sind die energetischen Beiträge dominant und die geordnete Struktur ist durch scharfe Grenzflächen sowie eine ideale Trennung der verschiedenen Blöcke in die jeweiligen Domänen gekennzeichnet. Der Grenzfall starker Entmischung,  $\chi N \gg \mathcal{O}(10)$ , liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Im folgenden Abschnitt wird die Thermodynamik der Blockcopolymeren im Grenzfall schwacher Entmischung, das heißt nahe am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase, betrachtet.

## 3.2 Grenzfall schwacher Entmischung

Der Grenzfall schwacher Entmischung („weak segregation limit“) ist durch Werte von  $\chi N \sim \mathcal{O}(10)$  charakterisiert und umfasst sowohl die ungeordnete Phase als auch die geordnete Phase nahe am Phasenübergang [20]. Dieser Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase bezeichnet den Punkt, an dem eine räumlich homogene Phase in eine periodisch geordnete Phase mit gebrochener Rotations- und Translationssymmetrie übergeht. Im Grenzfall schwacher Entmischung wird angenommen, dass die lokale Zusammensetzung, d.h. der Anteil von z.B. A-Monomeren, sinusförmig variiert und die Domänenabstände  $d \sim N^{1/2}$  skalieren. Letzteres folgt direkt aus der Annahme, dass die schwach entmischten Blockcopolymeren als Gauß-Ketten beschrieben werden können, deren Gyrationradius durch  $R_g = 6^{-1/2} N^{1/2} b$  gegeben ist, wobei  $b$  die Segmentlänge bezeichnet. Insbesondere wird angenommen, dass die Ketten keine Streckung erfahren.

Leibler hat bereits 1980 eine umfassende Beschreibung des Grenzfalls schwacher Entmischung für Blockcopolymeren geliefert [18]. Seine Theorie basiert auf einer Landau-Entwicklung der Freien Energie nach Potenzen eines Ordnungsparameters. Der Ordnungsparameter gibt die mittleren Abweichungen der lokalen Zusammensetzung von ihrem Mittelwert an. Die Koeffizienten der Entwicklung wurden im Rahmen einer Näherung zufälliger Phasen („random phase approximation“) angegeben. Der Gleichgewichtszustand in einer Blockcopolymerenschmelze wird allein durch die Unverträglichkeit zwischen A- und B-Blöcken,  $\chi N$ , und die Zusammensetzung  $f = N_A/N$  bestimmt, die den Anteil von A-Segmenten im Copolymer angibt. Für ein symmetrisches Blockcopolymer wird ein kritischer Punkt

$$(\chi N)_c = 10,495 \quad , \quad f = 1/2 \quad (3.5)$$

vorhergesagt, oberhalb dem sich lamellare Strukturen bilden.

In Leiblers Theorie eines mittleren Feldes sind Fluktuationen des Ordnungsparameters in der Berechnung der Freien Energie vernachlässigt. Das bedeutet, dass in



der ungeordneten Phase nur die einheitliche Zusammensetzung und in der lamellaren Phase lediglich das sinusförmige Profil der Wellenlänge  $2\pi/q^*$  (für den kritischen Wellenvektor  $q^*$  wurde  $q^* \sim 1,95R_g^{-1}$  vorhergesagt) berücksichtigt werden. In der Nähe des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase werden allerdings Fluktuationen wichtig. In symmetrischen Blockcopolymeren unterdrücken Fluktuationen in der Zusammensetzung den kritischen Punkt und erzeugen einen Phasenübergang schwach erster Ordnung.

Fredrickson und Helfand [29] haben Leiblers Theorie erweitert und Zusammensetzungsfluktuationen berücksichtigt. Die Korrekturen durch die Berücksichtigung von Fluktuationen sind von der Ordnung  $N^{-1/3}$ , haben also experimentell große Bedeutung. Für symmetrische Blockcopolymere findet ein Phasenübergang schwach erster Ordnung bei

$$(\chi N)_{\text{ODT}} = 10,495 + 41,022\bar{N}^{-1/3} \quad , \quad f = 1/2 \quad (3.6)$$

statt, wobei

$$\bar{N} = Nb^6v^{-2} \quad (3.7)$$

ein Ginzburg-Parameter ist [20], in dem  $b$  die Segmentlänge und  $v$  das Segmentvolumen bezeichnet. Die Korrekturen von Fredrickson und Helfand sind nur für Werte von  $\bar{N} > 10^4$  gültig. Aus Gleichung (3.6) folgt, dass die Berücksichtigung der Zusammensetzungsfluktuationen zu einer Stabilisierung der ungeordneten Phase führt. Dies entspricht der Erwartung, da das Auftreten von Fluktuationen in der ungeordneten Phase die Anzahl der enthalpisch nachteiligen Kontakte zwischen A- und B-Segmenten verringert [22].

### 3.2.1 Strukturfaktor in der ungeordneten Phase

Nach Leibler [18] ist der Strukturfaktor  $S(q)$  in der Näherung eines mittleren Feldes durch folgenden Ausdruck gegeben

$$S^{-1}(q) = N^{-1}F(x, f) - 2\chi, \quad (3.8)$$

wobei

$$F(x) = \frac{g_D(x, 1)}{g_D(x, f)g_D(x, 1-f) - \frac{1}{4}[g_D(x, 1) - g_D(x, f) - g_D(x, 1-f)]^2}. \quad (3.9)$$

Die Funktion  $F(x, f)$  wurde von Leibler im Rahmen einer Näherung zufälliger Phasen („random phase approximation“) berechnet und ist über Debye-Funktionen  $g_D(x, f)$  ausgedrückt, die wie folgt definiert sind

$$g_D(x, f) = \frac{2}{x^2} (fx + e^{-fx} - 1) \quad , \quad x = q^2Nb^2/6 = q^2R_g^2,$$

dabei beschreibt  $f = N_A/N$  die Zusammensetzung des Blockcopolymeren.  $R_g$  bezeichnet den Gyrationradius einer Gauß-Kette mit  $N$  Monomeren, von denen jedes die Segmentlänge  $b$  besitzt. Die Funktion  $F(x, f)$  nimmt ihr Minimum bei  $x^*$  an, was

einem Maximum im Strukturfaktor  $S(q)$  in Gleichung (3.8) bei einem Streuvektor  $q^*$  entspricht. Das Maximum des Strukturfaktors ist Ergebnis des so genannten Korrelationslochs, das infolge der Inkompressibilität der Schmelze und der Verbindung der verschiedenen Blöcke entsteht. Das Maximum des Strukturfaktors divergiert an der Spinodale, an der  $F(x^*, f) = 2(\chi N)_s$ . Im Fall symmetrischer Zusammensetzung,  $f = 1/2$ , erhält man folgende Werte [18, 29]

$$x^* \equiv q^{*2} R_g^2 = 3,7852 \quad , \quad F(x^*) \equiv 2(\chi N)_s = 20,990 \quad , \quad d = \frac{2\pi}{q^*} = 3,2295 R_g \quad , \quad (3.10)$$

wobei  $d$  die Wellenlänge einer Fluktuation beschreibt und im Folgenden als Domänenabstand bezeichnet wird.

Fredrickson und Helfand [29] haben durch die Berücksichtigung von Zusammensetzungsfluktuationen den Strukturfaktor  $S(q)$  in einer Hartree-Näherung korrigiert. Der korrigierte Strukturfaktor sieht in der Form des von Leibler angegebenen Strukturfaktors wie folgt aus [78]

$$S^{-1}(q) = N^{-1}F(x, f) - 2\chi_{\text{eff}} \quad , \quad (3.11)$$

wobei das renormierte  $\chi_{\text{eff}}$  durch folgende Gleichung gegeben ist

$$\chi_{\text{eff}} = \chi - \frac{v}{2b^3} c^3 d \lambda N^{-2} [N^{-1}F(x^*, f) - 2\chi_{\text{eff}}]^{-1/2} \quad . \quad (3.12)$$

Dabei sind  $d$ ,  $c$  und  $\lambda$  Konstanten, die im Fall symmetrischer Zusammensetzung folgende Werte annehmen [29]

$$d = \frac{3x^*}{2\pi} = 1,8073 \quad , \quad c = \left[ \frac{1}{3} x \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right]_{x=x^*}^{1/2} = 1,1019 \quad , \quad \lambda = 106,19 \quad . \quad (3.13)$$

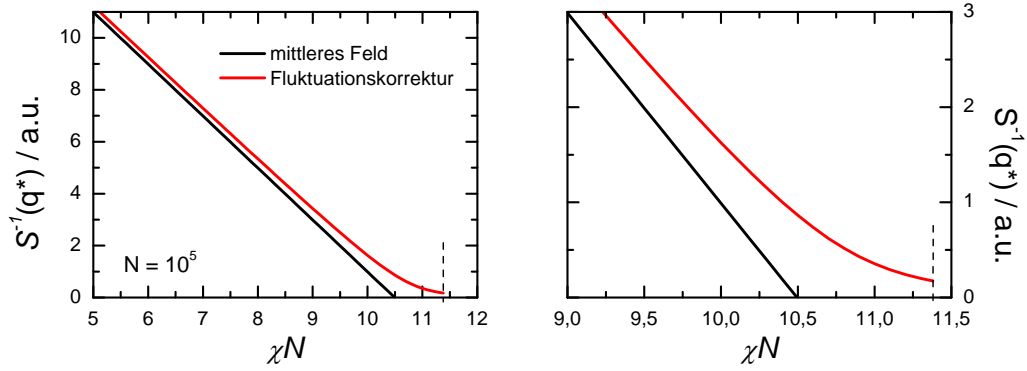
Diese Korrektur ändert weder die Form des Strukturfaktors in Gleichung (3.8) noch die Position seines Maximums  $q^*$ . Allerdings wird durch die Renormierung der Wert von  $S^{-1}(q^*)$  geändert. Insbesondere nimmt  $S^{-1}(q^*)$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase einen endlichen Wert an. Für symmetrische Blockcopolymere gilt

$$\begin{aligned} S^{-1}(q^*)_{\text{ODT}} &= 0,2008 c^2 (d\lambda)^{2/3} b^{-2} v^{2/3} N^{-4/3} \\ &= 8,1114 b^{-2} v^{2/3} N^{-4/3} \quad . \end{aligned} \quad (3.14)$$

### Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors

Es ist sinnvoll und nahe am Phasenübergang überdies zulässig, zunächst die Funktion  $F(x, f)$  in Gleichung (3.8) bzw. Gleichung (3.11) um die Extremstelle  $q^*$  zu entwickeln [21, 72, 79],

$$\begin{aligned} NS^{-1}(q) &= F(x^*) - 2\chi_{\text{eff}} N + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^{*2}} (x - x^*)^2 + \dots \\ &= 2(\chi N)_s - 2\chi_{\text{eff}} N + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^{*2}} 4x^* \frac{Nb^2}{6} (q - q^*)^2 + \dots \\ &\simeq 2(\chi N)_s - 2\chi_{\text{eff}} N + c^2 N b^2 (q - q^*)^2 \quad . \end{aligned} \quad (3.15)$$



**Abbildung 3.2:** Peak-Maxima eines symmetrischen Strukturfaktors  $S^{-1}(q^*)$  als Funktion der Unverträglichkeit  $\chi N$  entsprechend Gleichung (3.17). Die schwarze Linie zeigt die Vorhersagen von Leibler entsprechend Gleichung (3.18), die rote Linie die von Fredrickson und Helfand entsprechend Gleichung (3.12). Für die Berechnung der Fluktuationskorrektur wurde  $v = b^3$  angenommen und entsprechend Gleichung (3.7)  $\bar{N} = N = 10^5$  eingesetzt. Die gestrichelten Linien markieren den Wert von  $(\chi N)_{\text{ODT}}$  entsprechend Gleichung (3.6). Rechts ist eine lediglich vergrößerte Darstellung gezeigt.

Damit kann man den Strukturfaktor in folgender Form ausdrücken [21, 79]

$$S(q) = \frac{S(q^*)}{1 + \xi^2 (q - q^*)^2}, \quad (3.16)$$

wobei die Korrelationslänge  $\xi$  und die Peakhöhe  $S(q^*)$  durch folgende Ausdrücke gegeben sind

$$\xi^2 = \frac{c^2 N b^2}{2[(\chi N)_s - \chi_{\text{eff}} N]}, \quad S(q^*) = \frac{N}{2[(\chi N)_s - \chi_{\text{eff}} N]}. \quad (3.17)$$

Die Korrelationslänge  $\xi$  gibt die typische Länge an, über die die Korrelationen der Fluktuationen abklingen. Das Verhalten von  $S^{-1}(q^*)$  entsprechend Gleichung (3.17) ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Die Form des Strukturfaktors in Gleichung (3.16) wird in dieser Arbeit benutzt, um die experimentellen Daten in Kapitel 6 und Kapitel 7 zu beschreiben.

In der Leibler-Theorie gilt in Gleichung (3.17)

$$\chi_{\text{eff}} = \chi. \quad (3.18)$$

In diesem Fall erhält man durch Einsetzen der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters  $\chi$  aus Gleichung (3.3) folgende Zusammenhänge [21, 79]

$$\frac{1}{\xi^2} \sim \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}, \quad \frac{1}{S(q^*)} \sim \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}. \quad (3.19)$$

wobei  $T_s$  die spinodale Temperatur bezeichnet. Demnach folgen  $\xi^{-2}$  und  $S^{-1}(q^*)$  der gleichen linearen Abhängigkeit von der inversen Temperatur  $1/T$ . An der Spinodale divergieren die Korrelationslänge und auch das Maximum des Strukturfaktors.

Berücksichtigt man allerdings die Fluktuationen entsprechend Gleichung (3.11) und Gleichung (3.12), treten in der Nähe des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase Abweichungen von diesem Verhalten und der linearen Abhängigkeit von  $1/T$  auf.  $\xi^{-2}$  und  $S^{-1}(q^*)$  hängen dann nichtlinear von der inversen Temperatur  $1/T$  ab.

Die nichtlinearen Abhängigkeiten des Peak-Maximums und der Korrelationslänge von der inversen Temperatur in der Nähe des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase wurden bisher in zahlreichen Experimenten herausgefunden [20, 22–26, 78, 80–84], die die Korrekturen von Fredrickson und Helfand bestätigen. In qualitativer Übereinstimmung mit Gleichung (3.6) wurde außerdem in Verbindung mit Gleichung (3.3) gefunden, dass der Temperaturbereich, in dem Fluktuationen auftreten, vom Polymerisationsgrad abhängig ist [24]. Dennoch sollte man angesichts der Näherung schwacher Entmischung keine quantitative Genauigkeit erwarten, wenn man Werte für  $\chi$  aus Experimenten bestimmt, die unter der Berücksichtigung der genannten Korrekturen ausgewertet worden sind [85]. Insbesondere sollte die Theorie von Fredrickson und Helfand nicht für Blockcopolymeren mit  $\bar{N} < 10^3$  angewendet werden, da diese außerhalb der Gültigkeitsgrenzen der Theorie liegen [86].

### 3.2.2 Kettenstreckung

Wie bereits zu Beginn von Abschnitt 3.2 erläutert, wird in der Beschreibung des Grenzfalles schwacher Entmischung angenommen, dass Blockcopolymeren als Gauß-Ketten dargestellt werden können. Daraus folgt, dass der Domänenabstand<sup>1</sup>  $d$  entsprechend Gleichung (3.10) mit  $N^{1/2}$  skaliert. Für das Skalenverhalten von  $q^*$ ,

$$q^* \sim N^{-\delta}, \quad (3.20)$$

folgt dementsprechend im Grenzfall schwacher Entmischung, dass  $\delta = 1/2$  ist.

Almdal et al. [87] fanden heraus, dass dieses Skalenverhalten nur für sehr kleine Werte von  $\chi N$  gültig ist. Mittels Streuexperimenten an symmetrischen Blockcopolymeren verschiedenen Molekulargewichts konnten sie zeigen, dass sich das Skalenverhalten in der ungeordneten Phase entsprechend Gleichung (3.20) mit größer werdendem Polymerisationsindex von  $\delta = 1/2$  zu einem Wert von  $\delta \approx 4/5$  ändert und die Ketten demnach gestreckte Konformationen annehmen. Dieses Skalenverhalten bleibt unverändert, auch während das System von der ungeordneten zur geordneten Phase übergeht. Das Skalenverhalten mit  $\delta \approx 4/5$  wurde durch theoretische [88, 89] und andere experimentelle Arbeiten [90, 91] bestätigt.<sup>2</sup>

Entgegen der Annahme einer Gauß-Statistik für Blockcopolymeren im Grenzfall schwacher Entmischung sind Ketten also im Bereich des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase gestreckt. Es ist plausibel, dass der kritische Wellenvektor  $q^*$  auch vom Wechselwirkungsparameter  $\chi$  und damit im Allgemeinen vom

<sup>1</sup>Der Begriff Domänenabstand wird synonym für die Wellenlänge der kritischen Fluktuationen in der ungeordneten Phase sowie für die Periode der Lamellen in der geordneten Phase verwendet.

<sup>2</sup>Im Grenzfall starker Entmischung gilt  $\delta = 2/3$  [92] (siehe bspw. auch [69]).

Grad der Unverträglichkeit  $\chi N$  abhängig ist, da im Sinne der Thermodynamik von Blockcopolymeren eine Änderung von  $\chi$  äquivalent zu einer  $N$ -Änderung ist.

Temperaturabhängige Messungen von  $q^*$  im Bereich der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase [20–26] zeigen, dass der kritische Wellenvektor mit fallender Temperatur abnimmt, was entsprechend Gleichung (3.3) einer Kettenstreckung mit zunehmender Unverträglichkeit  $\chi N$  entspricht. Infolgedessen findet man in Experimenten, dass die Domänenabstände  $d$  mit abnehmender Temperatur zunehmen, da sich die Ketten wegen des größeren Wertes des Wechselwirkungsparameters  $\chi(T^{-1})$  bei niedrigeren Temperaturen strecken

$$d(\chi(T_1)) > d(\chi(T_2)), \quad \text{falls } T_1 < T_2. \quad (3.21)$$

In Kapitel 6 wird anhand experimenteller Ergebnisse gezeigt, dass die Werte des Domänenabstandes in Blockcopolymeroelektrolyten eine vergleichbare Abhängigkeit von den entsprechenden Wechselwirkungen besitzen.

### 3.3 Einfluss eines elektrischen Feldes

Im folgenden Abschnitt wird der Stand der Forschung zur Beschreibung des Einflusses elektrischer Felder auf Blockcopolymere im Rahmen eines kontinuierlichen grobkörnigen Ansatzes zusammengefasst. Dabei wird angenommen, dass alle Größen durch entsprechende kontinuierliche Felder beschrieben werden können. Blockcopolymere werden durch den Unterschied in ihren relativen Permittivitäten und ihrer Tendenz zur Entmischung (oder Mischung) charakterisiert, die später in diesem Abschnitt definiert werden.

In diesem Ansatz werden molekulare Details vernachlässigt. Das bedeutet, dass Effekte wie eine feldinduzierte Ausrichtung von individuellen Polymerketten infolge anisotroper Segmentpolarisierbarkeiten [70, 71] nicht berücksichtigt werden. Dies ist natürlich nicht exakt. Dennoch können die meisten physikalischen Mechanismen erfasst werden [8].

Im ersten Teil dieses Abschnitts werden zunächst einige Grundlagen zur Elektrostatik und Thermodynamik von Dielektrika genannt. Diese Grundlagen findet man ausführlich im Landau/Lifschitz [93]. Ein aktueller Buchbeitrag von Michael Schick liefert dazu einen sehr guten Überblick [94].

Im letzten Abschnitt wird eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zum Einfluss eines elektrischen Feldes auf den Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase in symmetrischen Blockcopolymeren gegeben.

### 3.3.1 Grundlagen der Elektrostatik dielektrischer Materialien

Die zwei Gleichungen, die ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  im Fall ruhender Ladungen - also im Bereich der Elektrostatik - bestimmen, sind das Gaußsche Gesetz<sup>3</sup>

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_c(\mathbf{r})}{\epsilon_0}, \quad (3.22)$$

das immer gültig ist und

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.23)$$

was nur im Bereich der Elektrostatik gültig ist. Die Schwierigkeit in Gleichung (3.22) liegt darin, dass die lokale Ladungsverteilung<sup>4</sup>  $\rho_c(\mathbf{r})$  in dielektrischen Medien selbst vom elektrischen Feld abhängig ist, so dass die obigen Gleichungen selbstkonsistent sind. Man kann aber zumindest feststellen, dass der einzige Beitrag zum elektrischen Feld nach eventuell vorhandenen freien Ladungen von den im Medium induzierten Dipolen kommt. Das lokale Dipolmoment bezogen auf ein Einheitsvolumen sei mit  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  bezeichnet. Man kann zeigen, dass das von  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  erzeugte elektrische Feld das gleiche ist, als wäre es von einer lokalen Ladungsdichte im Volumen

$$\rho_b(\mathbf{r}) \equiv -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

erzeugt. Neben der Volumendichte  $\rho_b$  bestimmt die  $\mathbf{P}$  auch die Dichte der Ladungen auf der Oberfläche des polarisierten Dielektrikums, was wie folgt ausgedrückt werden kann

$$\sigma_b(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (3.25)$$

wobei  $\sigma_b(\mathbf{r})$  die lokale Oberflächenladungsdichte und  $\hat{\mathbf{n}}$  einen Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche bezeichnet. Diese Ladungen gelten als gebunden („bound“), weshalb ihre Dichten den Index  $b$  haben.

Man kann nun die lokale Ladungsdichte, die auf der rechten Seite in Gleichung (3.22) steht, in eine Dichte freier Ladungen  $\rho_f(\mathbf{r})$ , die man kontrolliert und die Dichte gebundener Ladungen, die man nicht kontrolliert, aufteilen:

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) + \rho_b(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) - \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}). \quad (3.26)$$

Setzt man das in Gleichung (3.22) ein, erhält man nach einer Umformung das Gaußsche Gesetz in folgender Form

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \rho_f, \quad (3.27)$$

wobei das Feld der dielektrischen Verschiebung wie folgt definiert wurde

$$\mathbf{D} \equiv \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (3.28)$$

<sup>3</sup>Es werden SI-Einheiten verwendet.

<sup>4</sup>Das  $c$  in der Ladungsdichte  $\rho_c$  ergibt sich aus der englischen Bezeichnung „charge density“.

Durch diese Definition sind die gebundenen Ladungen in der dielektrischen Verschiebung enthalten. Man erhält so den Vorteil, dass die Divergenz der dielektrischen Verschiebung allein durch die freien Ladungen gegeben ist.

An der Grenzfläche zweier verschiedener Dielektrika müssen bestimmte Randbedingungen erfüllt sein. So folgt aus Gleichung (3.23), dass die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes stetig sein muss

$$\mathbf{E}_t^{(1)} = \mathbf{E}_t^{(2)}. \quad (3.29)$$

Aus Gleichung (3.27) folgt im Fall nicht vorhandener äußerer Ladungen,  $\rho_f = 0$ , dass die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung stetig sein muss

$$D_n^{(1)} = D_n^{(2)}. \quad (3.30)$$

Allerdings ist auch an dieser Stelle keines der Felder  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{D}$  eindeutig definiert, da vom einen nur die Divergenz und vom anderen nur die Rotation bekannt ist. Für eine eindeutige Bestimmung eines Vektorfeldes benötigt man aber die Rotation *und* die Divergenz. Hier muss man eine Annahme über den Zusammenhang zwischen dem Feld und der Ladungsdichte machen, die wie bereits erwähnt Quelle des Feldes und gleichzeitig selbst vom Feld abhängig ist. Für die meisten dielektrischen Materialien (Blockcopolymere eingeschlossen) kann man dazu folgenden linearen Zusammenhang zwischen der Polarisation  $\mathbf{P}$  und dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  annehmen

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}, \quad (3.31)$$

in dem die dimensionslose Größe  $\chi_e$  die elektrische Suszeptibilität bezeichnet. Setzt man diese Gleichung in die Definitionsgleichung der dielektrischen Verschiebung, Gleichung (3.28), ein, erhält man

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} \\ &= \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

wobei  $\epsilon \equiv (1 + \chi_e)$  die relative Permittivität des Materials bezeichnet. Die Felder sind nun eindeutig definiert. Die Randbedingungen Gleichung (3.29) und Gleichung (3.30) werden zu

$$\mathbf{E}_t^{(1)} = \mathbf{E}_t^{(2)} \quad (3.33)$$

$$\epsilon^{(1)} E_n^{(1)} = \epsilon^{(2)} E_n^{(2)}. \quad (3.34)$$

Folglich springt die Normalkomponente des elektrischen Feldes entsprechend dem inversen Verhältnis der relativen Permittivitäten des Mediums.

Führt man das Potential  $\Phi$  des elektrischen Feldes gemäß  $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi(\mathbf{r})$  ein, wird die Grundgleichung der Elektrostatik, Gleichung (3.23), automatisch erfüllt. Setzt man zudem  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} = -\epsilon_0 \epsilon \nabla\Phi$  in das Gaußsche Gesetz in Gleichung (3.27) ein, erhält man letztlich mit

$$\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{r}) \nabla\Phi) = -\frac{\rho_f}{\epsilon_0} \quad (3.35)$$

die Poisson-Gleichung. Im Fall nicht vorhandener freier Ladungen erhält man die Laplace-Gleichung in folgender Form

$$\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})) = 0. \quad (3.36)$$

In beiden Gleichungen wird die relative Permittivität als ortsabhängig angenommen.

Die genaue Ortsabhängigkeit der relativen Permittivität ist im Allgemeinen nicht bekannt. Die üblichen Annahmen im Fall von Blockcopolymeren werden in Unterabschnitt 3.3.3 beschrieben.

### 3.3.2 Thermodynamik dielektrischer Materialien im elektrischen Feld

Anders als in Leitern dringt ein elektrisches Feld in dielektrische Materialien ein und hat infolgedessen einen Einfluss auf den thermodynamischen Zustand des Systems. Im Folgenden sollen diese durch eine Änderung des elektrischen Feldes hervorgerufenen Effekte auf dielektrische Materialien für den experimentell interessanten Fall eines konstanten äußeren Potentials beschrieben werden.

Betrachtet wird ein System aus  $N_i$  Molekülen der Sorte  $i$  in einem Volumen  $V$ . Nach den Hauptsätzen der Thermodynamik gilt für die Änderung der inneren Energie  $U$  folgender Zusammenhang [93]

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (3.37)$$

in dem  $S$  die Entropie,  $T$  die Temperatur,  $p$  den Druck und  $\mu_i$  das chemische Potential der  $i$ ten Komponente bezeichnet. Die innere Energie ist eine extensive Größe, so dass man aus Gleichung (3.37) nach Integration direkt den Ausdruck für die innere Energie wie folgt erhält

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i. \quad (3.38)$$

Es ist günstig, die innere Energie innerhalb des Einheitsvolumens einzuführen

$$u \equiv U/V = Ts - p + \sum_i \mu_i \rho_i, \quad (3.39)$$

in der  $s \equiv S/V$  die Entropie im Einheitsvolumen und  $\rho_i \equiv N_i/V$  die Teilchenzahldichte bezeichnet. Die Änderung dieser Freien Energiedichte,  $du$ , erhält man aus Gleichung (3.37) durch Anwenden der Produktregel

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \\ d(uV) &= Td(sV) - pdV + \sum_i \mu_i d(\rho_i V), \\ Vdu + udV &= V \left( Tds + \sum_i \mu_i d\rho_i \right) + \left( Ts - p + \sum_i \mu_i \rho_i \right) dV \end{aligned} \quad (3.40)$$



nach Koeffizientenvergleich in Gleichung (3.40) in folgender Form

$$du = Tds + \sum_i \mu_i d\rho_i. \quad (3.41)$$

Allerdings kontrolliert man die Temperatur leichter als die Entropie und führt deshalb die Freie Energiedichte  $f$  ein, in der anstelle der Entropie die Temperatur eine natürliche Variable ist. Durch die entsprechende Legendre-Transformation  $f = u - Ts$  erhält man aus Gleichung (3.41) die Änderung der Freien Energiedichte in folgender Form

$$df = -sdT + \sum_i \mu_i d\rho_i. \quad (3.42)$$

Für dielektrische Materialien in Anwesenheit eines elektrischen Feldes ergibt sich eine zusätzliche Änderung der Energie. Man kann sich vorstellen, dass das elektrische Feld, in dem sich das Dielektrikum befindet, durch Ladungen eines beliebigen äußeren Leiters erzeugt wird. Die Änderungen des elektrischen Feldes im Dielektrikum kann man dann als Änderungen betrachten, die durch Änderungen der Ladungen innerhalb des Leiters entstehen. Für diese zusätzlich am Dielektrikum verrichtete Arbeit erhält man  $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}$  (siehe bspw. [93]). Man muss diesen Beitrag in Gleichung (3.41) bzw. Gleichung (3.42) hinzuzufügen. Für die Änderung der Freien Energiedichte erhält man demnach

$$df(\mathbf{r}) = -sdT + \sum_i \mu_i d\rho_i + \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{D}. \quad (3.43)$$

Diese Beziehung beschreibt eine Situation, in der man die freien Ladungen kontrolliert, deren Änderung entsprechend Gleichung (3.27) Veränderungen in der dielektrischen Verschiebung  $d\mathbf{D}$  entsprechen. In Experimenten hingegen kontrolliert man die elektrische Spannung, deren Änderung direkt mit Änderungen des elektrischen Feldes,  $d\mathbf{E}$ , verbunden ist. Daher nimmt man nun in Gleichung (3.41) eine Legendre-Transformation bezüglich der Entropie und der dielektrischen Verschiebung entsprechend folgendem Ausdruck vor

$$\tilde{f}(\mathbf{r}) = u - Ts - \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) \quad (3.44)$$

und erhält damit für die Änderung der Freien Energiedichte

$$d\tilde{f}(\mathbf{r}) = -sdT + \sum_i \mu_i d\rho_i - \mathbf{D}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{E}. \quad (3.45)$$

Durch die Einführung von  $\tilde{f}$  hat man im Wesentlichen eine Spannungsquelle in das System einbezogen. Der letzte Term in Gleichung (3.45) beschreibt die Verringerung der Energie der Spannungsquelle durch die nötige Arbeit, um die Spannung konstant zu halten.

Zudem sei gesagt, dass das Potential ohne eine Tilde auf konstante äußere Ladungen, wohingegen das Potential mit einer Tilde auf ein konstantes äußeres Feld

(eine konstante angelegte Spannung) bezogen ist. Folglich ist  $\tilde{f}$  minimal bezüglich Änderungen, die bei konstanter Temperatur und konstantem äußeren Potential stattfinden und beschreibt somit die experimentell relevante Situation.

Im Fall linearer Dielektrika, für die Gleichung (3.32) gültig ist, erhält man für die Freie Energie im Einheitsvolumen, bezogen auf ein konstantes äußeres Potential, nach Integration von Gleichung (3.45) folgenden Ausdruck

$$\tilde{f}(\mathbf{r}) = f_0(T, \rho) - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}^2(\mathbf{r}), \quad (3.46)$$

in dem  $f_0$  auf das Dielektrikum in Abwesenheit eines elektrischen Feldes bezogen ist. Die gesamte Freie Energie erhält man durch Integration von Gleichung (3.46) über den gesamten Raum,

$$\tilde{F} - F_0 = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \int \epsilon \mathbf{E}^2(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.47)$$

### 3.3.3 Blockcopolymere im elektrischen Feld

Zur Beschreibung des elektrischen Feldes in Blockcopolymeren führt man üblicherweise zunächst eine ortsabhängige dimensionslose Größe ein, die die Abweichung der relativen Zusammensetzung einer Komponente des Blockcopolymeren von ihrem Mittelwert angibt und wie folgt ausgedrückt werden kann

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{\rho_m} - f. \quad (3.48)$$

Der Ensemble-Mittelwert von  $\phi(\mathbf{r})$  in Gleichung (3.48) sei mit  $\bar{\phi}(\mathbf{r}) = \langle \phi_A(\mathbf{r}) \rangle$  bezeichnet. In der ungeordneten Phase ist  $\bar{\phi}(\mathbf{r}) = 0$ , wohingegen  $\bar{\phi}(\mathbf{r})$  in der geordneten Phase entsprechend der lamellaren Struktur eine ortsabhängige periodische Funktion ist, so dass  $\bar{\phi}(\mathbf{r})$  als Ordnungsparameter des Systems dienen kann. Im Allgemeinen führt eine Änderung in  $\phi(\mathbf{r})$  ebenfalls zu einer Änderung der lokalen relativen Permittivität. Das elektrische Feld ist über die Laplace-Gleichung, Gleichung (3.36), mit der relativen Permittivität gekoppelt, so dass Variationen in der relativen Permittivität auch zur Veränderung des elektrischen Feldes im Blockcopolymer führen. Daher erweist es sich als nützlich, die relative Permittivität als Taylor-Reihe nach Potenzen ebendieser Veränderungen in der Zusammensetzung darzustellen [31]

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_D(\mathbf{r}) + \frac{\partial \epsilon}{\partial \bar{\phi}} \bar{\phi}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \bar{\phi}^2} \bar{\phi}(\mathbf{r})^2, \quad (3.49)$$

darin bezeichnet  $\beta \stackrel{!}{=} \partial \epsilon / \partial \bar{\phi}$  die Empfindlichkeit der relativen Permittivität gegenüber Veränderungen in der Zusammensetzung. Im Fall eines verschwindenden Ordnungsparameters,  $\bar{\phi}(\mathbf{r}) = 0$ , wird die relative Permittivität als homogen angenommen, so dass,  $\epsilon_D(\mathbf{r}) = \epsilon_D$ .

### Elektrostatische Energie in Blockcopolymeren

Im Folgenden wird angenommen, das System sei nahe am Phasenübergang, also im Grenzfall schwacher Entmischung, so dass Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen verschiedenen koexistierenden Phasen klein sind. In diesem Grenzfall kann man die Laplace-Gleichung, Gleichung (3.36), durch Störungsrechnung lösen.

Man entwickelt zunächst das elektrische Feld analog Gleichung (3.49) nach Potenzen des Ordnungsparameters und erhält

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) \bar{\phi}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) \bar{\phi}(\mathbf{r})^2 + \dots \quad (3.50)$$

Amundson et al. [31] haben die Abweichungen des elektrischen Feldes im Dielektrikum von seinem mittleren Wert in erster Ordnung nach  $\bar{\phi}$  in folgender Form bestimmt

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{q}) = -\frac{\beta}{\epsilon_D} \bar{\phi}(\mathbf{q}) (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{E}_0) \hat{\mathbf{q}}. \quad (3.51)$$

Darin bezeichnet  $\mathbf{E}(\mathbf{q})$  die Fourier-Transformierte des elektrischen Feldes,  $\bar{\phi}(\mathbf{q})$  die des Ordnungsparameters und  $\hat{\mathbf{q}}$  einen Einheitsvektor.

Der Ordnungsparameter, der hier die lamellare Phase nahe am Phasenübergang beschreibt, kann in diesem Fall durch ein sinusförmiges Profil

$$\bar{\phi}(\mathbf{r}) = 2A \cos(q^* \hat{\mathbf{n}} \mathbf{r}) \quad (3.52)$$

ausgedrückt werden, in dem  $A$  eine Amplitude und  $\hat{\mathbf{n}}$  einen Einheitsvektor in Richtung der Lamellennormale bezeichnet.

Die Freie Energie im Einheitsvolumen für ein lamellares System im Fall eines konstanten äußeren Potentials erhält man nach Einsetzen von Gleichung (3.49), Gleichung (3.51) und Gleichung (3.52) in Gleichung (3.46) in folgender Form [31]

$$\tilde{f}(\mathbf{r}) - f_0(T, \rho) = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_D \mathbf{E}_0^2 + \frac{1}{2} \epsilon_0 \left( \frac{\beta^2}{\epsilon_D} (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{E}_0)^2 - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \bar{\phi}^2} \mathbf{E}_0^2 \right) A^2. \quad (3.53)$$

Im Folgenden soll anhand von Gleichung (3.53) der Einfluss eines äußeren Feldes auf symmetrische Blockcopolymere nahe am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase diskutiert werden.

Der erste Term auf der rechten Seite in Gleichung (3.53) entspricht der elektrostatischen Energie der ungeordneten Phase, in der  $\bar{\phi}(\mathbf{r}) = 0$  und  $\epsilon(\mathbf{r}) \equiv \epsilon_D$  gelten. Dieser konstante Beitrag ist isotrop, trägt daher nicht zur Ausrichtung der Strukturen bei und wird nicht weiter betrachtet.

Der zweite Term auf der rechten Seite in Gleichung (3.53) ist anisotrop und die Ursache für die feldparallele Ausrichtung der Lamellen. Für  $\hat{\mathbf{q}} \perp \mathbf{E}_0$  ist dieser Term gleich Null, also bei einer Orientierung der Lamellennormale senkrecht zur Richtung des äußeren Feldes. Folglich sind feldparallel ausgerichtete Lamellen gegenüber allen anderen Orientierungen energetisch am günstigsten. Dieser Term hat allerdings keinen Einfluss auf die Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten

Phase, da in Feldrichtung ausgerichtete Lamellen nicht mehr zur elektrostatischen Energie beitragen.

Der dritte Term auf der rechten Seite in Gleichung (3.53) hingegen hat einen Einfluss auf die Übergangstemperatur [8, 31]. Der elektrostatische Beitrag zur Freien Energie begünstigt die Bildung von Lamellen gegenüber der ungeordneten Phase, falls  $\partial^2\epsilon/\partial\bar{\phi}^2 > 0$ . Dagegen wird die ungeordnete Phase favorisiert, falls  $\partial^2\epsilon/\partial\bar{\phi}^2 < 0$ , so dass in diesem Fall auch bereits ausgerichtete Lamellen in Anwesenheit ausreichend starker Felder in die ungeordnete Phase übergehen können. Der eben diskutierte Beitrag zur elektrostatischen Energie (dritte Term auf der rechten Seite in Gleichung (3.53)) ist isotrop und hat daher keinen Einfluss auf die Orientierung.

Durch Integration von Gleichung (3.53) erhält man die Freie Energie für ein lamellares System im Fall eines konstanten äußeren Potentials in folgender Form

$$\frac{\tilde{F} - F_0}{V} = -\frac{1}{2}\bar{\epsilon}\mathbf{E}_0^2 + \frac{1}{2}\epsilon_0\frac{\beta^2}{\epsilon_D}(\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{E}_0)^2 A^2, \quad (3.54)$$

wobei  $V$  das Volumen des Blockcopolymers bezeichnet und die mittlere Permittivität<sup>5</sup>  $\bar{\epsilon}$  durch folgenden Ausdruck gegeben ist

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_D + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\epsilon}{\partial\bar{\phi}^2}A^2. \quad (3.55)$$

Entsprechend Gleichung (3.55) beschreibt die Größe  $\partial^2\epsilon/\partial\bar{\phi}^2$  das Bestreben des Systems, die mittlere relative Permittivität durch die Mischung oder Entmischung zu vergrößern.

Es sei noch erwähnt, dass Amundson et al. angemerkt haben, dass die aus diesem Beitrag resultierende Verschiebung der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase klein sein sollte [32].

### **Einfluss des Feldes auf Fluktuationen**

Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf symmetrische Blockcopolymere wurde im vorigen Abschnitt im Rahmen einer mittleren Feldtheorie diskutiert. Darüber hinaus wurde kürzlich der Einfluss des Feldes auf die Zusammensetzungsfluktuationen in symmetrischen Blockcopolymeren berücksichtigt [72]. Einerseits zeigt sich in dieser Arbeit der Einfluss des Feldes auch in der ungeordneten Phase in einer Orientierung der Fluktuationen. Des Weiteren wurde gefunden, dass Fluktuationen in Anwesenheit des Feldes unterdrückt werden. Somit wird der Charakter des Phasenübergangs verändert und zusätzlich die Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase zu höheren Temperaturen verschoben - also die Bildung von Lamellen begünstigt. Dabei wurde der im vorigen Abschnitt diskutierte Effekt von  $\partial^2\epsilon/\partial\bar{\phi}^2$  wie auch in [32] vernachlässigt. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Rechnungen in [72] im Rahmen einer Elektrothermodynamik bei konstanten äußeren Ladungen gemacht wurden (vgl. Gleichung (3.43) und Erläuterung in Unterabschnitt 3.3.2).

<sup>5</sup> $\bar{\epsilon} \equiv \langle \epsilon \rangle$  bezeichnet den Ensemble-Mittelwert der Permittivität.

Die Ergebnisse für den experimentell relevanten Fall konstanter äußerer Felder erhält man durch Legendre-Transformation entsprechend Gleichung (3.44). Der Effekt des Feldes auf die Zusammensetzungsfluktuationen ist invariant gegenüber der Legendre-Transformation [95].

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus [72] explizit angegeben werden, da sie mit den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit verglichen werden sollen. Der Einfluss des Feldes auf Zusammensetzungsfluktuationen wurde durch eine selbstkonsistente Hartree-Näherung - in Analogie zur Theorie von Fredrickson und Helfand in Abwesenheit eines äußeren Feldes - berücksichtigt. Infolgedessen ändert sich der Strukturfaktor in der ungeordneten Phase in Anwesenheit des Feldes und kann wie folgt angegeben werden

$$S^{-1}(q, \theta) = N^{-1}F(x, f) - \chi_{\text{eff}} + \alpha (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{E}_0)^2, \quad (3.56)$$

wobei  $\theta = \angle(\hat{\mathbf{q}}, \mathbf{E}_0)$  und das renormierte  $\chi_{\text{eff}}$  in diesem Fall durch folgende Gleichung gegeben ist

$$\chi_{\text{eff}} = \chi - \frac{v}{2b^3} c^2 d \lambda N^{-2} \alpha^{-1/2} \operatorname{arsinh} \sqrt{\frac{c^2 \alpha E_0^2}{N^{-1}F(x^*, f) - 2\chi_{\text{eff}}}}. \quad (3.57)$$

Die Größe  $\alpha$  ist durch

$$\alpha = \beta^2 v \epsilon_0 / (k_B T \epsilon_D) \quad (3.58)$$

gegeben. Im Grenzfall  $E_0 \rightarrow 0$  geht Gleichung (3.57) in Gleichung (3.12) über, die von Fredrickson und Helfand [29] im Fall nicht vorhandener äußerer Felder gefunden worden ist. Aus Gleichung (3.56) erhält man, dass der Strukturfaktor in Anwesenheit eines elektrischen Feldes anisotrop ist, was durch den Term  $(\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{E}_0)^2$  zum Ausdruck kommt. Das bedeutet, dass Fluktuationen im Feld richtungsabhängig elektrostatische Energie kosten. Dabei werden vor allem Fluktuationen unterdrückt, deren Normalenvektor parallel zur Richtung des Feldes,  $\hat{\mathbf{q}} \parallel \mathbf{E}_0$ , orientiert ist. Dagegen erfahren Fluktuationen in zum Feld senkrechter Richtung keine Einschränkung. Eine solche Orientierung würde in der geordneten Phase zu Lamellen führen, deren Normale ebenfalls senkrecht orientiert ist - also zu feldparallel ausgerichteten Lamellen. Die Orientierung von Lamellen entlang des Feldes erwartet man einerseits entsprechend Gleichung (3.53) und ist andererseits ein experimentell mittlerweile etablierter Befund [30–32, 37, 39, 96, 97]. In diesem Sinne dient die richtungsabhängige Unterdrückung der Fluktuationen in der ungeordneten Phase als Vorlage für die feldinduzierte Ausrichtung der Lamellen in der geordneten Phase.

Eine Unterdrückung der Fluktuationen ändert zugleich auch die Renormierung des effektiven Wechselwirkungsparameters  $\chi_{\text{eff}}$  entsprechend Gleichung (3.57) gegenüber dem feldfreien Fall in Gleichung (3.12). Im Fall symmetrischer Blockcopolymerer führt das veränderte  $\chi_{\text{eff}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase zu folgendem Ausdruck für die Unverträglichkeit

$$(\chi N)_{\text{ODT}} = 10,495 + 41,018 \bar{N}^{-1/3} - 0,29705 \alpha \bar{N} E_0^2, \quad (3.59)$$

wobei  $\bar{N}$  durch Gleichung (3.7) und  $\alpha$  durch Gleichung (3.58) gegeben ist. Es sei darauf hingewiesen, dass Gleichung (3.59) das Ergebnis einer Entwicklung für kleine Felder ist, die im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  verlangt, dass das elektrische Feld  $E_0$  gegen Null geht. Gleichung (3.59) zeigt, dass ein elektrisches Feld  $(\chi N)_{\text{ODT}}$  im Vergleich zum feldfreien Fall entsprechend Gleichung (3.6) zu niedrigeren Werten verschiebt. Daher verschiebt sich in symmetrischen Blockcopolymeren die Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase entsprechend Gleichung (3.3) in Anwesenheit elektrischer Felder zu *höheren* Werten. Danach begünstigt ein elektrisches Feld die Entmischung verglichen mit dem feldfreien Fall.

Der Effekt eines äußeren elektrischen Feldes auf den Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase lässt sich dennoch nicht klar vorhersagen. Einerseits führt der Effekt des Feldes auf Fluktuationen gemäß Gleichung (3.59) zur Entmischung. Dagegen kann der mit  $\partial^2 \epsilon / \partial \bar{\phi}^2$  verbundene Beitrag in der elektrostatischen Energie in Gleichung (3.53) zur Mischung oder Entmischung führen. Eine Differenzierung, welcher dieser Beiträge entscheidend für die Änderung der Übergangstemperatur ist, lässt sich im Rahmen der hier vorgestellten Theorien nicht vornehmen, da dazu eine genaue Kenntnis von  $\epsilon(\mathbf{r})$  in Gleichung (3.49) nötig ist [8].

Es sei hier noch angemerkt, dass sich natürlich auch in Mischungen von niedermolekularen Flüssigkeiten ähnliche Fragestellungen ergeben. In guter Übereinstimmung mit einigen experimentellen Befunden wurde vorhergesagt, dass in polarisierbaren Systemen die kritische Entmischungstemperatur durch die Wirkung eines elektrischen Feldes nach oben, wohingegen sie in polaren Systemen nach unten verschoben wird [73].

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Übergangstemperatur in symmetrischen Blockcopolymeren zum ersten Mal experimentell in Schmelzen ermittelt. Dazu wurde auch die nach Gleichung (3.56) erwartete Anisotropie des Strukturfaktors in Anwesenheit elektrischer Felder geprüft. Die Ergebnisse dieser Experimente befinden sich in Kapitel 7.

# 4 Apparatur zur Röntgenkleinwinkelstreuung

In Abschnitt 4.1 werden der Aufbau und die Funktion der Drehanode behandelt, die als Röntgenquelle der Kleinwinkelstreuapparatur genutzt wurde.

Die Kleinwinkelapparatur selbst wird in Abschnitt 4.2 charakterisiert, wobei auch auf die Komponenten eingegangen wird, die für das Durchführen temperaturabhängiger Streumessungen gebraucht worden sind.

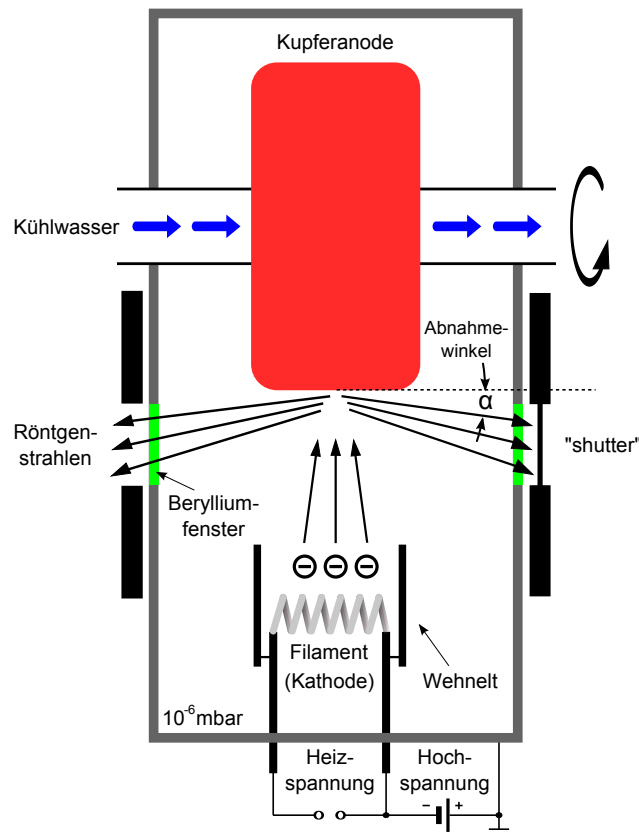
In Abschnitt 4.3 wird der Probenhalter beschrieben, der im Rahmen dieser Arbeit angefertigt wurde, um temperaturabhängige Streumessungen in Anwesenheit elektrischer Felder durchzuführen.

## 4.1 Funktionsweise der Drehanode

Eine Drehanode besteht aus einer Kathode und einer Anode, die sich im Hochvakuum befinden. Die von einem geheizten Filament (der Kathode) emittierten Elektronen werden zur Anode beschleunigt und erzeugen dort Röntgenstrahlung, die aus der für das Anodenmaterial charakteristischen Strahlung und dem kontinuierlichen Bremsstrahlspektrum besteht. Im Gegensatz zu einer konventionellen Röntgenröhre unterliegt die Anode einer Drehanode einer permanenten Rotation, um die im Brennfleck entstehende Wärme auf eine große Oberfläche zu verteilen.

Im Folgenden soll die in der vorliegenden Arbeit genutzte Drehanode (RU-H3R von Rigaku) mit Kupfer-Target anhand von Abbildung 4.1 charakterisiert werden. Im üblichen Betriebsmodus beträgt die Röhrenspannung 40 kV, wobei die Kathode mit hohem negativen Potential verbunden ist und die Anode auf Massepotential liegt. Der durch den Fluss der Elektronen entstehende Röhrenstrom zwischen Kathode und Anode wird standardmäßig auf 60 mA eingestellt, indem der Heizstrom des Filaments auf etwa 1 A geregelt wird. Das Filament befindet sich in einem Gehäuse mit Wehnelt-Öffnung, die für eine Fokussierung des Elektronenstrahls auf einen kleinen Bereich auf der Oberfläche des Kupfer-Targets auf der Anode sorgt. Zwischen dem Filament und dem Wehnelt-Gehäuse besteht zudem eine Potentialdifferenz („BIAS“) im Bereich einiger 10 V, um eine zusätzliche Fokussierung zu erreichen.

Der Brennfleck hat auf dem Target eine Größe von  $(0,2 \times 2) \text{ mm}^2$  und entspricht im Wesentlichen einer Projektion des Filamentdrahtes. Der Abnahmewinkel beträgt  $6^\circ$ , so dass der Strahlquerschnitt ungefähr  $(0,2 \times 0,2) \text{ mm}^2$  ( $\sin 6^\circ \approx 0,1$ ) misst. Die im Brennfleck erzeugte Wärme muss abtransportiert werden, um Schäden am Tar-



**Abbildung 4.1:** Schematischer Aufbau und prinzipielle Funktionsweise der Drehanode

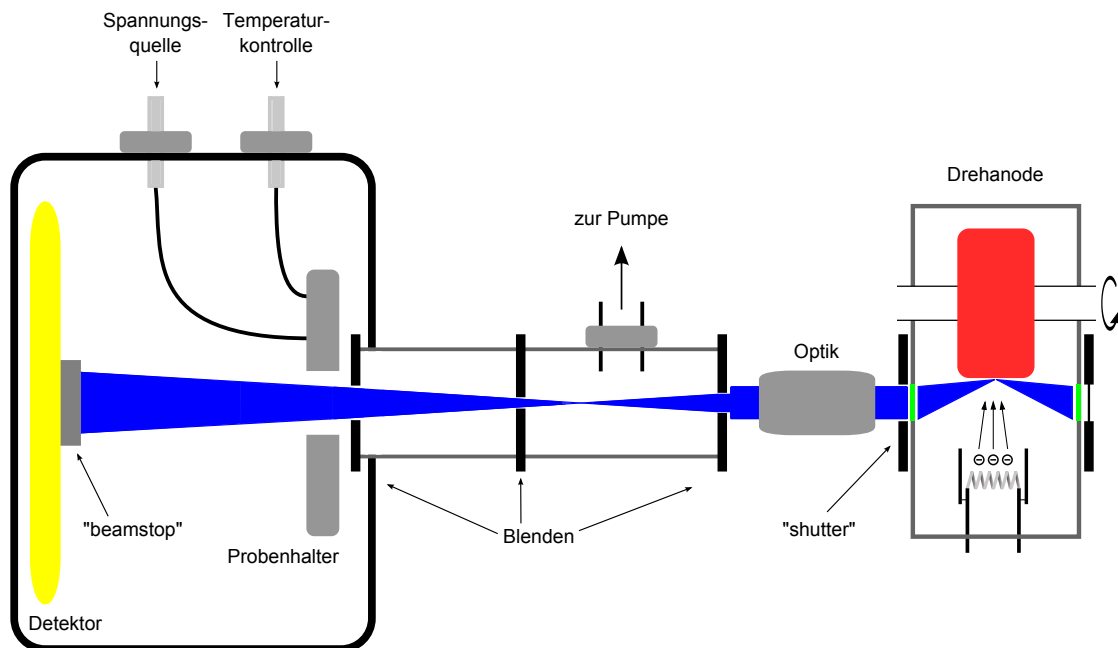
get zu vermeiden. Einerseits wird durch die permanente Rotation der Anode mit einer Frequenz von  $6000 \text{ min}^{-1}$  ständig ein neuer Bereich des Kupfer-Targets in den Fokus des Elektronenstrahls gebracht. Andererseits wird die Wärme durch Wasserkühlung abgeführt. Trotz der Rotation der Anode müssen eine stabile Position des Brennflecks auf dem Target gewährleistet und natürlich auch das Hochvakuum aufrechterhalten werden, was durch eine komplexe Magnetdichtung realisiert wird. Das Hochvakuum im Inneren der Drehanode liegt im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  mbar und wird durch den Betrieb einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe in Verbindung mit einer Turbomolekularpumpe erzeugt.

Die Drehanode besitzt zwei Berylliumfenster, durch die die Röntgenstrahlen die Quelle verlassen können. Im Laborbetrieb wurde ausschließlich eines der beiden Fenster genutzt, das über einen „shutter“ kontrollierbaren Austritt der Röntgenstrahlung aus der Drehanode ermöglicht.

## 4.2 Charakterisierung des Kleinwinkelstreuenaufbaus

Anhand von Abbildung 4.2 sollen im Folgenden die einzelnen Teile der für alle Experimente verwendeten Röntgenkleinwinkelstreuapparatur mit der Röntgenquelle be-





**Abbildung 4.2:** Schematischer Aufbau der Röntgenkleinwinkelstreuapparatur. Die Divergenz der in blau dargestellten Röntgenstrahlen ergibt sich aus der Geometrie der drei Blenden. Dabei wurde die fokussierende Wirkung der Röntgenoptik außer Acht gelassen.

ginnend beschrieben werden. Aus der Drehanode fällt bei geöffnetem „shutter“ das von der Kupferanode erzeugte Röntgenspektrum auf eine fein evakuierte Röntgenoptik von Osmic (Modell: „Confocal Max-Flux Optics“). Die Röntgenoptik besteht aus zwei zueinander senkrecht stehenden Vielschichtsystemen, die so justiert sind, dass einer ihrer Brennpunkte mit dem Brennfleck der Anode übereinstimmt. Dabei erfüllen die Dicken der Vielschichtsysteme in jedem Punkt die Bragg-Bedingung für die Wellenlänge der  $K_{\alpha}$ -Strahlung von Kupfer. Folglich monochromatisiert die Röntgenoptik das einfallende Röntgenspektrum auf eine Wellenlänge von  $1,54 \text{ \AA}$ . Die Optik befindet sich direkt zwischen dem „shutter“ und der ersten Blende. Die in Abbildung 4.2 eingezeichneten Abstände zwischen der Optik und dem „shutter“ bzw. der ersten Blende liegen im Bereich einiger mm.

Die monochromatischen Röntgenstrahlen werden durch ein System von drei Lochblenden kollimiert, wie es in Abbildung 4.2 skizziert ist. Die erste Blende besitzt einen Lochdurchmesser von  $400 \mu\text{m}$  und befindet sich in einem Abstand von circa  $69 \text{ cm}$  zur zweiten Blende, deren Lochdurchmesser  $200 \mu\text{m}$  beträgt. In einer solchen Blendengeometrie wird die Divergenz der Strahlen limitiert. Die dritte Blende befindet sich in der Probenkammer, hat einen Abstand von circa  $46 \text{ cm}$  zur zweiten Blende und einen Lochdurchmesser von  $700 \mu\text{m}$ . Sie ist damit so bemessen, dass

sie Streustrahlung von der zweiten Blende abfängt und selbst keine solche erzeugt. Die Blenden sind untereinander durch Flugrohre verbunden und können zusammen mit der Probenkammer mittels einer Scrollpumpe auf  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  mbar evakuiert werden.

Die Probenkammer bietet zwei Möglichkeiten, Proben fest zu positionieren. Es gibt einen Arm, der zu den Röntgenstrahlen vertikal bewegt werden kann. Für temperaturabhängige Messungen der Blockcopolymerelektrolyte wurde dort ein Heiztisch der Firma Linkam angebracht, dessen Pt100 Temperatursensor vakuumtauglich mit dem Heizblock des Tisches verbunden ist. Weiterhin können Proben in der Kammer auf ein Goniometer der Firma Kohzu geschraubt werden, das u.a. eine Rotation der Probe erlaubt, die den Einfallswinkel der Röntgenstrahlen relativ zur Substratnormalen ändert. Das Goniometer (in der schematischen Darstellung in Abbildung 4.2 der Übersichtlichkeit wegen nicht enthalten) wurde für die Messungen unter Verwendung des Probenhalters für temperaturabhängige Streumessungen im elektrischen Feld genutzt.

Außerdem enthält die Probenkammer mehrere Flansche mit vakuumdichten Durchführungen zur Temperaturkontrolle der Probenhalter und zur Hochspannungsdurchführung im Fall des Probenhalters für Streumessungen im elektrischen Feld. Für die einzelnen Durchführungen wurden Steckverbinder der Firma Lemo benutzt.

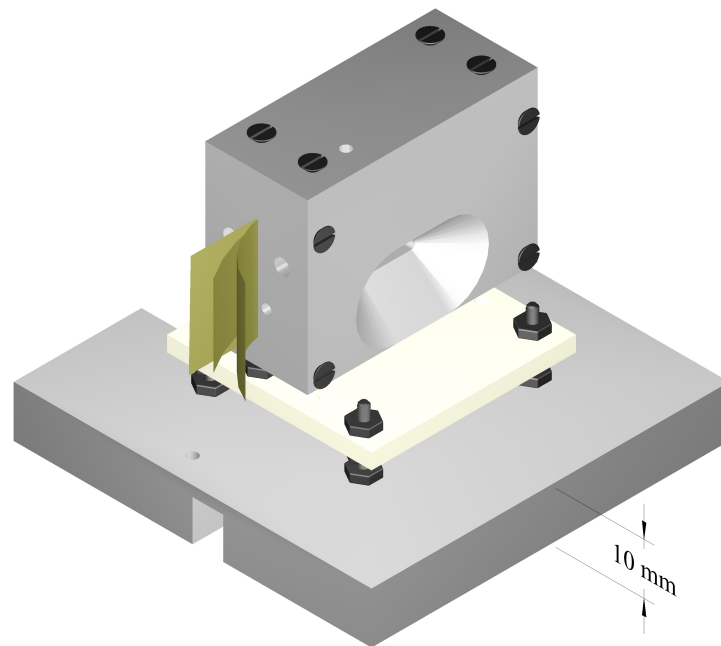
So wurde der Linkam-Heiztisch über diese Durchführungen mit einem TMS 94 Temperaturregler von Linkam und der dazugehörigen automatischen Kühlpumpe LNP 94/2 von Linkam verbunden und gesteuert. Die Temperatur des Linkam-Heiztisches konnte in diesem Aufbau durch aktive Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit einer Genauigkeit von  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt und stabil kontrolliert werden.

Die Temperatur des Probenhalters für die Streumessungen im elektrischen Feld wurde mit Hilfe eines Temperaturreglers des Typs 2604 von Eurotherm kontrolliert. Der Eurotherm regelt die Temperatur über einen PID-Regelalgorithmus. Zusätzlich werden durch eine Selbstoptimierung die optimalen PID-Werte automatisch berechnet. Als Temperatursensor wurde ein Pt100 verwendet, der unter Nutzung von Wärmeleitpaste in die vorgesehene Bohrung des Probenhalters für die Streumessungen im elektrischen Feld geschoben wurde. Der Eurotherm-Regler besitzt bei Raumtemperatur laut Hersteller eine Kalibriergenauigkeit von  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  und kann daher in der Messunsicherheit der Probentemperatur gegenüber der Regelstrecke vernachlässigt werden. Des Weiteren befinden sich zwei in Reihe geschaltete Heizkartuschen im Probenhalter, deren Gesamtleistung bei Versorgung mit Netzspannung  $100\text{ W}$  beträgt. Die Heizleistung wird im Eurotherm über eine Phasenanschnittsteuerung durch einen Triac geregelt. Dies erlaubt eine kontinuierliche Regelung der mittleren Heizleistung der Heizkartuschen im Probenhalter, da der Triac den Zeitpunkt stufenlos steuert, ab dem der Netzwechselstrom in jeder Halbwelle zu den Heizkartuschen geleitet wird.

Die gestreute Intensität wurde mit einem Hi-Star Flächendetektor von Bruker aufgenommen. Der Detektor ist ein mit einem speziellen Xenon-Gemisch<sup>1</sup> gefüllter

---

<sup>1</sup>Bruker macht keine genaueren Angaben zum verwendeten Gasgemisch.



**Abbildung 4.3:** Gerenderte 3D-Ansicht des für die temperaturabhängigen in-situ Streumessungen im elektrischen Feld gebauten Probenhalters. In Gelb sind zusätzlich die aluminisierten Kaptonfolien dargestellt, die zur Präparation der Proben für die Messungen im elektrischen Feld verwendet wurden. Die Präparation ist genau in Unterabschnitt 5.1.2 beschrieben.

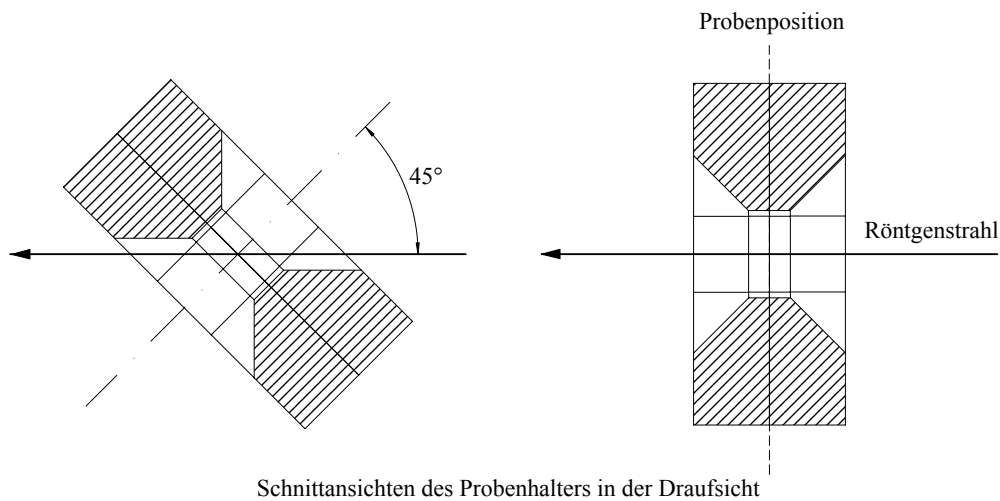
Proportionalzähler mit Anodendrahtgittern zur Detektion der gestreuten Strahlung mit genauer zweidimensionaler Ortsauflösung und Speicherung der Daten in Bildern mit 1024x1024 Pixeln. Der Abstand des Detektors zum vertikalen Arm der Probenhalterung beträgt ungefähr 157 cm und zum Goniometer etwa 145 cm. Der damit jeweils verbundene zugängliche Bereich der Streuvektoren  $|\mathbf{q}|$  unterscheidet sich für die beiden möglichen Probenpositionen nur unwesentlich und beträgt ungefähr 0,01 bis  $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ .

Die Streumessungen an verschiedenen Probenpositionen wurden jeweils mit den entsprechenden Messungen von Silberbehenat kalibriert. Die Positionen der Bragg-Reflexe von Silberbehenat sind bekannt und im Kleinwinkelbereich ist zumindest der (001)-Reflex zugänglich [98].

Unmittelbar vor dem Detektor befindet sich zu dessen Schutz ein Primärstrahlfänger. Dieser so genannte „beamstop“ ist aus 6 mm dickem Aluminium, hat einen Durchmesser von 4 mm und kann vom Nutzer manuell justiert werden.

### 4.3 Probenhalter für temperaturabhängige Streumessungen im elektrischen Feld

In Abbildung 4.3 ist der Probenhalter dargestellt, der für die Streumessungen im elektrischen Feld konstruiert wurde. Er besteht aus einer Grundplatte aus Alumin-



**Abbildung 4.4:** Strahlverlauf durch den Probenhalter. Der Probenhalter ist im Querschnitt gezeigt, wobei der gedachte Schnitt durch die Öffnung des Probenhalters erfolgt ist.

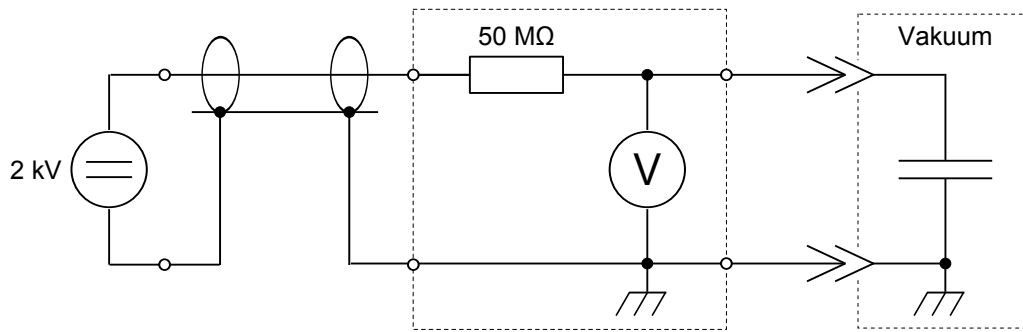
um, einem Wärmewiderstand aus Macor und einem dreiteiligen Ofen aus Aluminium. Die Konstruktionspläne aller einzelnen Bauteile des Probenhalters finden sich sämtlich im Anhang A der vorliegenden Arbeit. Die Teile des Probenhalters sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die Grundplatte ist so bemessen, dass sie vom Goniometer, das sich in der Vakuumkammer des Kleinwinkelstreuexperimentes befindet, aufgenommen und mit ihm verschraubt werden kann. Mittels vier Gewindestiften und je drei Muttern ist die Grundplatte des Probenhalters mit einer Platte aus Macor verbunden, die als Wärmewiderstand zwischen der Grundplatte und den beheizten Teilen dient. In der Macorplatte dienen zwei Schrauben mit jeweils zwei Muttern als Füße für den Ofen des Probenhalters.

Der Ofen besteht aus zwei Heizblöcken und einer Wärmebrücke, die alle miteinander verschraubt werden können. Beide Heizblöcke wurden auf ihrer Vorderseite kegelförmig mit einem Öffnungswinkel von 45° auf einer Länge von 1 cm ausgefräst, so dass Röntgenstrahlen die miteinander verschraubten Heizplatten in einem Winkelbereich von 0 bis 45° passieren können, was in Abbildung 4.4 gezeigt ist. Schließen die Probennormale und der Röntgenstrahl einen Winkel von 45° ein, kann man die Orientierung lamellarer Strukturen untersuchen, was bereits in Unterabschnitt 2.1.2 erläutert wurde. Die Ergebnisse solcher Experimente der durch ein äußeres Feld erzeugten Orientierung lamellarer Strukturen werden in Abschnitt 7.2 diskutiert.

Außerdem enthalten beide Heizblöcke entsprechend bemessene Bohrungen, so dass Heizpatronen und ein Pt100 in die Blöcke eingeführt werden können. Sowohl auf den Pt100 als auch auf beide Heizpatronen ((6,5 × 40) mm<sup>2</sup>, je 50 W bei 220 V) wurde Wärmeleitpaste<sup>2</sup> gebracht, bevor sie eingesetzt wurden, um auch in der Vakuumkammer des Kleinwinkelstreuexperimentes guten Wärmekontakt zum Probenhal-

<sup>2</sup>Graphithaltige Wärmeleitpaste von Fischer Elektronik mit einer Wärmeleitfähigkeit von 10,5 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>



**Abbildung 4.5:** Die Hochspannung eines 2 kV-Netzteils ist über einen in Serie geschalteten 50 M $\Omega$ -Widerstand mit einem Kondensator verbunden, der die Elektroden des Probenaufbaus symbolisiert. Die Verbindung zum Kondensator, der sich in der Vakuumkammer der Röntgenanlage befindet, wurde durch vakuumdichte Steckverbinder realisiert. Widerstand und Netzteil sind über ein Koaxialkabel miteinander verbunden.

ter zu realisieren. Zwischen die Heizblöcke soll die dünne Polymerprobe so gebracht werden, wie es in Abbildung 4.3 gezeigt ist.

An die Probe wurde eine Hochspannung angelegt, um so das Verhalten der Probe in Anwesenheit eines elektrischen Feldes mittels temperaturabhängiger Röntgenstremessungen untersuchen zu können. Der grundlegende Aufbau dazu ist als Schaltskizze in Abbildung 4.5 dargestellt. Für die Spannungsversorgung wurde ein 2 kV/10 mA-Netzteil genutzt. Aus Sicherheitsgründen wurden die hohen Spannungen über einen 50 M $\Omega$ -Vorwiderstand an die Probe angelegt, durch den der fließende Strom begrenzt wurde. Die Probe ist in der Schaltskizze als idealer Kondensator dargestellt, der neben der Verbindung zur Hochspannung auch mit dem Gehäuse der Vakuumkammer verbunden ist. Die Spannung über dem Kondensator konnte ständig über ein Voltmeter mit integrierter LED-Anzeige kontrolliert werden. Alle Verbindungsleitungen und ebenfalls die vakuumdichten LEMO-Steckverbinder zur Spannungsdurchführung in die Vakuumkammer sind durch entsprechende Isolierungen speziell für die Anwendung von Hochspannungen ausgelegt. Die detaillierte Beschreibung der Präparation und des Aufbaus der Polymerproben für die Messungen im elektrischen Feld mittels des in diesem Abschnitt beschriebenen Probenhalters befindet sich in Unterabschnitt 5.1.2.

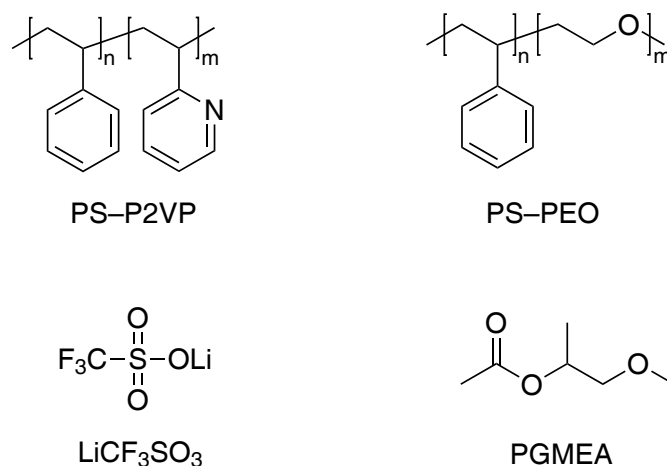


# 5 Präparation und kalorimetrische Charakterisierung der Proben

In diesem Kapitel werden zunächst die für die Röntgenkleinwinkelstreuemessungen verwendeten Blockcopolymeren charakterisiert. Des Weiteren werden die Präparation der Blockcopolymerenlektrolyte sowie die Präparation der Blockcopolymeren für die Röntgenkleinwinkelstreuemessungen im elektrischen Feld beschrieben. Das thermische Verhalten aller verwendeten Proben wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels anhand kalorimetrischer Daten betrachtet.

## 5.1 Proben für Röntgenkleinwinkelstreuemessungen

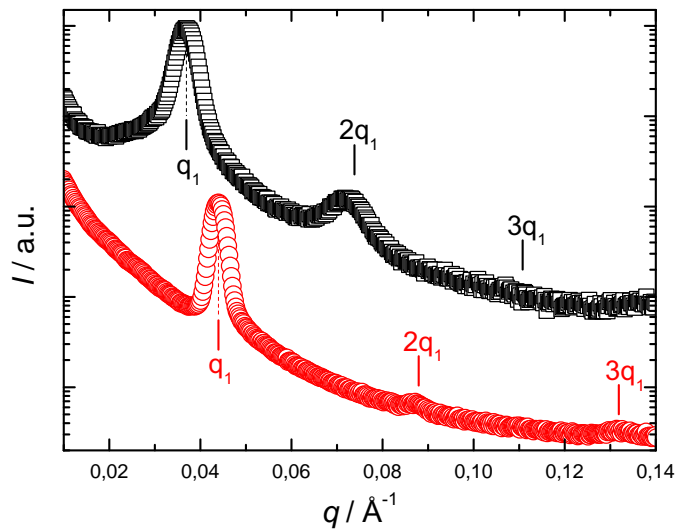
Für die Röntgenkleinwinkelstreuemessungen wurden symmetrische Polystyrol-Poly-2-vinylpyridin (PS-P2VP) Blockcopolymeren und symmetrische Polystyrol-Polyethylenoxid (PS-PEO) Blockcopolymeren von Polymer Source verwendet. Die molekularen Charakteristika von PS-P2VP und PS-PEO sind in Tabelle 5.1 und ihre Strukturformeln in Abbildung 5.1 gezeigt. Für beide Blockcopolymeren wurden jeweils relativ kleine Molekulargewichte gewählt, damit die Übergangstemperaturen von der ungeordneten zur geordneten Phase,  $T_{ODT}$ , in einem experimentell zugänglichen



**Abbildung 5.1:** Strukturformeln der verwendeten Blockcopolymeren PS-P2VP und PS-PEO, des Salzes  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  zur Herstellung der Blockcopolymerenlektrolyte sowie ihres gemeinsamen Lösungsmittels PGMEA.

Polymer	$M_n/\text{g mol}^{-1}$	$f_{\text{PS}}$	PDI	Struktur	$d/\text{nm}$
PS-PEO	17500	0,54	1,07	lamellar	17,0
PS-P2VP	16500	0,50	1,09	lamellar	14,3

**Tabelle 5.1:** Charakteristika der Block-Copolymere, die für die Röntgenkleinwinkelstreuungen benutzt wurden. Die Werte des Zahlenmittels des Molekulargewichts  $M_n$ , der Zusammensetzung  $f_{\text{PS}}$  und des Polydispersitätsindex PDI sind Herstellerangaben. Die lamellare Struktur und die Werte für die Lamellendicke  $d$  sind Abbildung 5.2 entnommen.



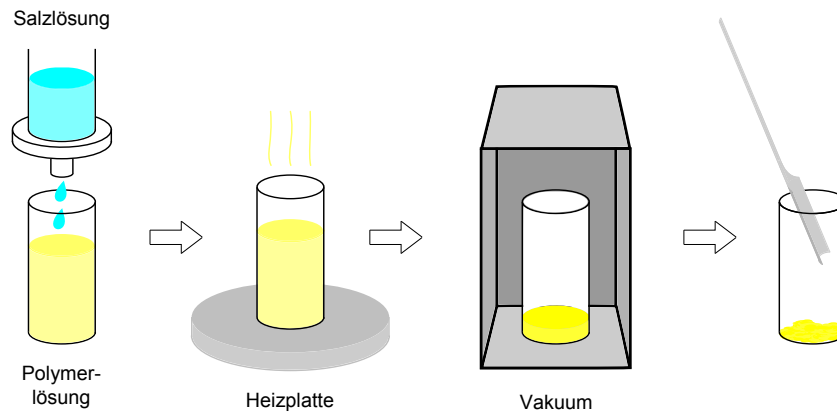
**Abbildung 5.2:** Streukurven für PS-P2VP (rote Kreise) und PS-PEO (schwarze Quadrate) jeweils bei Raumtemperatur. Beide Proben befanden sich vor der Messung bei etwa  $150\text{ °C}$  für 2 d in einem Vakuumtrockenschrank. Die Streukurven zeigen Peaks höherer Ordnung, die sehr gut mit dem doppelten bzw. dreifachen Wert des Peaks 1. Ordnung,  $q_1$ , übereinstimmen (angezeigt durch vertikale Balken), was auf eine lamellare Struktur schließen lässt [101].

Temperaturbereich liegen. In [99] wurde für PS-P2VP<sup>1</sup> mit  $M_n = 16\,500\text{ g mol}^{-1}$  und  $f_{\text{PS}} = 0,50$  eine Übergangstemperatur von  $T_{\text{ODT}} = 180\text{ °C}$  gefunden. In [84] wurde für PS-PEO mit  $M_n = 17\,900\text{ g mol}^{-1}$  und  $f_{\text{PS}} = 0,514$  eine Übergangstemperatur von  $T_{\text{ODT}} = 160\text{ °C}$  angegeben.

Sowohl für PS-P2VP als auch für PS-PEO wurden Effekte der Polydispersität auf die Struktur oder den Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase, die in einem aktuellen Review zusammengefasst wurden [100], vernachlässigt. Für beide Blockcopolymeren ergab sich entsprechend den annähernd symmetrischen Blöcken in der geordneten Phase eine lamellare Struktur, was die in Abbildung 5.2 gezeigten Streukurven belegen. Die Blockcopolymeren wurden durch Zu-

<sup>1</sup>wurde unter Verwendung von teildeutertem PS synthetisiert





**Abbildung 5.3:** Wesentlich Schritte zur Präparation der Blockcopolymeren

geben von Lithiumtriflat<sup>2</sup> ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) zu PS-P2VP bzw. PS-PEO präpariert. Als gemeinsames Lösungsmittel für das Salz und die Blockcopolymeren wurde Propylenglykolmonomethyletheracetat<sup>3</sup> (PGMEA) verwendet. Die Strukturformeln von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  und PGMEA sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

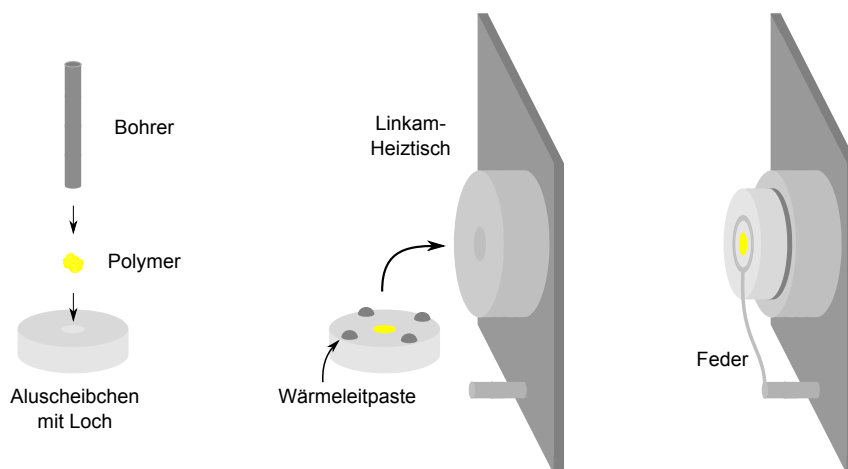
Für die Röntgenkleinwinkelstreuungen in Anwesenheit elektrischer Felder wurde PS-P2VP verwendet.

### 5.1.1 Präparation der Blockcopolymeren

Zur Präparation der Blockcopolymeren wurden Blockcopolymerlösungen in PGMEA mit gewünschten Mengen einer Lithiumtriflatlösung ebenfalls in PGMEA gemischt. Anschließend wurde das gemeinsame Lösungsmittel PGMEA verdunstet. Die Präparation der Blockcopolymeren wird im Folgenden schrittweise beschrieben. Noch vor diesen Schritten wurden eine Salzlösung und mehrere Polymerlösungen angesetzt. Für die Salzlösung wurde Lithiumtriflat vor der Verwendung getrocknet, wie bereits in [102] beschrieben. Dazu wurde es in einem Glasfläschchen bekannter Masse für 24 h bei einer Temperatur von 170 °C im Vakuumtrockenschrank gelagert. Der Trockenschrank wurde vor dem Öffnen mit trockenem Stickstoff geflutet und das Fläschchen mit einem Deckel bekannter Masse sofort verschlossen. Anschließend wurde das Glasfläschchen samt Salz gewogen und so die Masse des Salzes bestimmt. Zu der bestimmten Masse  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  wurde dann eine abgewogene Menge des Lösungsmittels PGMEA durch einen 0,2 µm Spritzenfilter hinzugegeben, um Salzlösungen definierter Salzkonzentration zu erhalten.

<sup>2</sup> $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  wird gelegentlich auch als Lithiumtrifluormethansulfonat bezeichnet

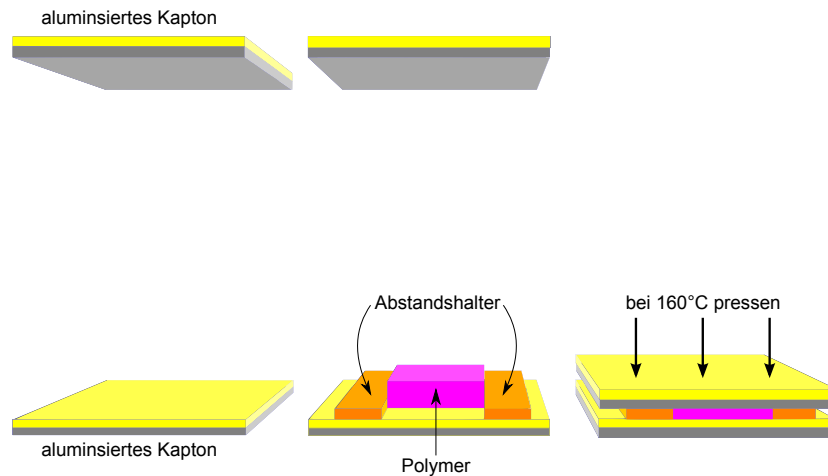
<sup>3</sup>PGMEA wird häufig auch als 1-Methoxy-2-propyl-acetat bezeichnet



**Abbildung 5.4:** Probenaufbau der PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymerelektrolyte für Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen mit dem Linkam-Heiztisch

Die unbehandelten Blockcopolymeren wurden in bestimmter Masse ebenfalls in PGMEA gelöst. Dabei wurde durch einen 0,2 µm Spritzenfilter PGMEA von nicht mehr als etwa 0,5 g zugegeben, um das spätere Verdunsten des Lösungsmittels nicht unnötig zu verlängern. Nach wenigen Minuten auf einem Heiztisch bei einer Temperatur von etwa 70 °C waren die Blockcopolymeren gelöst und die Lösungen wurden klar. Zu den so erhaltenen Polymerlösungen wurde so viel der Salzlösung gegeben, dass das gewünschte Verhältnis von Salz und Polymer erhalten wurde, was in Abbildung 5.3 zusammen mit den nächsten Schritten zur Herstellung der Blockcopolymerelektrolyte skizziert ist. Diese Lösungen wurden dann bei etwa 70 °C so lange auf dem Heiztisch belassen, bis das PGMEA größtenteils verdunstet war, was typischerweise etwa drei Tage dauerte. Darauf wurden dem eingetrockneten Salz-Polymer-Gemisch zunächst während 4 h bei 100 °C und dann über mindestens 24 h bei 200 °C im Fall von PS-P2VP und 140 °C im Fall von PS-PEO im Vakuumtrockenschrank restliches PGMEA und Wasser entzogen.

Die PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymerelektrolyte wurden für die temperaturabhängigen Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen so auf den Probenhalter gebracht wie es in der schematischen Darstellung in Abbildung 5.4 gezeigt ist. Dazu wurden die Proben zunächst mittels Skalpell zerkleinert und dann in das 1 mm Loch eines 2 mm dicken Aluscheibchens gestopft. Die Probendicke der PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymerelektrolyte betrug folglich etwa 1 bis 2 mm. Das Aluscheibchen wurde am Rand mit etwas Wärmeleitpaste bedeckt und so mit der Feder auf dem Heiztisch der Linkam gebracht. Als Substrat für die PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymerelektrolyte diente 12,5 µm Alufolie, die für die Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen



**Abbildung 5.5:** Schema der Probenpräparation für Messungen im elektrischen Feld

sungen mittels Wärmeleitpaste<sup>4</sup> direkt auf den Linkam Heiztisch gebracht und mit der dazugehörigen Feder befestigt wurde. Typische Probendicken lagen im Bereich einiger 10  $\mu\text{m}$ .

Die Salzkonzentration in den Copolymeren wird in der vorliegenden Arbeit durch das molare Verhältnis der Lithium-Ionen zu den Ethylenoxid- bzw. Vinylpyridin-Monomeren abgegeben. Unter der Annahme, dass sich  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  nicht in PS löst, lagen die Salzkonzentrationen in PS-P2VP- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in einem Bereich von:

$$[\text{LiCF}_3\text{SO}_3] : [\text{2VP}] = 1,32 \% \text{ bis } 5,83 \%$$

und in PS-PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in einem Bereich von:

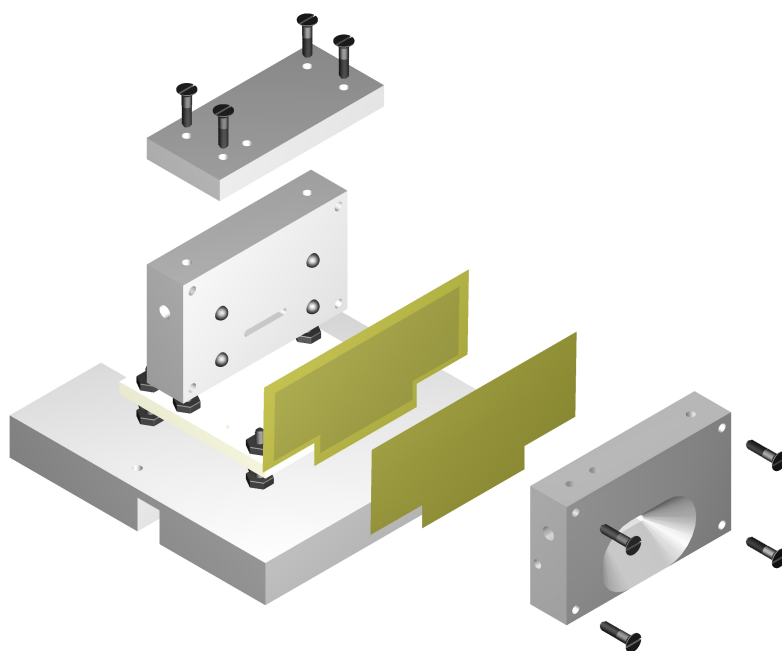
$$[\text{LiCF}_3\text{SO}_3] : [\text{EO}] = 0,23 \% \text{ bis } 1,31 \%$$

### 5.1.2 Präparation für Messungen im elektrischen Feld

Zur Röntgenkleinwinkelstreuungsuntersuchung der Blockcopolymeren unter Anwendung elektrischer Felder wurden aluminisierte Kaptonfolien als Substrat für die Polymerfilme benutzt. Dies geschah hauptsächlich, da eine Anordnung der Proben im Sandwich zweier aluminisierter Kaptonfolien die Anwendung eines konstanten elektrischen Feldes in relativ einfacher Art erlaubt [35, 36]. Die verwendete Kaptonfolie war 25  $\mu\text{m}$  dick und einseitig mit etwa 40 nm Aluminium beschichtet (Herstellerangaben)<sup>5</sup>. Basierend auf der schematischen Darstellung in Abbildung 5.5 werden im Folgenden die einzelnen Schritte zur Präparation der PS-P2VP-Filme für die Messungen im Feld beschrieben.

<sup>4</sup>Graphithaltige Wärmeleitpaste von Fischer Elektronik mit einer Wärmeleitfähigkeit von  $10,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

<sup>5</sup>Tricon Veredelungs GmbH



**Abbildung 5.6:** Probenaufbau in einer Explosionsskizze. Neben dem Sandwich der zwei zusammengepressten aluminisierten Kaptonfolien, in dem die obere und zugleich kleinere Elektrode etwas dunkler dargestellt ist, befindet sich weiter rechts eine weitere Kaptonfolie, die der elektrischen Isolierung zwischen Hochspannung und Masse diente.

Um bei dem späteren Anlegen einer elektrischen Spannung Kurzschlüsse zu vermeiden, wurden zwei entsprechend passgerecht für den Probenhalter zurechtgeschnittene aluminisierte Kaptonfolien so angeordnet, dass eine der Aluminiumelektroden in direktem und die andere kaptonseitig in Kontakt mit dem Polymer ist.

Dann wurde unverarbeitetes PS-P2VP einer Masse von nicht mehr als 10 mg zwischen den aluminisierten Kaptonfolien in einer heißen Presse bei 160 °C und 3 bar für nicht mehr als 3 min gepresst. Dabei dienten mehrere zurechtgeschnittene Kaptonstückchen einer Dicke von 25 µm als Abstandshalter.

Der gesamte Aufbau wurde im Vakuumtrockenschrank bei 200 °C für 60 h gelagert, um eventuell vorhandenes Wasser aus dem Polymerfilm zu entfernen. Dabei wurde das Sandwich für besseren Wärmekontakt zur Heizplatte des Vakuumtrockenschanks durch ein Deckglas und zwei Macorstäbe mit insgesamt etwa 100 g beschwert.

Die Anordnung der getrockneten Probe im Sandwich der aluminisierten Kaptonfolien wurde dann so zwischen die Heizblöcke des Probenhalters für die Messungen im elektrischen Feld gebracht, wie es in Abbildung 5.6 gezeigt ist. Man beachte, dass in Abbildung 5.5 die aluminisierten Kaptonfolien der Einfachheit halber gleich groß dargestellt wurden, obwohl die obere Elektrode tatsächlich etwas kleiner war. In Abbildung 5.6 sind dagegen die genaue Form der für den Probenhalter passgerecht zugeschnittenen aluminisierten Kaptonfolien und ihre maßstabsgetreue Größe dargestellt.

Auf einen Heizblock des Probenhalters (vgl. Abbildung 5.6) wurde vor dem Einsetzen der Probe etwas Wärmeleitpaste aufgetragen, um guten thermischen und elektrischen Kontakt zwischen dem Heizblock und der Masseseite der Probe zu realisieren. Zusätzlich wurde eine einfache Kaptonfolie auf der Hochspannungsseite des Aufbaus zwischen die Probe und den Heizblock gebracht. Diese Folie war nötig, um die später angelegte Hochspannung gegen den Probenhalter elektrisch zu isolieren. Zudem wurde diese Folie so gelocht, dass der Röntgenstrahl an der Probenposition keine zusätzliche Absorption erfährt.

Der zusammengeschraubte Probenhalter mit der getrockneten Probe im Sandwich der aluminisierten Kaptonfolien wurde dann auf das Goniometer in der Probenkammer der Röntgenkleinwinkelapparatur geschraubt. Die Heizkartuschen und der Pt100-Temperatursensor konnten während eines Probenwechsels im Probenhalter belassen werden, da deren Kabel innerhalb der Kammer einfach an die entsprechenden Durchführungen gesteckt werden können.

Der elektrische Aufbau wurde entsprechend der Schaltskizze in Abbildung 4.5 vorgenommen. Dazu wurde in der Probenkammer die kleinere aluminisierte Kaptonfolie (in Abbildung 5.6 im Kapton-Sandwich etwas dunkler als die darunter liegende Folie dargestellt), deren Aluminiumseite in Kontakt mit der Probe ist, mittels einer Klemme an die Hochspannung angeschlossen. Die andere (größere) aluminisierte Kaptonfolie des Proben-Sandwichs, deren Kaptonseite in Kontakt zur Probe ist, wurde an das Gehäuse der Probenkammer, das als Masse diente, angeschlossen. Bevor die Kammer evakuiert wurde, wurden zunächst alle Kontakte überprüft, eine kleine Spannung angelegt und mit dem gemessenen Spannungsabfall zwischen den aluminisierten Kaptonfolien verglichen. Diese Kontrolle wurden nach den Streuexperimenten wiederholt.

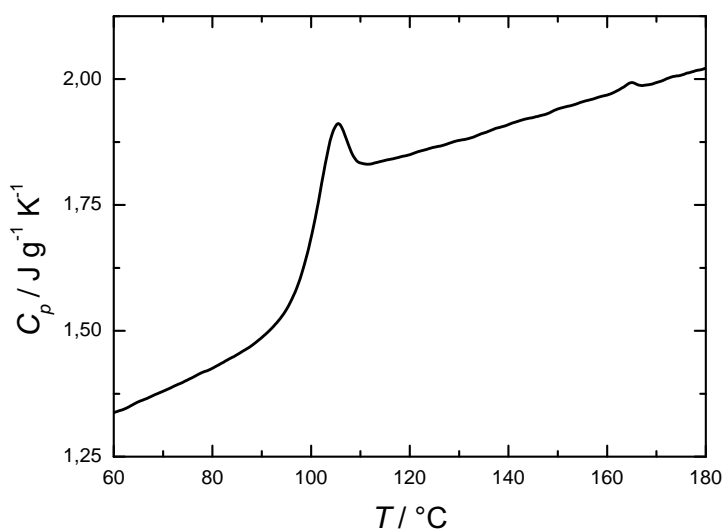
In den in Kapitel 7 gezeigten Experimenten wurden die Felder durch Anlegen von Spannungen  $U = 2\text{ kV}$  erzeugt. Das resultierende elektrische Feld  $E_p$  im Polymer wurde ausgehend von Gleichung (3.34) entsprechend folgender Gleichung bestimmt

$$E_p = \frac{U}{d_k \epsilon_p / \epsilon_k + d_p}, \quad (5.1)$$

wobei  $d_k$  und  $d_p$  die Dicken von Kapton und Polymer und  $\epsilon_k \approx 3,4$  [103] und  $\epsilon_p \approx 5$  die entsprechen relativen Permittivitäten bezeichnen. Für die relative Permittivität des Polymers wurde der Mittelwert aus den relativen Permittivitäten der Homopolymere  $\epsilon_{\text{PS}} = 2,5$  [104] und  $\epsilon_{\text{P2VP}} = 7,5$  [105] eingesetzt. Die Probendicke wurde immer nach den Messungen im Feld mit dem Messtaster bestimmt. Dazu wurde die obere Elektrode vorher abgezogen, so dass sich die Filmdicke aus dem gemessenen Wert abzüglich der ebenfalls gemessenen Dicke der unteren Kaptonfolie ergab.

## 5.2 Kalorimetrische Charakterisierung der Proben

Die kalorimetrischen Messungen der Blockcopolymere sowie der Blockcopolymer-elektrolyte wurden mittels eines Pyris Diamond Kalorimeters von Perkin Elmer



**Abbildung 5.7:** Spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von PS-P2VP. Zweites Heizen von 50 °C auf 180 °C bei Raten von 20 K min<sup>-1</sup>. Bei etwa 100 °C zeigt sich eine Glasstufe. Der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase zeigte sich als kleiner Peak zwischen 160 °C und 170 °C.

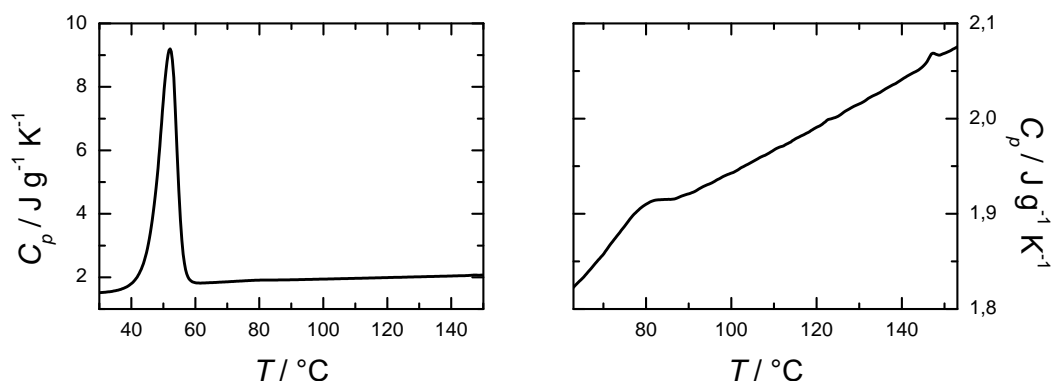
durchgeführt. Sämtliche angegebenen Werte der Übergangstemperaturen beziehen sich auf das zweite Heizen der Proben bei 20 K min<sup>-1</sup>. Im ersten Abschnitt werden die Blockcopolymeren und im zweiten die Blockcopolymerelektrolyte charakterisiert. Im zweiten Abschnitt sind zu Vergleichszwecken zudem Messungen von PEG/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Polyethylenglykol-Homopolymerelektrolyten (6200 g mol<sup>-1</sup>) dargestellt. Die kalorimetrischen Messungen von PEG/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und von PS-PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> wurden von Yu Qiang in einer Projektarbeit durchgeführt.

### 5.2.1 Kalorimetrie an reinen Blockcopolymeren

In Abbildung 5.7 ist die spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von PS-P2VP für das zweite Heizen bei 20 K min<sup>-1</sup> dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Glasübergänge von PS und P2VP zu einer einzelnen Stufe in  $C_p$  bei etwa 100 °C überlagern. Zusätzlich zeigt sich der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase als ein kleinerer Peak zwischen 160 °C und 170 °C.

In Abbildung 5.8 ist die spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von PS-PEO im zweiten Heizen bei einer Rate von 20 K min<sup>-1</sup> gezeigt. Man erkennt das Schmelzen der teilkristallinen PEO-Blöcke deutlich an dem Peak bei etwa 50 °C. In der vergrößerten Darstellung finden sich zudem der Glasübergang von PS als breite Stufe im Bereich von 60 bis 80 °C, sowie der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase als kleiner Peak knapp unterhalb von 150 °C.

Für die drei gemessenen Übergangstemperaturen gilt demnach die folgende Re-



**Abbildung 5.8:** Spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von PS-PEO. Zweites Heizen von  $-30^\circ\text{C}$  auf  $160^\circ\text{C}$  bei Raten von  $20 \text{ K min}^{-1}$ . Links: Schmelzpeak von PEO bei etwa  $50^\circ\text{C}$ . Rechts: Der Glasübergang von PS zeigt sich als breite Stufe im Bereich von  $60$  bis  $80^\circ\text{C}$ . Der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase zeigt sich als kleiner Peak knapp unterhalb von  $150^\circ\text{C}$ .

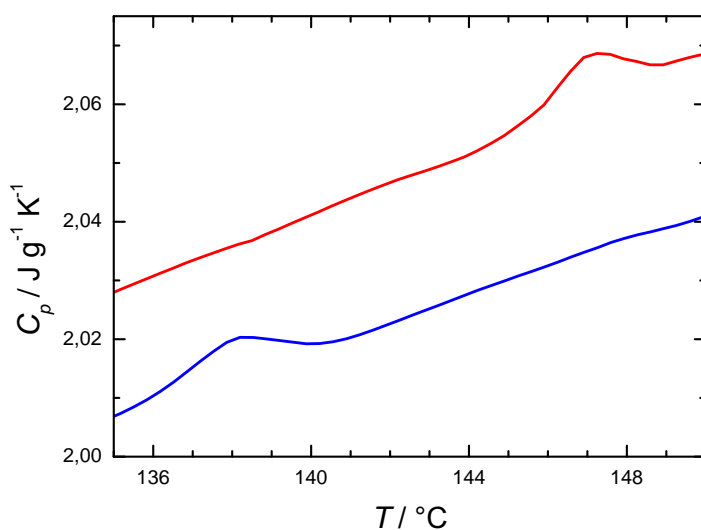
lation:

$$T_m^{\text{PEO}} < T_g^{\text{PS}} < T_{\text{ODT}} \quad (5.2)$$

wobei  $T_m^{\text{PEO}}$  die Schmelztemperatur von PEO bezeichnet,  $T_g^{\text{PS}}$  die Glasübergangstemperatur von PS und  $T_{\text{ODT}}$  die Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase. Folglich wird die Kristallisation von PEO in der glasigen lamellaren Struktur der PS-PEO Blockcopolymeren eingeschränkt.

Die eingeschränkte Kristallisation von PEO in PS-PEO Blockcopolymeren wurde bereits in [84] beschrieben und ist in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht worden, da die Kristallisation von PEO für die Untersuchung des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase in PS-PEO unbedeutend ist.

In den kalorimetrischen Messungen von PS-P2VP in Abbildung 5.7 und PS-PEO in Abbildung 5.8 wurden die kleinen endothermen Peaks in der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$  jeweils dem Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase zugeordnet, was im Folgenden kurz kommentiert werden soll. Der Charakter des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase ist von schwach erster Ordnung, so dass nur eine kleine Änderung der Enthalpie zu erwarten ist. Bereits in der Vergangenheit wurden in kalorimetrischen Messungen an Blockcopolymeren vereinzelt solche endothermen Peaks, die - verglichen mit dem Schmelzen - mit nur einer kleinen Änderung der Enthalpie einhergingen, beobachtet. Sowohl für symmetrische Polystyrol-Polyisopren Blockcopolymeren [106, 107] und für Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol Triblockcopolymeren [108] als auch für andere Blockcopolymeren wie beispielsweise Polyoxyethylen-Polyoxybutylen [109] entsprachen diese Peaks dem Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase. In Abbildung 5.9 ist am Beispiel kalorimetrischer Messungen von PS-PEO Blockcopolymeren gezeigt, dass zwischen den im Kühlen und Heizen gemessenen Werten der Übergangstemperatur eine relative Verschiebung auftritt. Diese Hysterese entspricht für einen Phasenübergang



**Abbildung 5.9:** Spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von PS-PEO. Der Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase im Kühlen (blaue Kurve) und der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase im Heizen (rote Kurve) bei Raten von  $20 \text{ K min}^{-1}$

erster Ordnung der Erwartung und ist zudem für kalorimetrische Messungen von Blockcopolymeren [108] bekannt. Die Hysterese ist der hohen Rate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  geschuldet und auch für den Schmelz-Peak teilkristalliner Polymere allgemein bekannt.

Gleichwohl wurde in der Literatur die Identifikation der endothermen Peaks in der Kalorimetrie mit dem Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase immer im Vergleich mit den Ergebnissen einer weiteren Methode zur Bestimmung des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase wie Rheologie oder Kleinwinkelstreuung vorgenommen. In der vorliegenden Arbeit werden die kalorimetrisch ermittelten Werte für den Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase in PS-P2VP und PS-PEO mit den mittels Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmten Werten verglichen. Dieser Vergleich ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst und zeigt konsistente Ergebnisse. Allerdings weisen die entsprechenden kalorimetrisch und die durch Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmten absoluten Werte der Übergangstemperaturen signifikante Unterschiede auf. Die kalorimetrisch gemessenen Werte wurden im Heizen bei  $20 \text{ K min}^{-1}$  und die durch Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmten Werte im schrittweisen Kühlen unter isothermen Bedingungen (vgl. Abschnitt 6.1) ermittelt. Es gilt zu beachten, dass in der Röntgenkleinwinkelstreuung anders als in der Kalorimetrie die Proben temperatur im Vakuum bestimmt wurde. Daher sind die Unterschiede der Absolutwerte vermutlich auf den in beiden Methoden unterschiedlichen thermischen Kontakt zur Probe bzw. zum Temperatursensor zurückzuführen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht näher untersucht, da in allen Experimenten ohnehin nur *relative* Temperaturän-



Polymer	$M_n/\text{g mol}^{-1}$	DSC			SAXS	
		$T_m^{\text{PEO}}/\text{°C}$	$T_g^{\text{PS}}/\text{°C}$	$T_{\text{ODT}}/\text{°C}$	$T_{\text{DOT}}/\text{°C}$	$T_{\text{DOT}}/\text{°C}$
PS-PEO	17500	45	60 bis 80	147	$133 \pm 2$	
PS-P2VP	16500	–	97	165	$152 \pm 3$	

**Tabelle 5.2:** Kalorimetrisch bestimmte Werte der Glasübergangstemperatur von PS,  $T_g^{\text{PS}}$ , der Schmelztemperatur von PEO,  $T_m^{\text{PEO}}$  und der Übergangstemperaturen von der ungeordneten zur geordneten Phase,  $T_{\text{ODT}}$  bei Heizraten von  $20 \text{ K min}^{-1}$ . Für  $T_m^{\text{PEO}}$  wurde der Wert bei Beginn des Schmelzens gewählt. Der Wert für  $T_g^{\text{PS}}$  in PS-P2VP wurde bei  $C_p/2$  bestimmt. Für PS-PEO ist für  $T_g^{\text{PS}}$  der Bereich der Glasstufe angegeben. Die letzte Spalte zeigt die mittels Röntgenkleinwinkelstreuung im Kühlen bestimmten Werte der Übergangstemperatur von der ungeordneten zur geordneten Phase.

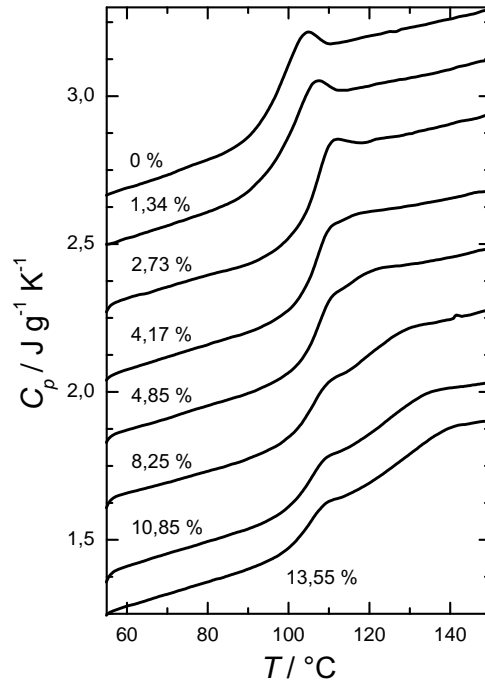
derungen bestimmt wurden. Die Bestimmung der Werte der Übergangstemperatur von der ungeordneten zur geordneten Phase für PS-P2VP und PS-PEO mittels Röntgenkleinwinkelstreuung wird ausführlich in Abschnitt 6.1 besprochen.

## 5.2.2 Kalorimetrie an Blockcopolymerelektrolyten

### PS-P2VP mit $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$

In Abbildung 5.10 ist die spezifische Wärmekapazität für PS-P2VP/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  Blockcopolymerelektrolyte verschiedener Salzkonzentration dargestellt. Die entsprechenden Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen in Unterabschnitt 6.2.1 wurden für Salzkonzentrationen bis einschließlich 4,85% durchgeführt. Für Salzkonzentrationen bis einschließlich 2,73% überlagern sich die Glasübergänge von PS und P2VP zu einer einzelnen Stufe in  $C_p$ . Mit zunehmender Salzkonzentration verschiebt sich die Stufe in  $C_p$  zu höheren Temperaturen. Für Salzkonzentrationen oberhalb von 8% erkennt man zwei separate Glasübergänge, die sich bereits bei Werten oberhalb von 4% andeuten. Die Zugabe des Salzes erhöht die Glasübergangstemperaturen beider Komponenten unterschiedlich stark, wodurch indirekt nachgewiesen ist, dass PS und P2VP das Salz unterschiedlich gut lösen. Üblicherweise wird für PS-P2VP Blockcopolymerer angenommen, dass sich Salze [15] und auch ionische Flüssigkeiten [110] vorwiegend in P2VP und nicht in PS lösen. Ein Vergleich der chemischen Strukturen beider Monomere (siehe Abbildung 5.1) rechtfertigt diese Annahme. Der Stickstoff im Vinylpyridin besitzt eine höhere Elektronegativität als der entsprechende Kohlenstoff im Styrol, so dass Vinylpyridin ein stärkeres Dipolmoment als Styrol aufweist und somit Salze besser dissoziieren kann. In Abbildung 5.10 wird demnach für eine bestimmte Salzkonzentration die jeweils höhere Glasübergangstemperatur P2VP und die niedrigere PS zugeordnet.

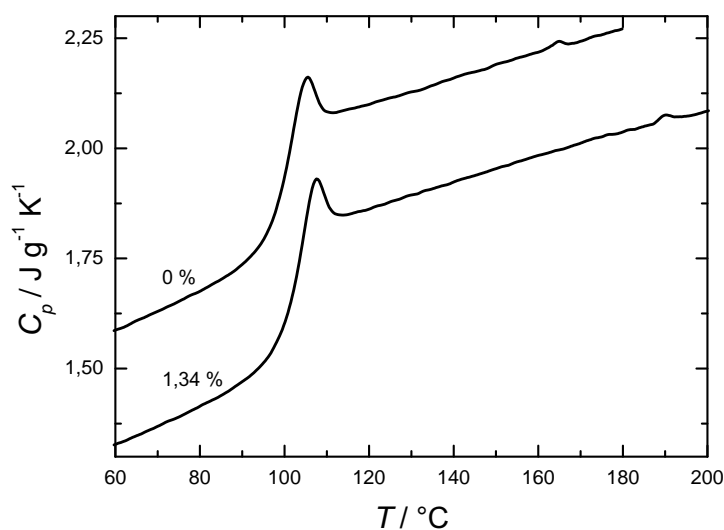
Eine nähere Untersuchung der Erhöhung der Glasübergangstemperaturen durch die Zugabe von Salz war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Ohnehin ist bekannt, dass sich in Blockcopolymerelektrolyten, deren Blöcke zugegebenes Salz unterschiedlich gut lösen, die Glasübergangstemperatur des „guten Lösungsmittels“ erhöht. So wur-



**Abbildung 5.10:** Spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von PS-P2VP mit  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  verschiedener Konzentration - angegeben ist das molare Verhältnis  $[\text{LiCF}_3\text{SO}_3]:[\text{2VP}]$  in Prozent. Zweites Heizen von 50 bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $20\text{ K min}^{-1}$ . Kurven sind vertikal verschoben.

de beispielsweise die Erhöhung der Glasübergangstemperatur von PEO in PS-PI-PEO/ $\text{LiClO}_4$  Blockcopolymerelektrolyten auf die Bildung transienter Vernetzungspunkte zwischen den Kationen und den ungepaarten Elektronen der Sauerstoffatome in PEO zurückgeführt [9].

Neben dem Einfluss des Salzes auf die Glasübergangstemperatur wurden auch vereinzelt kalorimetrische Messungen durchgeführt, um die Veränderung der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase in PS-P2VP durch die Zugabe von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  zu bestimmen. In Abbildung 5.11 ist am Beispiel zweier Proben unterschiedlicher Salzkonzentration zu sehen, dass der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase nach der Salzzugabe zu deutlich höheren Temperaturen verschoben worden ist. Die Werte der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase sind  $T_{\text{ODT}}^{\text{DSC}} = 165\text{ }^\circ\text{C}$  für reines PS-P2VP und  $T_{\text{ODT}}^{\text{DSC}} = 190\text{ }^\circ\text{C}$  für eine Salzkonzentration von  $[\text{LiCF}_3\text{SO}_3]:[\text{2VP}]=1,34\%$ . Die mittels Röntgenkleinwinkelstreuung gemessenen Werte der Übergangstemperatur von der ungeordneten zur geordneten Phase der entsprechenden Konzentrationen sind  $T_{\text{DOT}}^{\text{SAXS}} = 152\text{ }^\circ\text{C}$  für reines PS-P2VP und  $T_{\text{DOT}}^{\text{SAXS}} = 179\text{ }^\circ\text{C}$  für eine Salzkonzentration von  $[\text{LiCF}_3\text{SO}_3]:[\text{2VP}]=1,34\%$ . Der Vergleich der mit beiden Methoden ermittelten Verschiebungen der Übergangstemperatur zeigt nahezu übereinstimmende Ergeb-

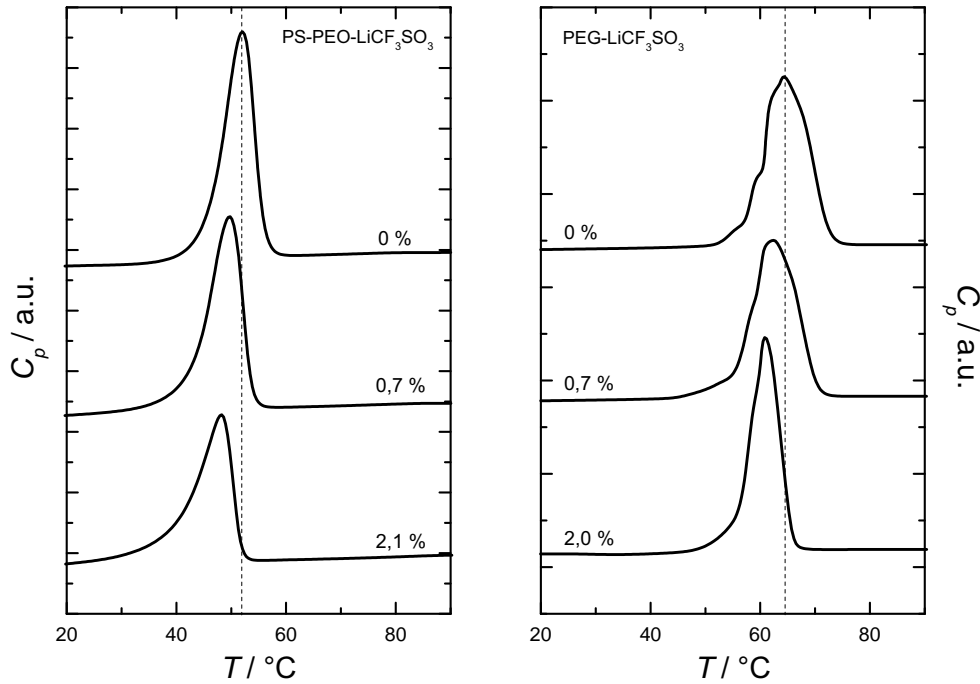


**Abbildung 5.11:** Spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von PS-P2VP und PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> der angegebenen Salzkonzentration gemessen bei Heizraten von 20 K min<sup>-1</sup>. Oberhalb der Glasübergangstemperatur bei etwa 100 °C, angezeigt durch die Stufe in  $C_p$ , erkennt man jeweils einen kleinen Peak, der dem Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase entspricht.

nisse. Des Weiteren zeigt diese Übereinstimmung, dass sich die mittels Kalorimetrie und Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmten Werte der Übergangstemperaturen zwar unterscheiden, die Verschiebung der Übergangstemperatur dennoch mit beiden Methoden zuverlässig bestimmt werden kann. Abschnitt 6.2 enthält eine detaillierte Beschreibung von Experimenten, in denen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung die Verschiebungen der Übergangstemperaturen in PS-P2VP und PS-PEO infolge einer Zugabe von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> bestimmt worden sind.

### PS-PEO mit LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

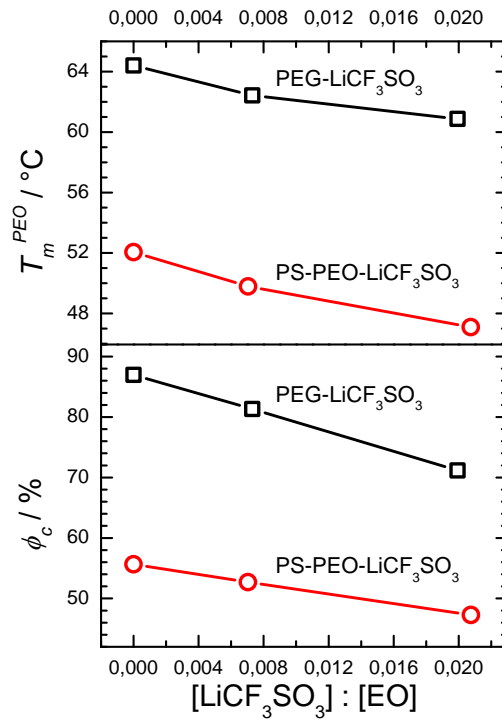
In PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymeren wurde der Einfluss des zugegebenen Salzes auf die Schmelztemperatur von PEO untersucht. Zudem wurden diese kalorimetrischen Experimente mit den entsprechenden Untersuchungen von PEG/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Polymerelektrolyten verglichen. Die entsprechenden Röntgenkleinwinkelstreuungen der Blockcopolymeren in Unterabschnitt 6.2.2 wurden für Salzkonzentrationen [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[EO] bis 1,4% durchgeführt. In Abbildung 5.12 sind dazu die spezifischen Wärmekapazitäten in PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und PEG/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> für niedrige Salzkonzentrationen dargestellt. Sowohl im Blockcopolymer als auch im Homopolymer führte die Salzzugabe zu einer Verminderung der Schmelztemperatur von PEO. Die Konzentrationsabhängigkeit der Schmelztemperatur ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Dort zeigt sich, dass in den Homopolymeren und Blockcopolymeren infolge der Salzzugabe eine vergleichbare relative Schmelzpunktniedrigung auftritt. Zusätzlich wurde für die verschiedenen



**Abbildung 5.12:** Spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymeren (*links*) und PEG/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Polymeren (*rechts*) verschiedener Salzkonzentration - angegeben ist das molare Verhältnis [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[EO] in Prozent. Zweites Heizen von  $-30$  bis  $160$  °C mit  $20$  K min<sup>-1</sup>. Kurven sind vertikal verschoben.

Systeme entsprechend  $\phi_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$  jeweils die Kristallinität  $\phi_c$  aus den kalorimetrisch ermittelten Schmelzenthalpien  $\Delta H_m$  berechnet. Für die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m^0$  von vollständig kristallinem PEO wurde der Wert  $207$  J g<sup>-1</sup> [111] eingesetzt. Im Fall des Blockcopolymeren wurden die Kristallinitäten auf den PEO-Anteil  $f_{\text{PEO}} = 0,46$  aus Tabelle 5.1 normiert. Die Konzentrationsabhängigkeit der Kristallinität ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Die relative Verminderung der Kristallinität ist für Homopolymerelektrolyte und Blockcopolymeren sehr ähnlich. Dieses Ergebnis sowie die vergleichbare relative Schmelzpunktniedrigung bestätigen, dass LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> wie erwartet vorwiegend in PEO und nicht in PS gelöst wird.

Im Folgenden wird kurz erläutert, weshalb die Schmelztemperatur und die Kristallinität von PEO im Blockcopolymer PS-PEO und im entsprechenden Homopolymer PEG unterschiedliche Absolutwerte besitzen. In PS-PEO ist die Kristallinität auf den Abstand zweier glasiger PS-Lamellen eingeschränkt, so dass die Absolutwerte der Schmelztemperaturen in PS-PEO niedriger als in PEG sind. Die geringere Kristallinität in PS-PEO ergibt sich, da im Blockcopolymer die Kristallisation von EO-Monomeren innerhalb der Grenzfläche zwischen PS- und PEO-Blöcken unterdrückt wird. Da die EO-Monomere innerhalb der Grenzfläche also ohnehin amorph



**Abbildung 5.13:** Schmelztemperatur  $T_m^{\text{PEO}}$  und Kristallinität  $\phi_c$  in PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymer-elektrolyten (rote Kreise) und PEG/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Polymerelektrolyten (schwarze Quadrate) als Funktion des molaren Verhältnisses [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[EO]. Zweites Heizen von  $-30$  bis  $160$  °C mit  $20 \text{ K min}^{-1}$ . Kurven sind vertikal verschoben. Die Verbindungslinien sollen lediglich das Auge leiten.

sind, nimmt die Kristallinität infolge der Salzzugabe im Blockcopolymer zudem weniger ab als im Homopolymer, was man Abbildung 5.13 durch den Vergleich der Änderung der Kristallinitäten entnehmen kann. Kleine Mengen Salz können von Monomeren in der Grenzfläche zwischen PS und PEO gelöst werden, ohne die kristallinen Bereiche und damit auch nicht die Kristallinität zu beeinflussen.



# 6 Analyse zur Separation salzinduzierter Effekte auf die Domänengröße in Blockcopolymerelektrolyten

In Abschnitt 1.1 wurde bereits erläutert, dass in Blockcopolymeren, in denen die verschiedenen Blöcke zugegebenes Salz unterschiedlich gut lösen, die salzinduzierte Vergrößerung des Domänenabstandes auf die folgenden drei Effekte zurückgeführt werden kann:

1. Kettenstreckung durch verstärkte Unverträglichkeit
2. Koordination mit Ionen
3. Salzvolumen.

Zudem wurde darauf hingewiesen, dass eine Trennung dieser Effekte schwierig und bisher auch noch nicht gelungen ist. In diesem Kapitel wird eine Analyse beschrieben, die eine Trennung der verschiedenen Effekte auf den Domänenabstand ermöglicht.

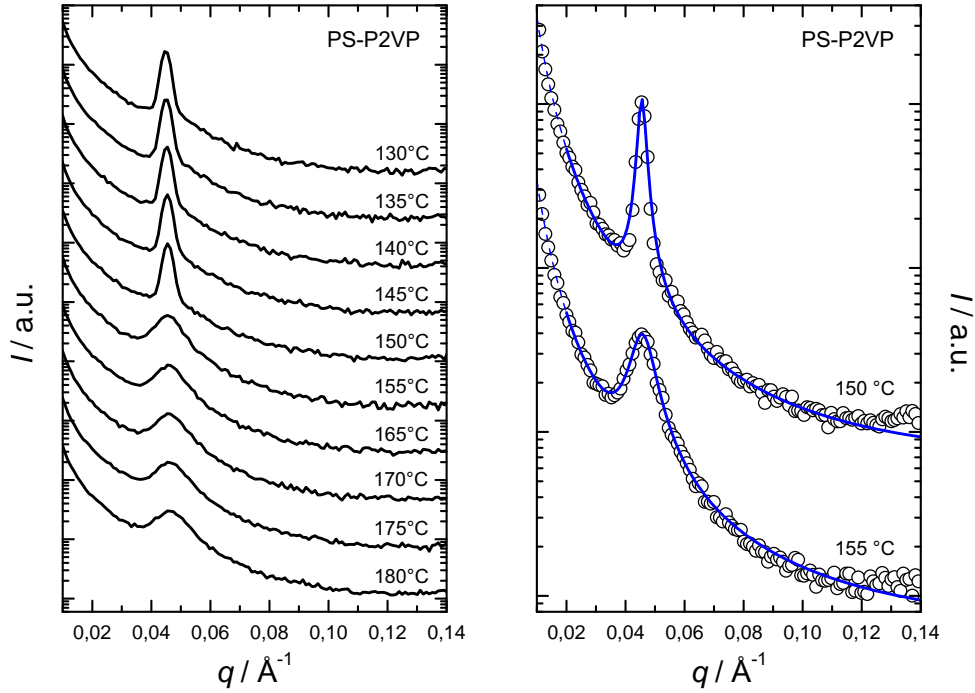
In Abschnitt 6.1 wird zunächst beschrieben, wie die temperaturabhängigen Streumessungen ausgewertet wurden. Danach wird die grundlegende Idee der Analyse der Domänengröße in Blockcopolymerelektrolyten erläutert.

Abschnitt 6.2 enthält die experimentellen Ergebnisse und die eigentliche Analyse sowie deren Diskussion.

Abschnitt 6.3 beinhaltet eine Zusammenfassung und einen Ausblick.

## 6.1 Einleitung

Der Messaufbau für die temperaturabhängigen Röntgenkleinwinkelstreuungen ist in Abschnitt 4.2 charakterisiert. Die Präparation der beiden verwendeten Blockcopolymeren ist in Kapitel 5 beschrieben. Die Messzeit bei einer bestimmten Temperatur betrug 500 s für PS-P2VP und 1200 s im Fall von PS-PEO. Vor jeder isothermen Messung der Streuintensität erhielten die Proben 60 s (PS-P2VP) bzw. 300 s (PS-PEO), um die Temperatur zu equilibrieren. Nach jeder Messung wurde die Temperatur um 5 K (PS-P2VP) bzw. 3 K (PS-PEO) bei einer Kühlrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  vermindert.



**Abbildung 6.1:** Links: Temperaturabhängigkeit der Streukurven für reines PS-P2VP im Kühlen. Rechts: Streukurven (offene Kreise) für reines PS-P2VP in der ungeordneten ( $T = 155 \text{ °C}$ ) und in der geordneten Phase ( $T = 150 \text{ °C}$ ). Die blauen Linien entsprechen Anpassungen der Streudaten an Gleichung (6.1). In beiden Diagrammen wurden die Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

### 6.1.1 Datenauswertung

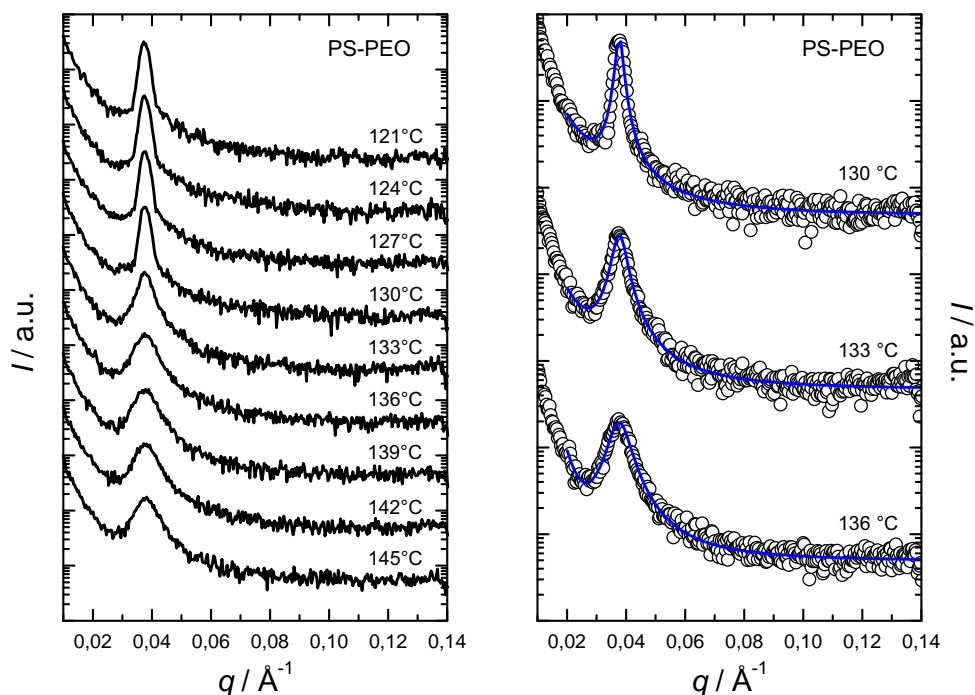
Die Streuexperimente wurden alle nahe der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase durchgeführt. Man kann in diesem Fall die Streudaten basierend auf der Thermodynamik im Grenzfall schwacher Entmischung auswerten, die in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde. Dort wurde gezeigt, dass entsprechend Gleichung (3.16) der Strukturfaktor respektive die Streuintensität durch eine Lorentz-Kurve ausgedrückt werden kann.

Daher wurden die Streudaten für alle Temperaturen  $T \geq T_{\text{ODT}}$  und auch für  $T < T_{\text{ODT}}$  an die folgende Funktion angepasst

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + b x^c. \quad (6.1)$$

Zusätzlich zu einer Lorentz-Funktion für die Anpassung des Peaks wurde in Gleichung (6.1) ein Potenzgesetz benutzt, um Untergrundstreuung bei kleinen Werten des Streuvektors zu berücksichtigen [21]. Die Fit-Parameter waren der konstante Untergrund  $y_0$ , die Fläche  $A$  des Lorentz-Peaks, die Breite  $w$  des Peaks, seine Position  $x_c$ , die Amplitude  $b$  und der Exponent  $c$  des Potenzgesetzes.



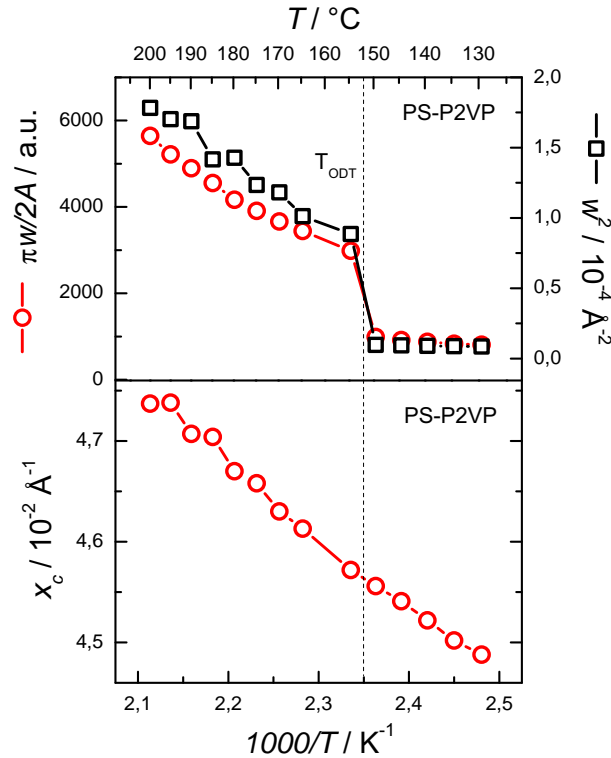


**Abbildung 6.2:** Links: Temperaturabhängigkeit der Streukurven für reines PS-PEO im schrittweisen Kühlen. Rechts: Streukurven (offene Kreise) für reines PS-PEO in der unmittelbaren Nähe von  $T_{\text{ODT}}$ . Die blauen Linien entsprechen Anpassungen der Streudaten an Gleichung (6.1). In beiden Diagrammen wurden die Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Vergleicht man Gleichung (6.1) mit Gleichung (3.16) und Gleichung (3.17) ergeben sich folgende Zusammenhänge

$$\frac{w^2}{4} = \frac{2[(\chi N)_s - (\chi_{\text{eff}} N)]}{c^2 N b^2}, \quad \frac{\pi w}{2A} = \frac{2[(\chi N)_s - (\chi_{\text{eff}} N)]}{N}. \quad (6.2)$$

Demnach ist die Unverträglichkeit  $\chi N$  hauptsächlich durch die inverse Peakhöhe  $(2A/\pi w)^{-1}$  und durch die quadrierte Peakbreite  $w^2$  gegeben. Der Gyrationradius  $R_g$  der Polymerkette ist hingegen vor allem durch die inverse Peakposition  $x_c^{-1}$  gegeben. Beide Zusammenhänge sind lediglich in der unmittelbaren Nähe des kritischen Streuvektors  $q^*$  gültig. Auf Grundlage dieser Beziehungen zwischen den Parametern der Kurvenanpassung und den thermodynamisch relevanten Größen der Blockcopolymeren wurden die Streudaten in Kapitel 6 und in Kapitel 7 qualitativ diskutiert. In Abbildung 6.1 und in Abbildung 6.2 sind Streuprofile für reines (d.h. ohne zugegebenes Salz) PS-P2VP bzw. für reines PS-PEO bei verschiedenen Temperaturen im schrittweisen Kühlen abgebildet. Mit abnehmender Temperatur nahmen einerseits die Peakbreiten ab und andererseits erhöhte sich die Intensität der Peaks, was das Auftreten eines Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase anzeigt. Zur quantitativen Auswertung dieser Messungen wurden die Streukurven an Glei-



**Abbildung 6.3:** Temperaturabhängigkeit der Parameter der Anpassung der Streudaten an Gleichung (6.1) für reines PS-P2VP. *Oben:* Quadrierte Peakbreiten  $w^2$  und die reziproken Amplituden der Peaks  $\pi w/2A$  jeweils aufgetragen gegenüber der reziproken Temperatur  $1000/T$ . *Unten:* Die Peakposition  $x_c$  ebenfalls als Funktion der reziproken Temperatur.

chung (6.1) angepasst, was exemplarisch in Abbildung 6.1 für zwei Kurven und in Abbildung 6.2 für drei Kurven jeweils in der unmittelbaren Nähe des Übergangs gezeigt wird.

Zur Bestimmung der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  wurden die quadrierten Peakbreiten und die inverse Intensität der Peaks gegenüber der inversen Temperatur aufgetragen, was in Abbildung 6.3 für reines PS-P2VP und in Abbildung 6.4 für reines PS-PEO gezeigt wird. In beiden Systemen zeigt sich sowohl für die inverse Peakhöhe  $(2A/\pi w)^{-1}$  als auch für die quadrierte Peakbreite  $w^2$  eine gleichmaßen auftretende Unstetigkeit, die der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase  $T_{\text{ODT}}$  entspricht [20]. Für reines PS-P2VP wurde für die Übergangstemperatur ein Wert von  $T_{\text{ODT}} = (152 \pm 3)^\circ\text{C}$  bestimmt, was unterhalb von Werten für PS-P2VP vergleichbaren Molekulargewichts liegt [86]. Die Werte der Übergangstemperaturen beider Systeme sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Oberhalb der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  zeigen die quadrierte Peakbreiten  $w^2$  und die reziproken Amplituden der Peaks  $\pi w/2A$  beide vergleichbare Temperaturabhängigkeiten. Diese Kurven sollen kurz mit den allgemeinen theoretischen Vorhersagen zu Fluktuationseffekten (siehe Abschnitt 3.2) verglichen werden. In Ab-

Abbildung 3.2 ist der inverse symmetrische Strukturfaktor  $S^{-1}(q^*)$  als Funktion der Unverträglichkeit  $\chi N$  dargestellt. Dort wird gezeigt, dass nur weit oberhalb der Phasenübergangstemperatur (d.h. für kleine Werte von  $\chi N$ ) eine lineare Abhängigkeit besteht, die zu einer spinodalen Entmischung *oberhalb* der eigentlichen Phasenübergangstemperatur führen würde. Der Vergleich mit Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 zeigt, dass die gemessenen Temperaturabhängigkeiten von  $w^2$  und  $(2A/\pi w)^{-1}$  den genannten linearen Zusammenhang nicht aufweisen. Die gemessenen Temperaturabhängigkeiten zeigen demnach den nahe am Phasenübergang erwarteten Einfluss von Fluktuationen auf den Strukturfaktor.

In Abbildung 6.3 und in Abbildung 6.4 sind außerdem die Werte der Peakpositionen als Funktion der inversen Temperatur für reines PS–P2VP bzw. für reines PS–PEO gezeigt. Die Peakpositionen nahmen in beiden Fällen mit abnehmender Temperatur kontinuierlich ab und zeigten keine wesentliche Unstetigkeit bei der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$ . Dieses bekannte Verhalten (siehe dazu Unterabschnitt 3.2.2) eines vergrößerten Domänenabstandes bei niedrigeren Temperaturen [21, 22] kann auf eine Vergrößerung der Polymerkette - also eine Kettenstreckung - entsprechend Gleichung (3.21) zurückgeführt werden. Die Kettenstreckung entsteht entsprechend Gleichung (3.3) infolge eines vergrößerten Wechselwirkungsparameters  $\chi$  bei niedrigeren Temperaturen.

Polymer	$M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$f_{\text{PS}}$	PDI	$T_{\text{ODT}}$ [°C]	$d_{\text{ODT}}$ [nm]
PS–PEO	17500	0,54	1,07	$133 \pm 2$	16,7
PS–P2VP	16500	0,50	1,09	$152 \pm 3$	13,8

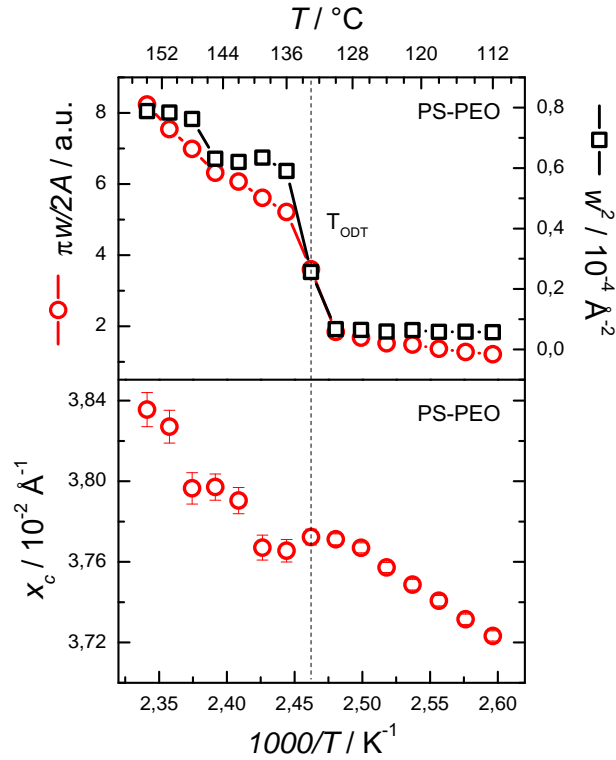
**Tabelle 6.1:** Thermodynamische Charakteristika der Block-Copolymere. Die Werte des Zahlenmittels des Molekulargewichts ( $M_n$ ), des Volumenanteils von PS ( $f_{\text{PS}}$ ) und des Polydispersitätsindex (PDI) sind Herstellerangaben. Die Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  und der entsprechende Wert des Domänenabstands ( $d_{\text{ODT}}$ ) wurden Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 entnommen.

### 6.1.2 Grundlegende Idee der Analyse

Im Allgemeinen stellen Blockcopolymeroelektrolyte ein ternäres System aus den zwei Blöcken und dem gelösten Salz dar. Es erweist sich experimentell allerdings als sinnvoll, nicht die Details der einzelnen Wechselwirkungen zwischen den Monomeren untereinander sowie den Monomeren mit den gelösten Ionen zu betrachten.

Im Folgenden wird daher angenommen, dass Blockcopolymeroelektrolyte als binäres System aus einem Block und dem zweiten Block plus Salz, d.h. als Diblockcopolymer mit verändertem zweiten Block, beschrieben werden können. Das bedeutet, dass entsprechend Gleichung (3.3) die gesamten Wechselwirkungen des Systems durch einen einzelnen *effektiven* Wechselwirkungsparameter<sup>1</sup>  $\chi_{\text{eff}}(c)$  charakterisiert

<sup>1</sup> $\chi_{\text{eff}}(c)$  bezeichnet hier also anders als in Abschnitt 3.2 *keinen* renormalisierten Parameter.



**Abbildung 6.4:** Temperaturabhängigkeit der Parameter der Anpassung der Streudaten an Gleichung (6.1) für reines PS-PEO. *Oben:* Quadrierte Peakbreiten  $w^2$  und die reziproken Amplituden der Peaks  $\pi w/2A$  jeweils aufgetragen gegenüber der reziproken Temperatur  $1000/T$ . *Unten:* Die Peakposition  $x_c$  ebenfalls als Funktion der reziproken Temperatur.

werden

$$\chi_{\text{eff}}(c) = A(c) + \frac{B(c)}{T}, \quad (6.3)$$

wobei  $c$  die Konzentration der Ionen in den Blöcken bezeichnet. Es ist zu erwarten, dass  $\chi_{\text{eff}}(c)$  mit zunehmender Salzkonzentration zunimmt.

Eine Zunahme von  $\chi_{\text{eff}}(c)$  führt analog zu Gleichung (3.21) in Unterabschnitt 3.2.2 ebenfalls zu einem vergrößerten Domänenabstand  $d(\chi_{\text{eff}}(c))$  verglichen mit Werten von  $d$  bei gleicher Temperatur  $T_1$ :

$$d(\chi_{\text{eff}}(c)) > d(\chi), \quad \text{falls } \chi_{\text{eff}}(c)(T_1) > \chi(T_1). \quad (6.4)$$

Neben dieser Kettenstreckung durch eine vergrößerte Unverträglichkeit können wie bereits erwähnt auch Konformationsänderungen der Copolymere durch Koordination zwischen Ionen und Monomeren sowie das Eigenvolumen des Salzes zu einer Vergrößerung des Domänenabstandes führen.

Daher gilt für den Domänenabstand  $d$  in Blockcopolymerselektrolyten allgemein folgende Abhängigkeit von der Salzkonzentration  $c$

$$d = d(\chi_{\text{eff}}(c), c). \quad (6.5)$$

Danach hängt der Domänenabstand  $d$  in zweifacher Weise von der Salzkonzentration  $c$  ab. Auf der einen Seite gibt es eine explizite Abhängigkeit von der Salzkonzentration, die sich durch Koordination der Ionen mit den Monomeren und durch das Volumen des zugefügten Salzes begründet. Auf der anderen Seite hängt der Domänenabstand  $d$  implizit von der Salzkonzentration über den salzkonzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameter  $\chi_{\text{eff}}(c)$  ab.

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass man direkte und indirekte Effekte der Salzkonzentration auf den Domänenabstand voneinander trennen kann. Dazu werden auf der Thermodynamik von Blockcopolymeren im Grenzfall schwacher Entmischung basierende Argumente benutzt, die in Abschnitt 3.2 zusammengefasst wurden. Eine grundlegende Aussage ist, dass entsprechend Gleichung (3.5) und Gleichung (3.6) die Unverträglichkeit  $\chi N$  einen konstanten Wert am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase annimmt. Entsprechend Gleichung (6.3), das heißt in der Betrachtung von Blockcopolymeroelektrolyten als binäres System, wird diese Aussage hier wie folgt übertragen

$$(\chi_{\text{eff}}(c)N)_{\text{ODT}} \stackrel{!}{=} (\chi N)_{\text{ODT}} = \text{konstant} . \quad (6.6)$$

Am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase nimmt die Unverträglichkeit  $\chi_{\text{eff}}(c)N$  einen konstanten, von der Salzkonzentration unabhängigen Wert an. Bilden der ersten Ableitung des Domänenabstandes in Gleichung (6.5) bezüglich der Salzkonzentration  $c$  ergibt folgenden Ausdruck

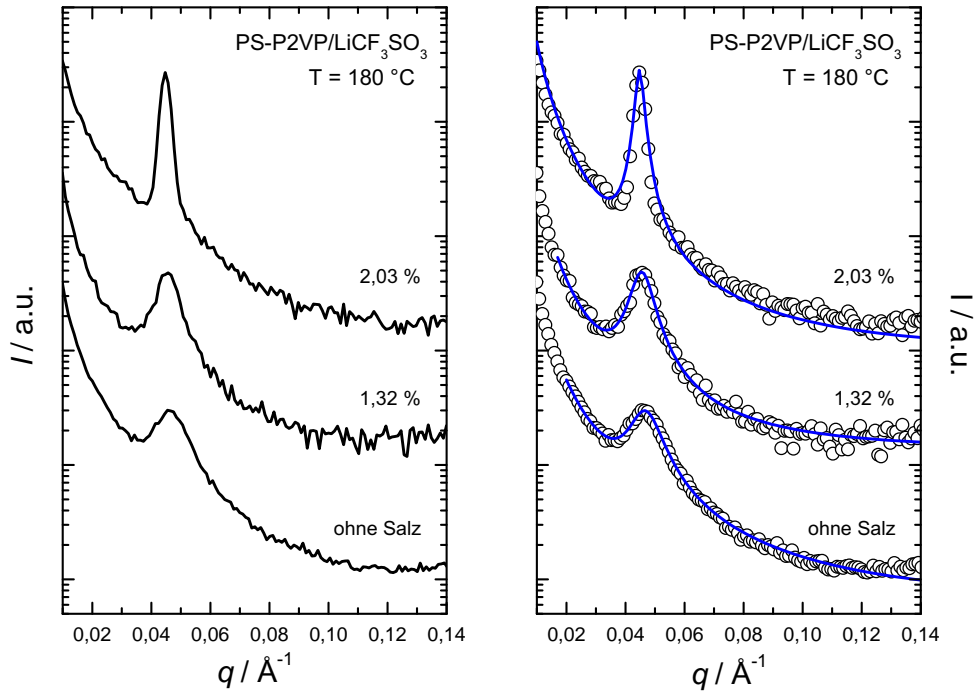
$$\left. \frac{\partial}{\partial c} d(\chi_{\text{eff}}(c), c) \right|_{\text{ODT}} = \left. \frac{\partial d(c)}{\partial c} \right|_{\text{ODT}} + \left. \frac{\partial d(c)}{\partial \chi_{\text{eff}}} \frac{\partial \chi_{\text{eff}}}{\partial c} \right|_{\text{ODT}} \equiv \left. \frac{\partial d(c)}{\partial c} \right|_{\text{ODT}} , \quad (6.7)$$

wobei  $\partial \chi_{\text{eff}} / \partial c|_{\text{ODT}} = 0$  entsprechend Gleichung (6.6) unter der Annahme, dass der Polymerisationsgrad  $N$  sich durch die Zugabe von Salz nicht ändert. Demnach haben Veränderungen von  $\chi$  keinen Einfluss auf den Wert des Domänenabstandes  $d_{\text{ODT}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase. Man beachte, dass  $\partial d(c) / \partial c|_{\text{ODT}}$  sowohl für Veränderungen des Domänenabstandes durch koordinationsinduzierte Konformationsänderungen als auch für Veränderungen durch das Volumen des zugegebenen Salzes steht.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Domänenabstände in PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> geringer Salzkonzentrationen systematisch in der Nähe des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase untersucht. Dabei konnte Gleichung (6.6) anhand einer Analyse der temperaturabhängigen Streukurven bestätigt werden. Außerdem konnten in den konzentrationsabhängigen Domänenabständen am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase die Einflüsse des zugegebenen Salzvolumens und der koordinationsinduzierten Konformationsänderungen in den Blockcopolymeroelektrolyten eindeutig identifiziert werden.

## 6.2 Experimente und Diskussion

Der Messaufbau für die temperaturabhängigen Röntgenkleinwinkelstreuemessungen ist in Abschnitt 4.2 beschrieben. Eine Beschreibung der Präparation der beiden

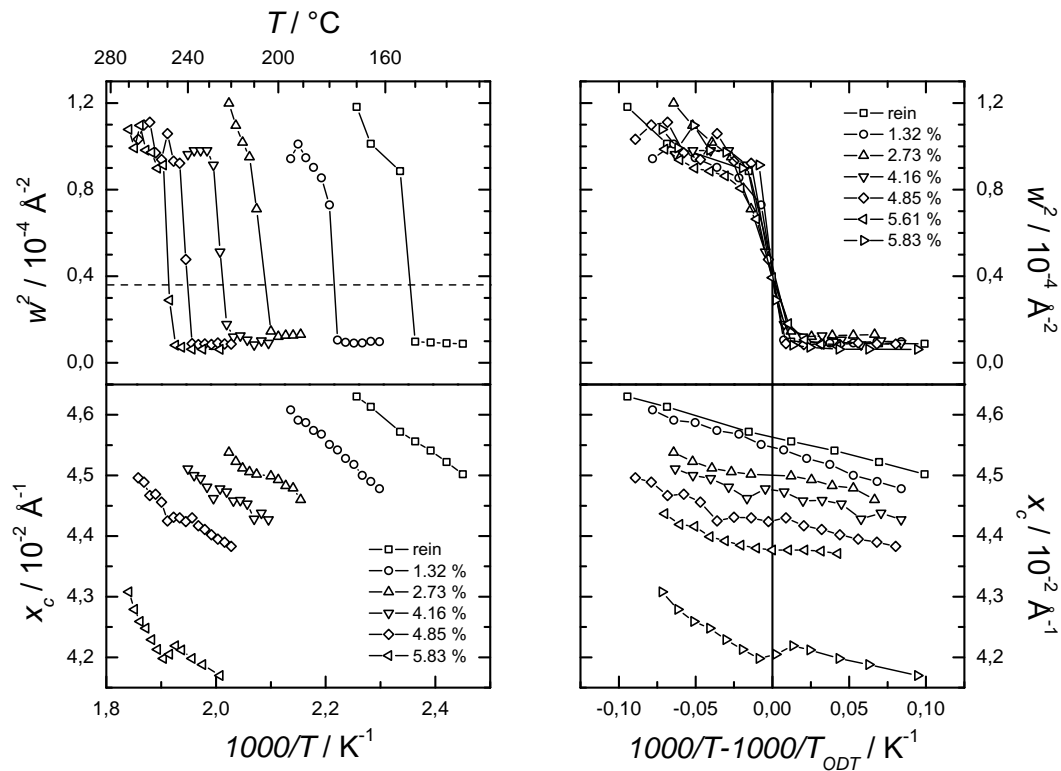


**Abbildung 6.5:** Links: Streukurven für PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> unterschiedlicher Salzkonzentration bei 180 °C. Der Wert der Konzentration entspricht jeweils dem molaren Verhältnis [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] : [2VP]. Rechts: Streudaten (offene Kreise) für PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> unterschiedlicher Salzkonzentration bei 180 °C zusammen mit den Kurvenanpassungen (blaue Linien) dieser Daten an Gleichung (6.1). In beiden Diagrammen wurden die Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

verwendeten Blockcopolymerelektrolyte sowie ihre kalorimetrische Charakterisierung befinden sich in Kapitel 5. Die Messzeit bei einer bestimmten Temperatur betrug 500 s für PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und 1200 s im Fall von PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Vor jeder isothermen Messung der Streuintensität erhielten die Proben 60 s (PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) bzw. 300 s (PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), um die Temperatur zu equilibrieren. Nach jeder Messung wurde die Temperatur um 3 K bei einer Kühlrate von 5 K min<sup>-1</sup> vermindert. Die gemessenen Temperaturen für die verschiedenen Blockcopolymerelektrolyte lagen in einem Bereich von  $T_{\text{DOT}}(x_m) \pm 20$  °C, wobei  $T_{\text{DOT}}(x_m)$  die salzkonzentrationsabhängige Übergangstemperatur von der ungeordneten zur geordneten Phase bezeichnet.

### 6.2.1 Systeme aus PS-P2VP und Lithiumtriflat

Abbildung 6.5 zeigt einen Vergleich von Streukurven von PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> unterschiedlicher Salzkonzentration bei konstanter Temperatur. Für höhere Salzkonzentrationen verstärkt sich einerseits die Intensität des Peaks, andererseits verringern sich die Peakbreite und die Position des Peaks. Die verringerte Peakbreite



**Abbildung 6.6:** Temperaturabhängigkeit der Parameter der Anpassung der Streudaten an Gleichung (6.1) für PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Die Werte für das molare Verhältnis [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[2VP] zwischen Salz- und 2VP-Molekülen sind in der Legende angegeben. *Links:* Quadrierte Peakbreiten  $w^2$  und die Peakposition  $x_c$  jeweils aufgetragen gegenüber der reziproken Temperatur  $1000/T$ . Der Wert der quadrierten Peakbreiten am Übergang  $w^2(T_{\text{ODT}})$  ist durch die horizontale gestrichelte Linie angezeigt. *Rechts:* Ebenfalls die quadrierten Peakbreiten  $w^2$  und die Peakposition  $x_c$ , hier allerdings als Funktion einer reduzierten reziproken Temperatur  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}}$ .

und zum Teil<sup>2</sup> auch die vergrößerte Intensität sind das Ergebnis der zunehmenden Unverträglichkeit der verschiedenen Blöcke infolge erhöhter Salzkonzentration. Die Vergrößerung von  $\chi_{\text{eff}}$  bei konstanter Temperatur bedeutet eine stärkere Tendenz zur Entmischung und folglich schmalere und intensivere Peaks. Des Weiteren kann man in Abbildung 6.5 mit zunehmender Salzkonzentration verkleinerte Werte der Peakposition erkennen. Wie bereits erwähnt kann die entsprechende salzinduzierte Vergrößerung des Domänenabstandes auf mehrere Gründe zurückgeführt werden (siehe Unterabschnitt 6.1.2). Im Folgenden wird mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Analyse gezeigt, wie man diese verschiedenen Effekte in Blockcopolymer-elektrolyten trennen kann. Dazu ist in Abbildung 6.6 die Temperaturabhängigkeit der Parameter der Kurvenanpassung der Kleinwinkelstreu-daten für PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mit molarem Verhältnis von 1,32 bis 5,83 % gezeigt. Für jede Probe wurde der Wert der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  durch die konzentrations-

<sup>2</sup>Eine erhöhte Intensität kann ebenfalls infolge eines durch die Salzzugabe erhöhten Streukontrasts entstehen.

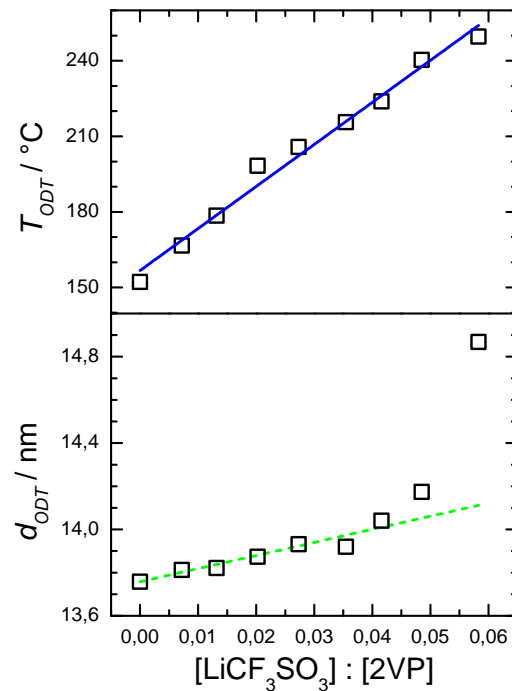
abhängige Unstetigkeit in den quadrierten Peakbreiten  $w^2$  bestimmt. Der entsprechende Wert der quadrierten Peakbreiten  $w^2(T_{\text{ODT}})$  ist von der Salzkonzentration unabhängig. Die Zunahme des Wertes der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}(c)$  mit zunehmender Salzkonzentration kann auf die zunehmende Unverträglichkeit zwischen den PS Blöcken und den ionenenthaltenden P2VP Blöcken zurückgeführt werden.

Die Peakposition  $x_c$  nahm für alle Salzkonzentrationen mit abnehmender Temperatur ab, was bereits als ein Effekt der Kettenstreckung entsprechend Gleichung (3.21) beschrieben wurde. Außerdem verlaufen die verschiedenen  $x_c(T)$  Kurven annähernd parallel zueinander, wobei die Kurven höherer Salzkonzentration niedrigere Werte für die Peakposition  $x_c$  zeigten. Lediglich bei einem molaren Verhältnis von 5,83 % zeigten sich unterschiedliche Anstiege bei den höheren und den niedrigeren Temperaturen. Die Verschiebung der Peakposition mit zunehmender Salzkonzentration entspricht einer zur Kettenstreckung infolge der stärkeren Unverträglichkeit zusätzlichen Zunahme des Domänenabstands bei höheren Salzkonzentrationen entsprechend Gleichung (3.21) und Gleichung (6.4). Um die Ursache der unterschiedlichen Domänenabstände bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen herauszuarbeiten, werden entsprechend Gleichung (6.7) die Werte der Peakposition bzw. die Werte des Domänenabstandes an der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase verglichen. Dieses Vorgehen entspricht der in Unterabschnitt 6.1.2 erläuterten grundlegenden Idee der hier vorgeschlagenen Analyse entsprechend Gleichung (6.5), Gleichung (6.6) und Gleichung (6.7).

Dementsprechend sind die Daten der quadrierten Peakbreiten in Abbildung 6.6 über einer reduzierten reziproken Temperatur  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}}$  aufgetragen worden. Diese reduzierte reziproke Temperatur  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}}$  entspricht gemäß Gleichung (6.3) und Gleichung (6.6) der Größe  $\chi_{\text{eff}}N - (\chi_{\text{eff}}N)_{\text{ODT}}$ , das heißt dem Abstand vom Phasenübergang. Folglich werden die Daten so bezüglich dem Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase gezeigt. In Abbildung 6.6 erkennt man außerdem, dass die Kurven der quadrierten Peakbreiten  $w^2$ , aufgetragen gegen  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}}$ , sehr gut übereinstimmen. Insbesondere am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase bei  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}} = 0$  stimmen die Werte der Breiten überein. Entsprechend Gleichung (6.2) erwartet man am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase eine konstante Peakbreite  $w_{\text{ODT}}(c) = \text{konst.}$ , vorausgesetzt Gleichung (6.3) und Gleichung (6.6) sind erfüllt. Die gute Übereinstimmung der verschiedenen Peakbreiten in der Auftragung über der reduzierten reziproken Temperatur  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}}$  zeigt, dass PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymerelektrolyte innerhalb des hier betrachteten Konzentrationsbereiches als Blockcopolymer mit einem effektiven Wechselwirkungsparameter  $\chi_{\text{eff}}$  beschrieben werden können.

In der entsprechenden Darstellung der Peakpositionen über der reduzierten reziproken Temperatur  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}}$  in Abbildung 6.6 erkennt man, dass die  $x_c$  Kurven nicht übereinstimmen. Entsprechend Gleichung (6.6) und Gleichung (6.7) sollte dieser Unterschied in den Peakbreiten bzw. der Unterschied im Domänenabstand  $d_{\text{ODT}}$  ( $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}} = 0$ ) ausschließlich von *direkten* Effekten des zugegebenen Salzes (Koordination oder Salzvolumen) hervorgerufen worden sein.





**Abbildung 6.7:** *Oben:* Die Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  (offene Quadrate) für PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymeroelektrolyte als Funktion des molaren Verhältnisses [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[2VP] zwischen Salzmolekülen und 2VP-Monomeren. Die lineare Kurvenanpassung (blaue Linie) lieferte  $T_{\text{ODT}} = (157 \pm 3)^\circ\text{C} + (1669 \pm 78)^\circ\text{C} \cdot x_m$ , wobei  $x_m$  das molare Verhältnis bezeichnet. *Unten:* Die Domänenabstände  $d_{\text{ODT}}$  ( $d = 2\pi/x_c$ ) (offene Quadrate) an der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  als Funktion des molaren Verhältnisses [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[2VP] zwischen Salzmolekülen und 2VP-Monomeren. Die gestrichelte Linie zeigt die Zunahme des Domänenabstandes gemäß dem zusätzlichen Salzvolumen.

Zur Diskussion dieser direkten Effekte dienen die Darstellungen der Konzentrationsabhängigkeit der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  und des Domänenabstandes am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase  $d_{\text{ODT}}$  in Abbildung 6.7. Diese Darstellungen sind eines der Hauptergebnisse dieser Arbeit. In Abbildung 6.7 ist zu sehen, dass die Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  in PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mit zunehmender Salzkonzentration linear zugenommen hat. Außerdem ist in Abbildung 6.7 der Wert des Domänenabstandes  $d_{\text{ODT}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase als Funktion des molaren Verhältnisses [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[2VP] dargestellt.

Zur Unterscheidung zwischen beiden direkten Effekten des Salzes (Koordination und Volumeneffekt) ist die dem Volumen  $V_{\text{Salz}}$  des zugegebenen Salzes geschuldete Zunahme des Domänenabstandes  $d_{\text{ODT}}$  als gestrichelte Linie dargestellt. Diese Zunahme wurde wie folgt berechnet

$$\frac{d}{d_{\text{BCP}}} = 1 + \frac{V_{\text{Salz}}}{V_{\text{BCP}}} = 1 + x_m \frac{\rho_{\text{BCP}}}{\rho_{\text{Salz}}}, \quad (6.8)$$

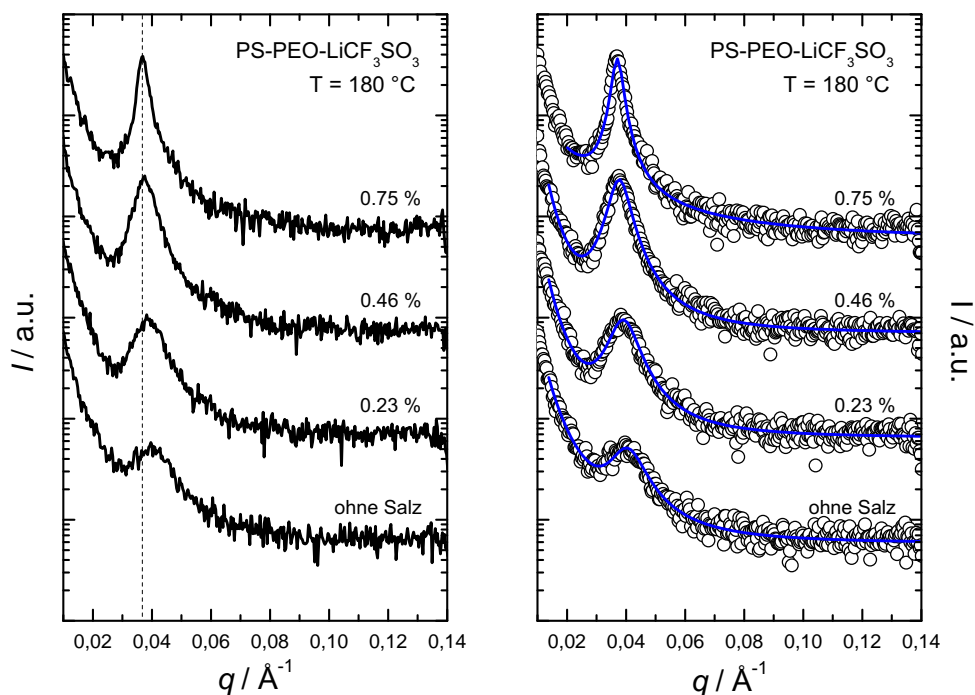
wobei  $d_{\text{BCP}}$  den Domänenabstand im reinen Blockcopolymer bezeichnet,  $V_{\text{BCP}}$  für das Volumen und  $x_m$  für das aus der Probenpräparation bekannte Massenverhältnis stehen. Für die Dichten<sup>3</sup> von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  und PS–P2VP wurden folgende Werte [84, 112] eingesetzt  $\rho_{\text{Salz}} = 1,9 \text{ g cm}^{-3}$  und  $\rho_{\text{BCP}} = 1,14 \text{ g cm}^{-3}$ . Bei niedrigen Salzkonzentrationen bis zu  $\approx 4\%$  stimmen die Werte von  $d_{\text{ODT}}$  sehr gut mit der Zunahme des Domänenabstandes  $d$  entsprechend Gleichung (6.8) überein. Hingegen weichen oberhalb von  $\approx 4\%$  die Werte des Domänenabstandes  $d_{\text{ODT}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase von der dem Salzvolumen geschuldeten Zunahme des Domänenabstandes ab. Für einen Wert des molaren Verhältnisses von  $\approx 5\%$ , was einem Verhältnis von Salz-molekülen zu 2VP-Monomeren von 1:20 entspricht, betrug die Zunahme des Domänenabstandes  $d_{\text{ODT}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase etwa 5%. Diese (größere) Zunahme von  $d_{\text{ODT}}$  kann eindeutig auf solche Veränderungen der Kettenkonformation der PS–P2VP Blockcopolymer zurückgeführt werden, die durch Koordination von 2VP-Monomeren mit Lithium-Ionen entstehen. Veränderungen enthalpischer Art, d.h. Vergrößerungen von  $\chi_{\text{eff}}$  infolge der Salzzugabe, können nicht Ursache diese Kettenstreckung sein, da dieser Effekt durch den Vergleich der Domänenabstände  $d_{\text{ODT}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase eliminiert wurde.

### 6.2.2 Systeme aus PS–PEO und Lithiumtriflat

In PS–PEO/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  hat das zugegebene Salz qualitativ betrachtet die gleiche Wirkung wie in PS–P2VP/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Abbildung 6.8 zeigt einen Vergleich von Streukurven in PS–PEO/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  unterschiedlicher Salzkonzentrationen bei konstanter Temperatur. Mit zunehmender Salzkonzentration erhöht sich einerseits die Intensität des Peaks, andererseits verringern sich die Peakbreite und die Position des Peaks. Die verringerte Peakbreite und zum Teil auch die vergrößerte Intensität sind das Ergebnis der zunehmenden Inkompatibilität infolge erhöhter Salzkonzentration. Die Vergrößerung von  $\chi_{\text{eff}}$  bei konstanter Temperatur bedeutet eine stärkere Tendenz zur Entmischung und folglich schmalere und intensivere Peaks. Die salzinduzierte Verkleinerung der Werte der Peakposition bzw. die Vergrößerung der Domänenabstände wird im Folgenden analog zum Vorgehen in Unterabschnitt 6.2.1 analysiert.

Wie bereits erwähnt, führte das Zugeben von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  zu PS–PEO qualitativ zu gleichen Effekten wie im Fall von PS–P2VP. So zeigen beispielsweise die Ergebnisse der Analyse der Streukurven für PS–PEO/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in Abbildung 6.9 ebenfalls sowohl eine Erhöhung der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  als auch eine Vergrößerung des Domänenabstandes mit zunehmender Salzkonzentration. Auch in PS–PEO ist die Erhöhung der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  auf eine stärkere Unverträglichkeit zwischen den verschiedenen Blöcken zurückzuführen, da  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  sich vorwiegend

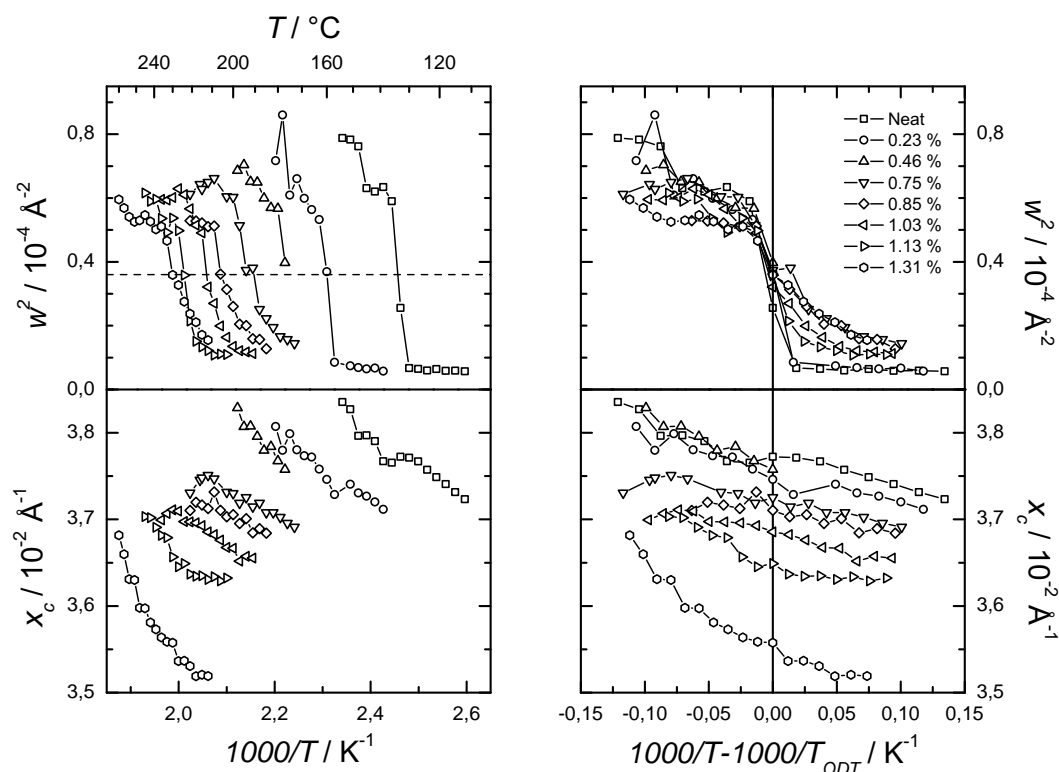
<sup>3</sup>Für PS–P2VP wurde eine mittlere Dichte berechnet, wobei angenommen wurde, dass PS und P2VP annähernd gleiche Dichten haben. Werte für die Dichte von PS findet man bspw. in [84]. Die entsprechende Berechnung in Gleichung (6.8) soll lediglich als Abschätzung des Volumeneffekts dienen.



**Abbildung 6.8:** Links: Streukurven für PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> unterschiedlicher Salzkonzentration bei 180 °C. Der Wert der Konzentration entspricht jeweils dem molaren Verhältnis [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] : [EO]. Die vertikale gestrichelte Linie dient als Hilfe zur Unterscheidung der Werte der Peakpositionen. Rechts: Streudaten (offene Kreise) für PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> unterschiedlicher Salzkonzentration bei 180 °C zusammen mit den Kurvenanpassungen (blaue Linien) dieser Daten an Gleichung (6.1). In beiden Diagrammen wurden die Kurven zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

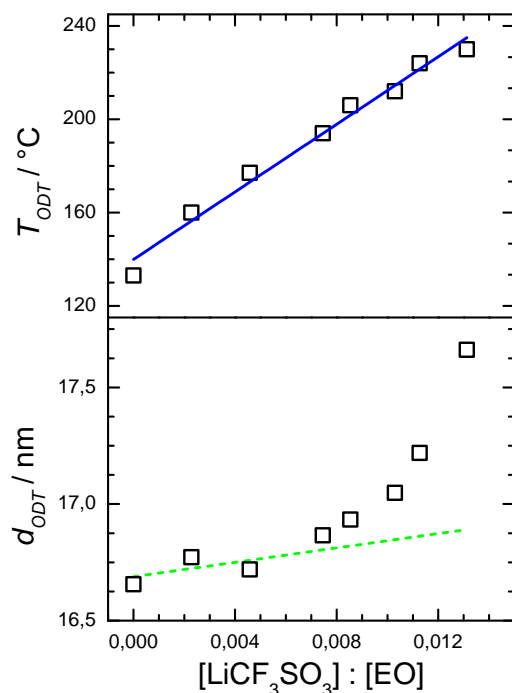
in PEO und nicht in PS löst (vgl. Resultate der kalorimetrischen Charakterisierung in Unterabschnitt 5.2.2). Der Vergleich mit den entsprechenden Werten in PS-P2VP zeigt, dass in PS-PEO eine Änderung der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  bereits bei geringeren Salzkonzentrationen als in PS-P2VP auftrat. In Abbildung 6.9 erkennt man außerdem, dass im Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen  $x_c$  oberhalb molarer Verhältnisse von 1 % Abweichungen von der linearen Abnahme nahe der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  auftraten.

Um die Änderungen im thermodynamischen Verhalten und in der Konformation der Ketten infolge der Salzzugabe wohldefiniert auszuwerten, wurden auch für PS-PEO die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung bezüglich einer reduzierten reziproken Temperatur  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}}$  dargestellt, wie in Abbildung 6.9 zu erkennen ist. Dort erkennt man außerdem, dass die quadrierten Peakbreiten für alle Salzkonzentrationen bei  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}} = 0$  in einem Wert von  $w^2(T_{\text{ODT}}) = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^2$  übereinstimmen. Darüber hinaus entspricht dieser Wert auch dem Wert von  $w^2(T_{\text{ODT}})$ , der im Fall von PS-P2VP in Abbildung 6.6 gefunden wurde. Demnach sollten nach Gleichung (6.2) PS-P2VP und PS-PEO am



**Abbildung 6.9:** Temperaturabhängigkeit der Parameter der Anpassung der Streudaten an Gleichung (6.1) für PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Die Werte für das molare Verhältnis [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[EO] zwischen Salz- und EO-Molekülen sind in der Legende angegeben. *Links:* Quadrierte Peakbreiten  $w^2$  und die Peakposition  $x_c$  jeweils aufgetragen gegenüber der reziproken Temperatur  $1000/T$ . Der Wert der quadrierten Peakbreiten am Übergang  $w^2(T_{\text{ODT}})$  ist durch die horizontale gestrichelte Linie angezeigt. *Rechts:* Ebenfalls die quadrierten Peakbreiten  $w^2$  und die Peakposition  $x_c$ , hier allerdings als Funktion einer reduzierten reziproken Temperatur  $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}}$ .

Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase auch den gleichen Wert für  $\chi N$  annehmen. Innerhalb theoretischer Beschreibungen erwartet man genau dieses Verhalten, nämlich dass alle Blockcopolymere unabhängig von ihrer genauen chemischen Zusammensetzung am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase einen konstanten Wert für  $\chi N$  annehmen [18, 29]. Der Befund eines konstanten Wertes für die quadrierten Peakbreiten  $w^2(T_{\text{ODT}})$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase zum einen innerhalb der betrachteten Systeme, aber auch zwischen den beiden Systemen, rechtfertigt somit die thermodynamische Beschreibung der Systeme bei den hier untersuchten Salzkonzentrationen als Blockcopolymere mit effektivem Wechselwirkungsparameter und zeigt zudem, dass Gleichung (6.3) eine gerechtfertigte Annahme darstellt. In der Temperaturabhängigkeit der quadrierten Peakbreiten in Abbildung 6.9 erkennt man, dass die Kurven verschiedener Salzkonzentrationen oberhalb von der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  ( $1000/T - 1000/T_{\text{ODT}} < 0$ ) nahezu übereinstimmen, wohingegen unterhalb von  $T_{\text{ODT}}$  die Kurven deutlich voneinander abweichen. Diese ebenso vom zugegebenen



**Abbildung 6.10:** *Oben:* Die Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  (offene Quadrate) für PS–PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymerelektrolyte als Funktion des molaren Verhältnisses [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[EO] zwischen Salzmolekülen und EO-Monomeren. Die lineare Kurvenanpassung (blaue Linie) lieferte  $T_{\text{ODT}} = (140 \pm 3)^\circ\text{C} + (7247 \pm 386)^\circ\text{C} \cdot x_m$ , wobei  $x_m$  das molare Verhältnis bezeichnet. *Unten:* Die Domänenabstände  $d_{\text{ODT}}$  ( $d = 2\pi/x_c$ ) (offene Quadrate) an der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  als Funktion des molaren Verhältnisses [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[EO] zwischen Salzmolekülen und EO-Monomeren. Die gestrichelte Linie zeigt die Zunahme des Domänenabstandes entsprechend dem Volumen des hinzugefügten Salzes.

Salz hervorgerufenen Effekte in der *geordneten* Phase von PS–PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> lagen nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit und sollen daher auch nicht weiter besprochen werden. In Abbildung 6.9 erkennt man zudem an der Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen, dass die Werte der Peakposition  $x_c$  an der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  analog zum Verhalten in PS–P2VP mit zunehmender Salzkonzentration abnehmen. Auch in PS–PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> sind entsprechend Gleichung (6.6) und Gleichung (6.7) die Unterschiede in den Werten der Domänenabstände  $d_{\text{ODT}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase bei verschiedenen Salzkonzentrationen einzig auf *direkte* Effekte des Salzes (Koordination oder Volumen des Salzes) zurückzuführen.

Zur Diskussion dieser direkten Effekte wurden wie auch für PS–P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> die Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  und der Domänenabstand  $d_{\text{ODT}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase als Funktion der Salzkonzentration in Abbildung 6.10 dargestellt. Man erkennt, dass die Werte der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  auch für PS–PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> linear mit zunehmender Salzkonzentration zuge-

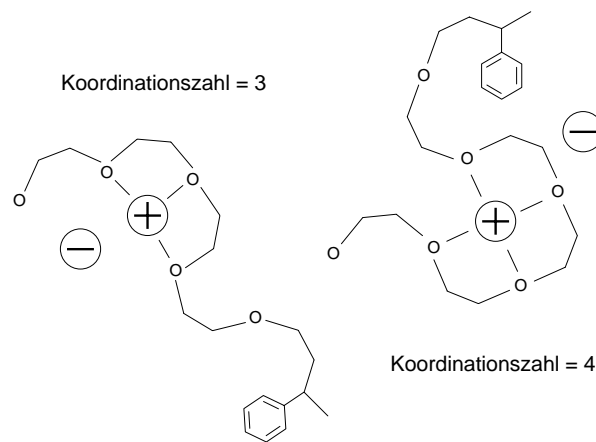
nommen haben. Allerdings ist die Erhöhung der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  in PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in etwa viermal so stark wie die in PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, was man leicht aus den Anstiegen der jeweiligen linearen Anpassungen ablesen kann. In Abbildung 6.10 ist außerdem der Domänenabstand  $d_{\text{ODT}}$  am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase als Funktion des molaren Verhältnisses [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]:[EO] dargestellt. Die dem Volumen des zugefügten Salzes geschuldete Zunahme von  $d_{\text{ODT}}$  ist als gestrichelte Linie gezeigt und wurde entsprechend Gleichung (6.8) berechnet, wobei folgende Werte  $\rho_{\text{Salz}} = 1,9 \text{ g cm}^{-3}$  und  $\rho_{\text{BCP}} = 0,98 \text{ g cm}^{-3}$  für die Dichten<sup>4</sup> von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und PS-PEO eingesetzt wurden [84, 112]. Beginnend bei Werten des molaren Verhältnisses oberhalb von etwa 1% wichen die Werte des Domänenabstandes  $d_{\text{ODT}}$  an der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase signifikant von der einfachen Zunahme von  $d_{\text{ODT}}$  gemäß dem Salzvolumen ab. Folglich wurde wie in PS-P2VP neben der Zunahme von  $d_{\text{ODT}}$  durch das zugefügte Volumen des Salzes auch in PS-PEO eine zusätzliche stärkere Zunahme des Domänenabstandes  $d_{\text{ODT}}$  an der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase gefunden. Für einen Wert des molaren Verhältnisses von 1,31%, was einem Verhältnis von Salzmolekülen zu Monomeren von 1:76 entspricht, nahm der Domänenabstand  $d_{\text{ODT}}$  an der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase um etwa 4% zu. Diese Zunahme des Domänenabstandes kann auf eine Kettenstreckung infolge der Koordination von PEO-Ketten mit Lithium-Ionen zurückgeführt werden (vgl. Unterabschnitt 5.2.2: Die Ionen werden hauptsächlich durch EO-Monomere gelöst).

### 6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine Analysemethode auf Grundlage von Röntgenstreuexperimenten vorgestellt, die es erlaubt verschiedene salzkonzentrationsabhängige Effekte auf die Domänengröße in Blockcopolymerelektrolyten zu separieren. Sowohl für PS-P2VP-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> als auch für PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Blockcopolymerelektrolyte wurden erhebliche Erhöhungen der Übergangstemperatur  $T_{\text{ODT}}$  bei zunehmender Konzentration des Salzes LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> gefunden. Außerdem nahm für die beiden untersuchten Systeme der Domänenabstand mit zunehmender Salzkonzentration zu. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass man Blockcopolymerelektrolyte mit geringer Salzkonzentration als Blockcopolymer mit einem effektiven Wechselwirkungsparameter  $\chi_{\text{eff}}$  beschreiben kann. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass für die untersuchten Blockcopolymerelektrolyte die Zunahme des Domänenabstandes infolge höherer Salzkonzentration eindeutig auf die folgenden drei Effekte zurückgeführt werden kann:

1. Kettenstreckung durch stärkere Unverträglichkeit bei höherer Konzentration

<sup>4</sup>Für das Blockcopolymer wurde eine mittlere Dichte berechnet. Für die Dichten von PS und PEO wurden die in [84] angegebenen Werte bei 180 °C eingesetzt. Die entsprechende Berechnung mittels Gleichung (6.8) soll lediglich als Abschätzung des Volumeneffekts dienen.

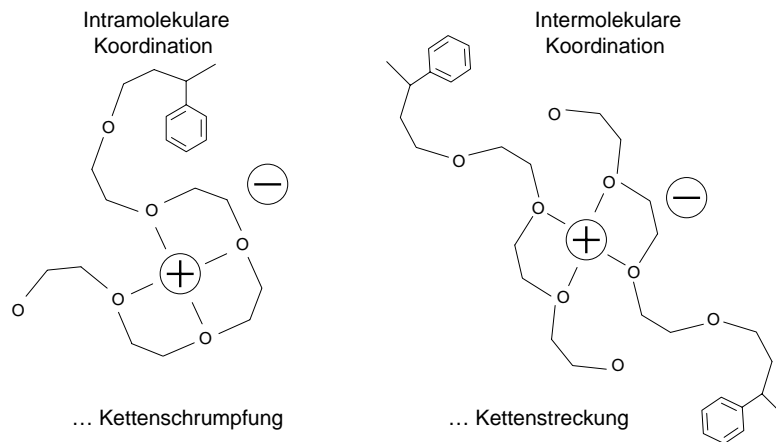


**Abbildung 6.11:** Schematische Darstellung des möglichen Einflusses verschiedener Koordinationszahlen auf die PS-PEO-Kettenstruktur.

2. zusätzliches Volumen durch das Salz
3. Kettenstreckung durch Koordination zwischen Ionen und Monomeren

Diese drei Effekte konnten voneinander getrennt werden, indem die konzentrationsabhängigen Domänenabstände an der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase miteinander verglichen worden sind. Die Voraussetzung dieses Vergleichs, dass alle Blockcopolymerelektrolyte am Phasenübergang identische Unverträglichkeiten  $(\chi_{\text{eff}}N)_{\text{ODT}}$  besitzen, konnte experimentell als erfüllt nachgewiesen werden. Dieser in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Ansatz ermöglicht die Untersuchung der Kettenkonformationsänderungen, die durch Koordination zwischen Ionen und Monomeren in Blockcopolymerelektrolyten entstehen. Für beide hier untersuchten Systeme, PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, führte die Koordination zu einer Streckung der Blockcopolymerketten.

Es könnte überraschen, dass neben PS-P2VP auch in PS-PEO die Veränderung der Kettenkonformation durch die Koordination mit Lithium-Ionen zu einer *Vergrößerung* des Domänenabstandes führt. Sowohl durch molekulardynamische Simulationen als auch mit Hilfe von Neutronenkleinwinkelstreuung wurde für PEO/Li Homopolymerelektrolyte gezeigt, dass sich der gesamte Gyrationradius der PEO-Ketten durch Koordination mit Lithium-Ionen *verkleinert* [113, 114]. Allerdings zeigten die detaillierten Simulationsergebnisse, dass solche Ketten, bei denen ein bis drei EO-Monomere mit Lithium-Ionen koordinierten, ihren Gyrationradius tatsächlich vergrößerten. Nur diejenigen Ketten verkleinerten ihren Gyrationradius, bei denen mehr als drei Monomere mit einem Lithium-Ion koordinierten (vgl. Ab-



**Abbildung 6.12:** Schematische Darstellung des möglichen Effekts inter- und intramolekularer Koordination auf die Kettenstruktur in PS-PEO.

bildung 6.11). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass Veränderungen der Kettenkonformation in PEO-Homopolymeren durch Koordination mit Lithium-Ionen verschieden von denen in PS-PEO-Blockcopolymeren sind. An dieser Stelle kann über die Ursache nur spekuliert werden. So könnte bspw. in Blockcopolymeren durch die bereits ohne Salz existierende Kettenstreckung vorwiegend intermolekulare Koordination auftreten oder die Koordinationszahl drei häufiger werden. In Abbildung 6.11 und Abbildung 6.12 ist dargestellt, dass beide Effekte zu zusätzlicher Kettenstreckung führen könnten. Für die sehr intensiv untersuchten PEO-Homopolymerelektrolyte ist hingegen bekannt, dass sich der Gyrationradius der PEO-Ketten infolge einer Koordination mit Ionen verkleinert, sich die Ketten also *nicht* strecken. Dort ist die Wahrscheinlichkeit intramolekularer Koordination bedeutend höher als die intermolekularer Koordination. Weiterhin sind Koordinationszahlen von drei oder vier am häufigsten. Weitergehende theoretische Arbeit wäre hier hilfreich, um diese Unterschiede der Effekte der Koordination in Blockcopolymeren und Homopolymeren herauszuarbeiten.

Kürzlich haben Gomez et al. gezeigt, dass eine Veränderung der Kettenkonformation auch die Koordination zwischen Lithium-Ionen und PEO in Mischungen aus PS-PEO und LiTFSI beeinflusst [115]. Mittels energiegefilterter Transmissionselektronenmikroskopie haben sie gezeigt, dass Lithium-Ionen mit zunehmender Unverträglichkeit  $\chi N$  vorwiegend auf den mittleren Teil einer PEO-Lamelle beschränkt sind. In der vorliegenden Arbeit wurden solche Veränderungen der Koordination zwischen Lithium-Ionen und PEO nicht beobachtet, da die Domänenabstände bezüglich des Wertes von  $(\chi N)_{\text{ODT}}$  normiert wurden.



---

Der hier vorgestellte Ansatz könnte auch für eine vergleichbare Untersuchung in Mischungen von Blockcopolymeren und ionischen Flüssigkeiten nützlich sein. In konzentrierten Lösungen von PS-PEO Blockcopolymeren in der ionischen Flüssigkeit [EMI][TFSI] [116] und von PS-P2VP Blockcopolymeren in [Im][TFSI] [117] verhielt sich der Domänenabstand bei hohen Polymerkonzentrationen, das heißt niedrigen Konzentrationen der ionischen Flüssigkeiten, sehr ähnlich zum Domänenabstand der Blockcopolymerelektrolyte geringer Salzkonzentration in der vorliegenden Arbeit. Es wäre sicher sehr interessant, Konformationsänderungen der Copolymere in Lösungen ionischer Flüssigkeiten zu untersuchen.



# 7 Thermodynamische Stabilität der geordneten Phase einer PS-P2VP Schmelze in elektrischen Feldern

Im letzten Kapitel wurde u.a. gefunden, dass die Zugabe von Salz zu einem PS-P2VP Blockcopolymer die thermodynamische Stabilität der geordneten Phase deutlich erhöhen kann. Dies zeigte sich in einer starken Erhöhung der Übergangstemperatur von der ungeordneten zur geordneten Phase. In diesem Kapitel soll der Einfluss eines elektrischen Feldes auf diese Stabilität untersucht werden.

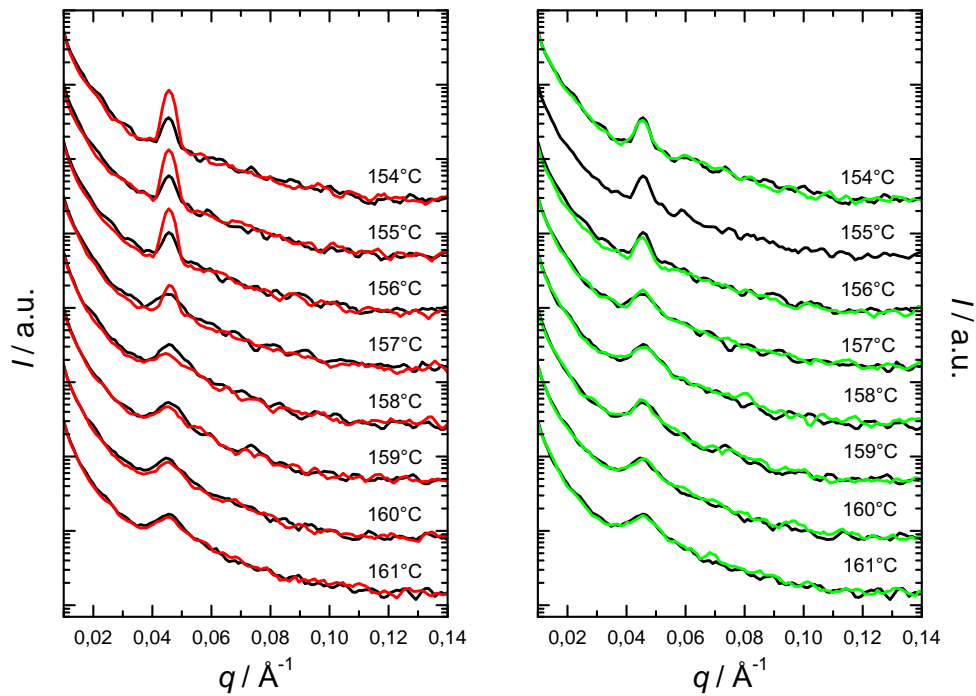
Alle temperaturabhängigen Streumessungen im elektrischen Feld wurden mit dem Probenhalter durchgeführt, der in Abschnitt 4.3 beschrieben ist. Die Beschreibung der Präparation der PS-P2VP-Filme für diese Messungen befindet sich in Unterabschnitt 5.1.2. Die Dauer einer einzelnen isothermen Streumessung betrug 10 min, nachdem jeweils zunächst für 5 min die Temperatur equilibriert wurde.

## 7.1 Feldinduzierte Verschiebung der Übergangstemperatur

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass ein hohes elektrisches Feld Einfluss auf die Übergangstemperatur zwischen ungeordneter und geordneter Phase in einer PS-P2VP-Schmelze hat. Bei einem Kühlen der ungeordneten Phase in Anwesenheit des Feldes findet der Übergang zur geordneten Phase bei einer *höheren* Temperatur als in Abwesenheit des Feldes statt. Folglich begünstigt das Feld das Einstellen der geordneten Phase. Die Verschiebung beträgt  $1\text{ °C}$  bei einer Feldstärke von  $30\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ .

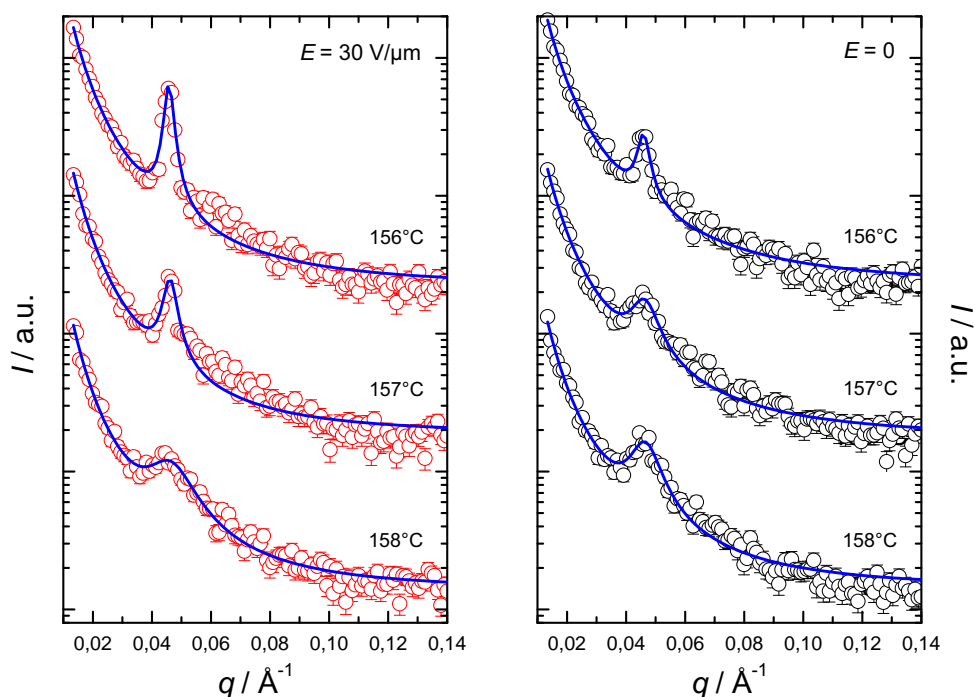
### 7.1.1 Ergebnisse

In Abbildung 7.1 sind Streukurven während des Kühlens in An- und Abwesenheit eines elektrischen Feldes gezeigt. Daran soll im Folgenden der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Übergangstemperatur zur geordneten Phase gezeigt werden. Zunächst erkennt man, dass für alle Kurven die Peaks bei höheren Temperaturen breiter sind als die bei den niedrigeren Temperaturen, was das Auftreten des Übergangs zur geordneten Phase anzeigt. Darüber hinaus ist für  $T \leq 157\text{ °C}$  die Streuintensität in Anwesenheit des Feldes höher als die in Abwesenheit des Feldes. Bei  $157\text{ °C}$  erkennt man neben der vergrößerten Intensität des Peaks in Anwesenheit des Feldes außerdem eine verminderte Breite dieses Peaks gegenüber dem in



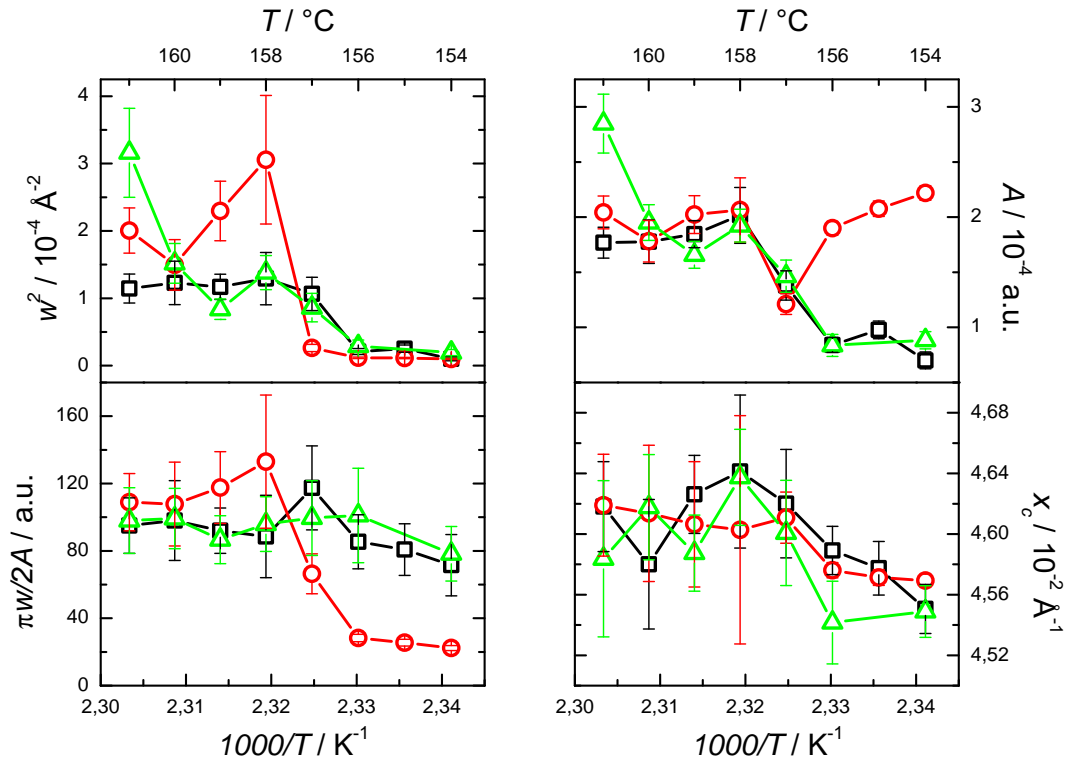
**Abbildung 7.1:** PS-P2VP, Filmdicke  $(23 \pm 5) \mu\text{m}$ , Dicke des isolierenden Kaptons  $24 \mu\text{m}$ , Messungen jeweils bei einem Winkel von  $0^\circ$  zwischen Strahlrichtung und Probennormale. *Links:* Streukurven eines Kühllaufes nahe ODT bei entsprechend angegebenen Temperaturen in Abwesenheit (schwarze Linie) und in Anwesenheit (rote Linie) eines elektrisches Feldes von  $(30 \pm 2) \text{V} \mu\text{m}^{-1}$ . *Rechts:* Streukurven eines Kühllaufes nahe ODT bei entsprechend angegebenen Temperaturen in Abwesenheit eines elektrischen Feld vor (schwarze Linie) und nach (grüne Linie) dem links in rot gezeigten Kühllauf in Anwesenheit des Feldes. Daten bei verschiedenen Temperaturen sind vertikal verschoben.

Abwesenheit des Feldes, was eine Vergrößerung der Übergangstemperatur infolge der Feldanwendung andeutet. Um nachzuweisen, dass die Änderungen tatsächlich eine Folge des elektrischen Feldes waren und um sicherzustellen, dass der thermische Kontakt während der gesamten Dauer des Experiments identisch blieb, wurde ein weiterer Kühllauf ohne elektrisches Feld durchgeführt. Die entsprechenden Streukurven sind zusammen mit denjenigen, die vor Anwendung des Feldes erhalten wurden (schwarz), in grün dargestellt. Die gute Übereinstimmung der Streukurven bei den jeweiligen Temperaturen bestätigt, dass die erhöhte Intensität der Peaks und deren verringerte Breite bei  $157^\circ\text{C}$  tatsächlich Folgen des angelegten elektrischen Feldes waren. Für eine quantitative Auswertung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Übergangstemperatur zur geordneten Phase, wurden die Daten an Gleichung (6.1) angepasst, was in Abbildung 7.2 gezeigt ist. Die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Fit-Parameter ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Dort ist in den Peakbreiten sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit des Feldes ein Sprung auf niedrigere Werte erkennbar, der im Fall des angelegten Feldes be-



**Abbildung 7.2:** Ausgewählte Streudaten (offene Kreise) aus Abbildung 7.1 bei drei verschiedenen Temperaturen nahe ODT. Die blauen durchgezogenen Linien entsprechen jeweils einer Anpassung der Daten an Gleichung (6.1) *Links:* Streudaten in Anwesenheit des Feldes gezeigt als offene rote Kreise. *Rechts:* Streudaten in Abwesenheit des Feldes gezeigt als offene schwarze Kreise.

reits bei  $157^\circ\text{C}$  stattfand, wohingegen ohne Feld der entsprechende Wert erst bei  $156^\circ\text{C}$  erreicht wurde. Im Vergleich der Werte der Flächen zeigte sich im Feld unterhalb  $156^\circ\text{C}$  eine signifikante Vergrößerung gegenüber den Werten im feldfreien Fall. Dieser Effekt ist eine Folge der Orientierung der Grenzflächen durch das Feld und wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Oberhalb von  $156^\circ\text{C}$  sind keine Unterschiede zwischen den Werten der Flächen erkennbar. Die Werte der Fläche vor und nach Anwenden des Feldes zeigten im gesamten Temperaturbereich keine signifikanten Unterschiede. In den Werten der inversen Maxima der Peaks heben sich entsprechende Veränderungen in der Breite und der Fläche der Peaks auf, so dass im Fall ohne angelegtes Feld die inverse Amplitude temperaturunabhängig ist. Für das angelegte Feld entspricht die Temperaturabhängigkeit der inversen Maxima in etwa der der Peakbreiten. Die Peakpositionen waren im Messbereich weitgehend temperaturunabhängig (tendenziell abnehmend) - ein Einfluss des Feldes war nicht erkennbar. Die bisher vorgestellten Messungen zeigen also, dass die Übergangstemperatur im elektrischen Feld um ca. 1 K zu höheren Temperaturen verschoben wurde.



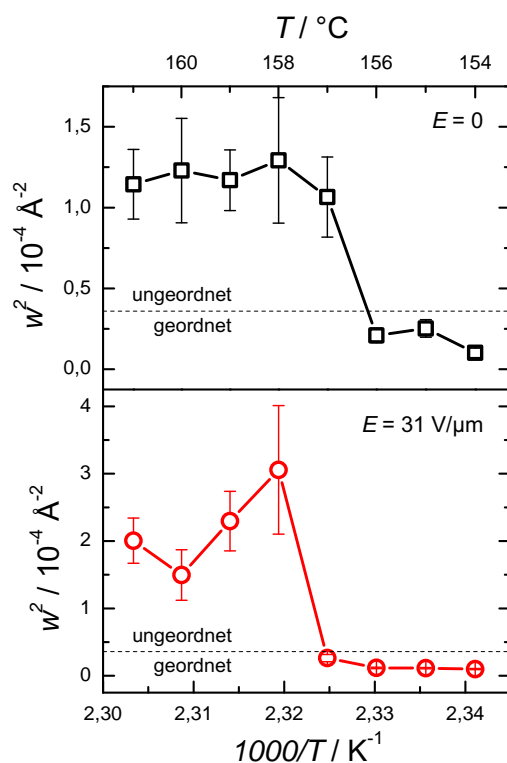
**Abbildung 7.3:** Temperaturabhängigkeit der Fit-Parameter für die Kühläufe aus Abbildung 7.1 in Anwesenheit (rote offene Kreise) des Feldes sowie vor (schwarze offene Quadrate) und nach (grüne offene Dreiecke) Anwenden des elektrischen Feldes. *Links:* Quadrierte Breite der Peaks,  $w^2$ , und inverse Amplitude der Peaks,  $\pi w/2A$ , jeweils als Funktion der inversen Temperatur  $1000/T$ . *Rechts:* Fläche des Peaks,  $A$ , und Peakposition  $x_c$  als Funktion der inversen Temperatur  $1000/T$ .

### 7.1.2 Diskussion

Zusammenfassend ist der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Übergangstemperatur zur geordneten Phase in Abbildung 7.4 dargestellt. Man erkennt, dass in Anwesenheit des Feldes PS-P2VP im Kühlen bereits bei  $157^\circ\text{C}$  in der geordneten Phase war. Im Gegensatz dazu war in Abwesenheit des Feldes das System bei  $157^\circ\text{C}$  noch in der ungeordneten Phase, so dass für PS-P2VP der folgende Zusammenhang formuliert werden kann:

$$T_{\text{ODT}}^{30\text{ V } \mu\text{m}^{-1}} = T_{\text{ODT}}^0 + 1^\circ\text{C}.$$

Demnach begünstigt das Anwenden eines hohen elektrischen Feldes die geordnete Phase in einer Schmelze von symmetrischen PS-P2VP Blockcopolymeren. Die theoretisch möglichen Effekte des Feldes auf die Struktur geordneter Phasen wurden in Unterabschnitt 3.3.3 anhand von Gleichung (3.53) diskutiert. Der hier gefundene Effekt würde bedeuten, dass im Rahmen einer mittleren Feldtheorie für PS-P2VP  $\partial^2\epsilon/\partial\phi^2 > 0$  sein müsste. Allerdings lässt sich diese Aussage wie in Unterabschnitt 3.3.3 erläutert nicht weiter überprüfen oder in der chemischen Struktur von PS-P2VP begründen.



**Abbildung 7.4:** Temperaturabhängigkeit der quadrierten Werte der Peakbreiten für die Kühlläufe aus Abbildung 7.1 in Anwesenheit (rote offene Kreise) des Feldes und vor Anwenden des elektrischen Feldes (schwarze offene Quadrate). Die gestrichelte Linie verläuft jeweils bei einem Wert von  $w_{\text{ODT}}^2 = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ , der eine (in der gesamten vorliegenden Arbeit benutzte) empirische Grenze zwischen der ungeordneten und der geordneten Phase angibt.

Andererseits könnte die Stabilisierung der geordneten Phase auch durch die feldinduzierte Unterdrückung von Fluktuationen entstanden sein. So wird in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, dass in Anwesenheit eines elektrischen Feldes Zusammensetzungsfluktuationen unterdrückt und die Übergangstemperatur zur geordneten Phase infolgedessen zu höheren Temperaturen verschoben wird. Diese Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen lässt zumindest vermuten, dass die in der vorliegenden Arbeit gefundene Verschiebung der Übergangstemperatur zur geordneten Phase ihre Ursache in der Unterdrückung von Zusammensetzungsfluktuationen haben könnte.

Wie bereits erwähnt wurde in der bisher einzigen experimentellen Untersuchung zum Einfluss elektrischer Felder auf den Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase gezeigt, dass in konzentrierten Blockcopolymerlösungen von symmetrischem PS-PI in Toluol die Übergangstemperatur durch die Anwesenheit eines elektrischen Feldes *vermindert* wird [67]. Dies ist nicht notwendigerweise ein Widerspruch zum in der vorliegenden Arbeit gefundenen Effekt. Entsprechend Gleichung (3.53) wird vorhergesagt, dass die ungeordnete Phase favorisiert wird, falls  $\partial^2 \epsilon / \partial \bar{\phi}^2 < 0$  gilt. In diesem Fall würden auch bereits ausgerichtete Lamellen in

Anwesenheit ausreichend starker Felder in die ungeordnete Phase übergehen.

Ähnlich wie in Mischungen von niedermolekularen Flüssigkeiten könnte der Unterschied im Effekt des Feldes möglicherweise davon abhängen, ob die Systeme polar oder polarisierbar sind [73]. Für Blockcopolymeren käme gegenüber niedermolekularen Substanzen noch die Frage nach eventuell vorhandenen permanenten Dipolmomenten relativ zum Kettenrückgrat hinzu. So haben Schmidt et al. [68] zeigen können, dass die permanenten Dipolmomente der Monomere in PI, die entlang des Polymerrückgrates orientiert sind, in elektrischen Feldern zu einer Deformation der PI-Polymerknäule führen.

## 7.2 Orientierung von Grenzflächen nahe der Übergangstemperatur

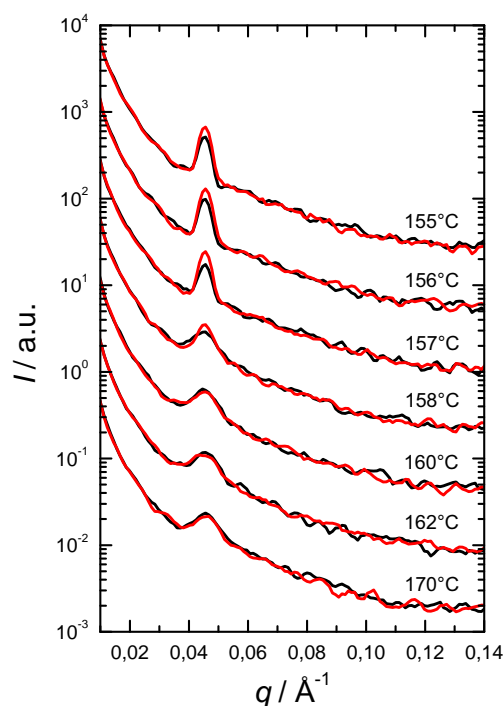
Wie oben bereits erwähnt, kann eine Ausrichtung der geordneten Mikrophasenstruktur im elektrischen Feld die beobachteten Peakintensitäten beeinflussen. Um diesen Effekt näher zu untersuchen und einen eventuellen Einfluss dieses Effekts auf die Datenauswertung und damit die oben getroffene Aussage bezüglich der Verschiebung der Übergangstemperatur auszuschließen, werden im Folgenden zu den obigen Messungen analoge Experimente vorgestellt. Diese wurden jedoch bei einem Winkel zwischen Röntgenstrahl und Probenormale von  $45^\circ$  (vgl. Abbildung 4.4) durchgeführt. In diesem Fall schließt der Röntgenstrahl auch mit dem elektrischen Feldvektor einen Winkel von  $45^\circ$  ein. Dies erlaubt eine Untersuchung von Orientierungseffekten, was bereits in Unterabschnitt 2.1.2 anhand von Abbildung 2.4 erläutert wurde.

In diesem Abschnitt wird eine Untersuchung zur feldinduzierten Orientierung der Grenzflächen in der Schmelze von PS-P2VP Blockcopolymeren in einem Temperaturbereich nahe der Übergangstemperatur zur geordneten Phase unter Anwendung hoher Feldstärken gezeigt. Anhand der azimuthalen Abhängigkeit der Streuintensität bei schrittweisem Kühlen wurde gefunden, dass in Anwesenheit eines elektrischen Feldes wie erwartet bevorzugt feldparallele Lamellen (siehe bspw. Gleichung (3.53)) auftraten. Diese Vorzugsorientierung in Anwesenheit eines elektrischen Feldes wurde insbesondere direkt am Übergang zur geordneten Phase gefunden. In der ungeordneten Phase hingegen konnte anhand der vorliegenden Daten keine Orientierung von Zusammensetzungsfluktuationen gefunden werden.

### 7.2.1 Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von Abbildung 7.5 soll der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Orientierung von Grenzflächen in einer Schmelze von PS-P2VP Blockcopolymeren diskutiert werden. Dort sind zunächst azimuthal gemittelte Streuprofile gezeigt. Man erkennt, dass für  $T \leq 158^\circ\text{C}$  die Intensitäten der Peaks in Anwesenheit höher als die in Abwesenheit des Feldes sind. Die entsprechende quantitative Auswertung dieser Streukurven in Abbildung 7.6 zeigt, dass tatsächlich die Flächen der Peaks in der

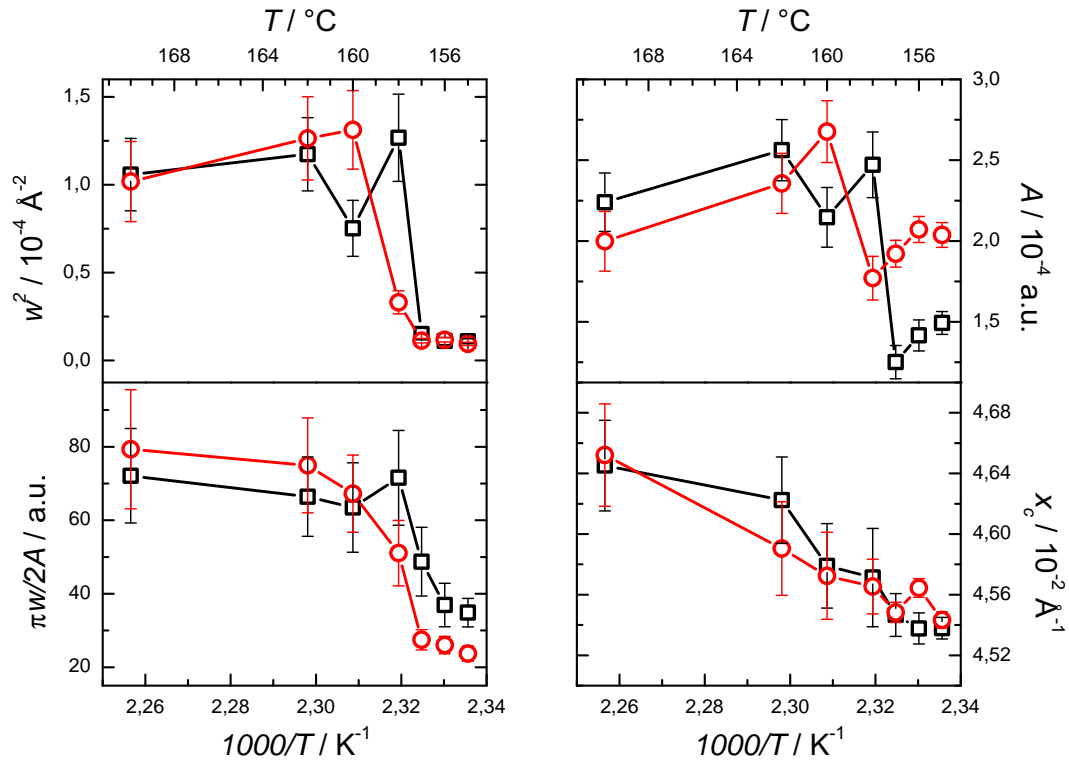




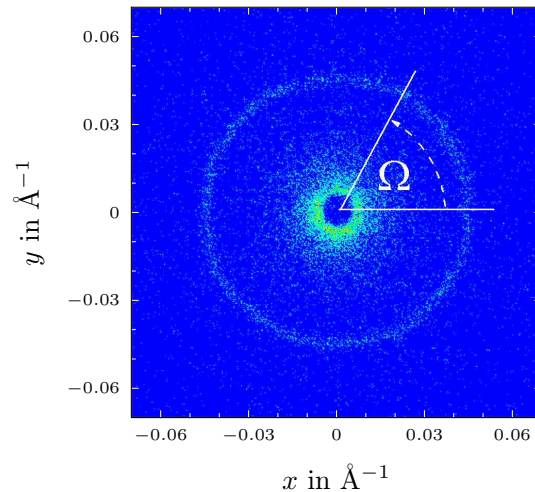
**Abbildung 7.5:** PS-P2VP, Filmdicke  $(22 \pm 3) \mu\text{m}$ , Dicke des isolierenden Kaptons  $24 \mu\text{m}$ , Messungen jeweils bei einem Winkel von  $45^\circ$  zwischen Strahlrichtung und Probennormale. Streukurven eines Kühllaufes nahe ODT bei entsprechend angegebenen Temperaturen in Abwesenheit (schwarze Linie) und in Anwesenheit (rote Linie) eines elektrisches Feldes von  $(31 \pm 2) \text{V} \mu\text{m}^{-1}$ . Daten bei verschiedenen Temperaturen sind vertikal verschoben.

geordneten Phase in Anwesenheit des Feldes signifikant größer sind als die in Abwesenheit des Feldes. Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Vergrößerung der Flächen eine Folge der erwarteten feldinduzierten Orientierung der Lamellen ist. Zunächst soll aber noch bemerkt werden, dass sich die in Abschnitt 7.1 gefundene Verschiebung des Übergangs zur geordneten Phase bestätigt. In den Peakbreiten fand der Sprung in den hier gezeigten Daten auf niedrigere Werte im Fall des angelegten Feldes bereits bei  $158^\circ\text{C}$  statt, wohingegen ohne Feld der entsprechende Wert erst bei  $157^\circ\text{C}$  erreicht wurde. Man beachte, dass sich die absoluten Übergangstemperaturen in Abbildung 7.1 und Abbildung 7.5 unterscheiden, die feldinduzierte relative Verschiebung der Übergangstemperaturen aber in beiden Fällen  $1^\circ\text{C}$  beträgt. Der absolute Temperaturunterschied ist vermutlich auf unterschiedlich guten thermischen Kontakt der beiden Proben zurückzuführen. Auch die Peakpositionen und die inversen Amplituden zeigen analoges Verhalten zu dem in Abbildung 7.3.

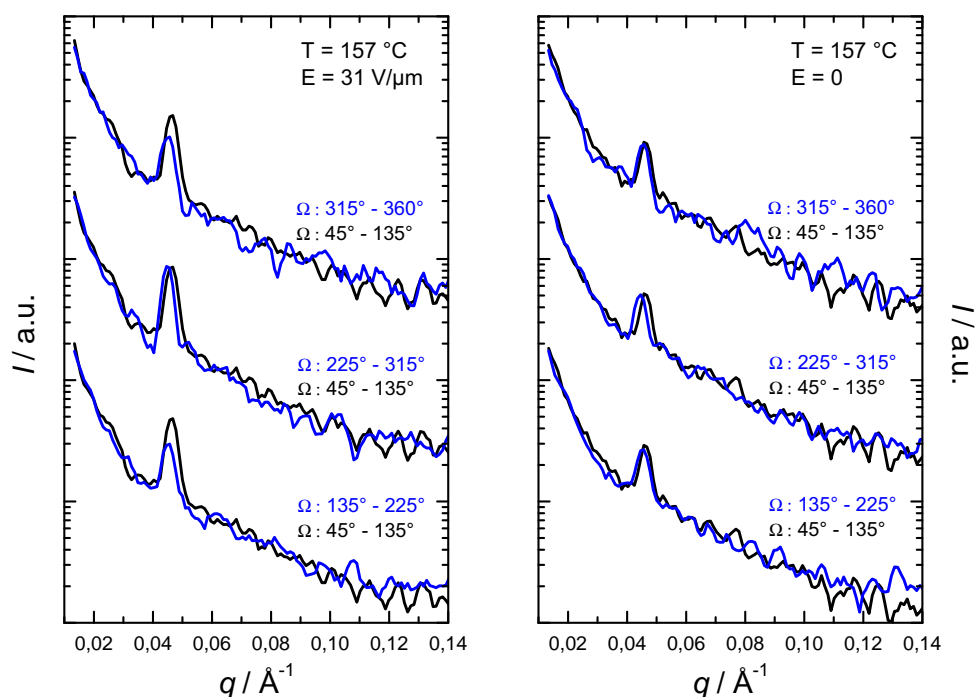
In Abbildung 7.7 ist ein typisches 2D-Streubild für die Messungen von PS-P2VP-Filmen in Anwesenheit des Feldes gezeigt. Dieses Bild macht deutlich, dass die Streuintensität in den hier vorgestellten Messungen relativ schwach war. Die Statistik dieser Daten erlaubt keine direkte Darstellung der azimuthalen Abhängigkeit



**Abbildung 7.6:** Temperaturabhängigkeit der Fit-Parameter für die Kühlläufe aus Abbildung 7.5 in Anwesenheit des Feldes (rote Kreise) sowie vor Anwenden des elektrischen Feldes (schwarze Quadrate). *Links:* Quadrierte Breite der Peaks,  $w^2$ , und inverse Amplitude der Peaks,  $\pi w/2A$ , jeweils als Funktion der inversen Temperatur  $1000/T$ . *Rechts:* Fläche des Peaks,  $A$ , und Peakposition  $x_c$  als Funktion der inversen Temperatur  $1000/T$ .



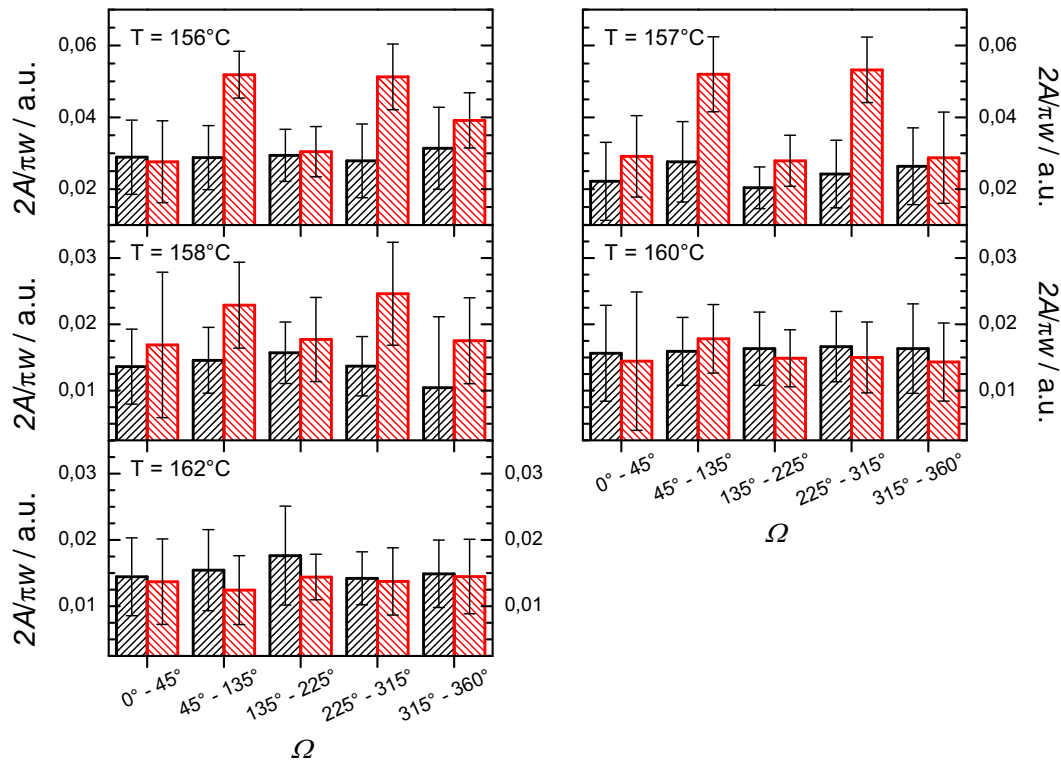
**Abbildung 7.7:** 2D-Streubild für PS-P2VP aus Abbildung 7.5 allerdings bei einem Winkel von  $0^\circ$  zwischen Strahlrichtung und Probennormale und einer Temperatur von  $154^\circ\text{C}$ . Dabei bezeichnet  $\Omega$  den Azimutalwinkel des Streubilds.



**Abbildung 7.8:** Dieselben Messungen wie in Abbildung 7.5 bei einer Temperatur von  $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ , allerdings wurden hier die einzelnen Streuprofile nur über den entsprechend angegebenen Bereich des Azimutalwinkels  $\Omega$  gemittelt. Dabei entspricht  $\Omega : 45^{\circ} - 135^{\circ}$  bspw. einer Mittlung um den „Nordpol“ des Streubilds in einem Bereich von  $\pm 45^{\circ}$  (Eine höhere Azimutalwinkelauflösung wurde wegen der dafür nicht ausreichenden Statistik der Daten vermieden). *Links:* Vergleich der Streuprofile verschiedener Bereiche des Azimutalwinkels  $\Omega$  in Anwesenheit eines elektrischen Feldes von  $31\text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ . *Rechts:* Vergleich der Streuprofile verschiedener Bereiche des Azimutalwinkels  $\Omega$  in Abwesenheit eines elektrischen Feldes.

der Intensität  $I(\Omega)$  des Streupeaks. Stattdessen werden über verschiedene Bereiche des Azimutalwinkels  $\Omega$  gemittelte Streuintensitäten miteinander verglichen, wie es in Abbildung 7.8 gezeigt ist.

Anhand von Abbildung 7.8 soll der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Abhängigkeit der Streuintensität vom Azimutalwinkel  $\Omega$  diskutiert werden. Man erkennt, dass ohne angelegtes elektrisches Feld die Peaks für die verschiedenen Azimutalwinkelbereiche sehr gut übereinstimmen. Folglich sind die Streubilder in Abwesenheit eines elektrischen Feldes wie erwartet isotrop. Demgegenüber steht eine azimutale Abhängigkeit der Peaks im Fall des angelegten elektrischen Feldes. Dort sind die Peaks im Bereich für  $\Omega : 135^{\circ} - 225^{\circ}$  und  $\Omega : 315^{\circ} - 360^{\circ}$  gegenüber denen für  $\Omega : 45^{\circ} - 135^{\circ}$  vermindert. Man beachte, dass  $\Omega : 45^{\circ} - 135^{\circ}$  (sowie  $\Omega : 225^{\circ} - 315^{\circ}$ ) der feldparallelen Orientierung der Grenzflächen entspricht (vgl. hierzu Unterabschnitt 2.1.2). Die Peaks für  $\Omega : 45^{\circ} - 135^{\circ}$  und  $\Omega : 225^{\circ} - 315^{\circ}$  in Anwesenheit des Feldes sind insbesondere größer als die entsprechenden Peaks in



**Abbildung 7.9:** Amplituden der Peaks,  $2A/\pi w$ , in verschiedenen Bereichen des Azimutalwinkels  $\Omega$  für die Kühlläufe aus Abbildung 7.5 in Anwesenheit des Feldes (rote Balken) sowie vor Anwenden des elektrischen Feldes (schwarze Balken) für die entsprechend angegebenen Temperaturen.

Abwesenheit des Feldes. Letzteres bedeutet, dass in Abbildung 7.5 die vergrößerte Intensität der Peaks in Anwesenheit des Feldes eine Folge vermehrt feldparalleler Lamellen ist.

In Abbildung 7.9 ist die azimutale Abhängigkeit der Amplituden für schrittweises Kühlen von der ungeordneten in die geordnete Phase gezeigt. Man erkennt, dass sich in Anwesenheit des elektrischen Feldes, beginnend bei  $158^\circ\text{C}$  die erwartete feldparallele Orientierung der Lamellen eingestellt hat. In Abwesenheit des Feldes sind die Amplituden über den gesamten untersuchten Temperaturbereich unabhängig vom Azimutalwinkel  $\Omega$ . Man beachte, dass entsprechend dem Verlauf der Peakbreiten in Abbildung 7.6 bei  $158^\circ\text{C}$  das System in Anwesenheit des Feldes geordnet, in Abwesenheit des Feldes allerdings ungeordnet war. Oberhalb von  $160^\circ\text{C}$ , d.h. in der ungeordneten Phase, wurde keine Anisotropie in Anwesenheit des Feldes und somit keine Orientierung der Zusammensetzungsfuktuationen, die in [72] vorhergesagt wurden, gefunden. Allerdings waren die Streuintensitäten in der ungeordneten Phase sehr gering, so dass angesichts der Statistik dieser Daten eine mögliche Anisotropie des Strukturfaktors hier nicht ausgeschlossen werden kann.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das thermodynamische Verhalten von symmetrischen Blockcopolymeren in der Nähe des Übergangs von der ungeordneten zur geordneten Phase unter der Wirkung zweier unterschiedlicher äußerer Einflüsse untersucht.

Zum einen wurden Systeme betrachtet, denen ein Lithiumsalz in kleinen Konzentrationen beigemischt wurde. Hier lag der Schwerpunkt darauf, eine detaillierte Analyse der Röntgenstreuendaten zu etablieren, die es erlaubt, unterschiedliche vom Salz hervorgerufene Effekte auf die Domänengrößen im geordneten Zustand zu separieren.

Zum anderen wurde für ein reines Blockcopolymer, ebenfalls mit Hilfe von Röntgenstreuexperimenten, der Einfluss hoher elektrischer Felder auf die Übergangstemperatur von der ungeordneten zur geordneten Phase untersucht.

Für die hier untersuchten Systeme PS-P2VP und PS-PEO, denen Lithiumtriflat beigemischt wurde, ist bekannt, dass hauptsächlich die polareren Blöcke P2VP und PEO für die Löslichkeit des Salzes verantwortlich sind, während der relativ unpolare PS-Block kaum zur Löslichkeit beiträgt. Für solche so genannten Blockcopolymer-elektrolyte mit heterogenen Löslichkeitseigenschaften wurde in einigen experimentellen Arbeiten schon bei sehr geringen Konzentrationen ein starker Einfluss des Salzes auf die Phasenübergangstemperatur und auf die Domänengröße in der geordneten Phase festgestellt. Prinzipiell können solche Änderungen in der Domänengröße durch drei unterschiedliche Effekte, die jedoch alle durch das Salz hervorgerufen werden, erklärt werden.

Die unterschiedliche Löslichkeit des Salzes in den verschiedenen Blöcken führt zunächst zu einer Verstärkung der chemischen Unverträglichkeit der Monomere der verschiedenen Blöcke. Eine größere Unverträglichkeit wiederum führt zu einer Kettenstreckung und somit zu einer Vergrößerung des Domänenabstandes, da so die Grenzflächen zwischen den unverträglichen Blöcken verkleinert werden. Eine weitere mögliche Ursache der Vergrößerung des Domänenabstandes liegt in der mit der Koordination von Ionen und Monomeren des Salz lösenden Blocks einhergehenden Konformationsänderung der Copolymere. Zuletzt kann auch das Eigenvolumen des beigemischten Salzes direkt zur Vergrößerung des Domänenabstands führen. In bisherigen Untersuchungen konnten diese Effekte nicht voneinander getrennt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Analyse vorgeschlagen, die es möglich macht, diese unterschiedlichen Einflüsse auf die Vergrößerung des Domänenabstands zu separieren. Grundlage dieser Analyse sind temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen an Blockcopolymer-elektrolyten im Bereich und insbesondere an der Übergangstemperatur von der geordneten zur ungeordneten Phase, die in der Arbeit

für PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und auch für PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> durchgeführt worden sind. Eine zentrale Voraussetzung der Analyse ist, dass sich das eigentlich ternäre System aus den zwei Blöcken und dem Salz als binäres System aus einem Block und dem zweiten Block plus Salz, d.h. als Diblockcopolymer mit verändertem zweiten Block, beschreiben lässt. Das bedeutet, dass einerseits die salzinduzierten Veränderungen der Wechselwirkungen zwischen den Monomeren durch einen *effektiven* Wechselwirkungsparameter beschrieben werden. Andererseits wird die grundlegende Eigenschaft von Blockcopolymeren, dass die Unverträglichkeit ( $\chi N$ ) am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase für alle Blockcopolymere denselben Wert besitzt, auf Blockcopolymerielektrolyte übertragen. Diese Annahme wurde für PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und für PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> experimentell überprüft und erwies sich als zulässig. Wendet man diese Aussage auf den Domänenabstand in Blockcopolymerielektrolyten an und vergleicht dessen Werte an der Übergangstemperatur, kann man folglich den Einfluss der mit veränderten Wechselwirkungen verbundenen Kettenstreckung auf die Werte des Domänenabstandes eliminieren. In dieser Art wurden die Domänenabstände in PS-P2VP/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und auch für PS-PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> für verschiedene Salzkonzentrationen dargestellt. Die Resultate waren für die beide untersuchten Systeme sehr ähnlich. Für die kleinsten untersuchten Salzkonzentrationen konnte die Vergrößerung der Werte des Domänenabstandes am Übergang durch das Volumen des zugegebenen Salzes erklärt werden. Bei höheren Konzentrationen gab es deutliche Abweichungen von diesem Effekt des Salzvolumens, die Konformationsänderungen durch Koordination von Monomeren und Ionen zugeschrieben worden sind.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Frage nach der Stabilität lamellarer Phasen in reinen Blockcopolymeren unter der Wirkung eines äußeren Feldes. Im Gegensatz zur orientierenden Wirkung eines elektrischen Feldes auf Lamellen ist dieses Thema experimentell weit weniger ergründet worden. Kürzlich lieferten Schoberth et al. [67] die bisher einzige Untersuchung dazu und konnten zeigen, dass in konzentrierten Lösungen von Polystyrol-Polyisopren in Toluol, elektrische Felder die ungeordnete gegenüber der lamellaren Phase bevorzugen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss starker elektrischer Felder auf Schmelzen von PS-P2VP-Blockcopolymeren ermittelt. Dazu ist ein spezieller Probenhalter angefertigt worden, der es ermöglicht hat, temperaturabhängige in-situ Röntgenstreuexperimente an PS-P2VP im Einfluss elektrischer Felder durchzuführen. In diesen Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass der Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase in Feldern von etwa  $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  bei *höheren* Temperaturen stattfindet als der entsprechende Übergang ohne ein angelegtes Feld. Die Experimente zeigten dabei konsistent eine Verschiebung im Bereich von  $1^\circ\text{C}$ . Im hier untersuchten Fall von PS-P2VP Blockcopolymerenschmelzen wird durch die Wirkung des elektrischen Feldes also die geordnete, lamellare Phase gegenüber der ungeordneten Phase begünstigt. Diese Wirkung des elektrischen Feldes ist der von Schoberth et al. gefundenen entgegengesetzt. Dies ist jedoch nicht notwendigerweise ein Widerspruch. Theoretische Untersuchungen zur Stabilität der geordneten

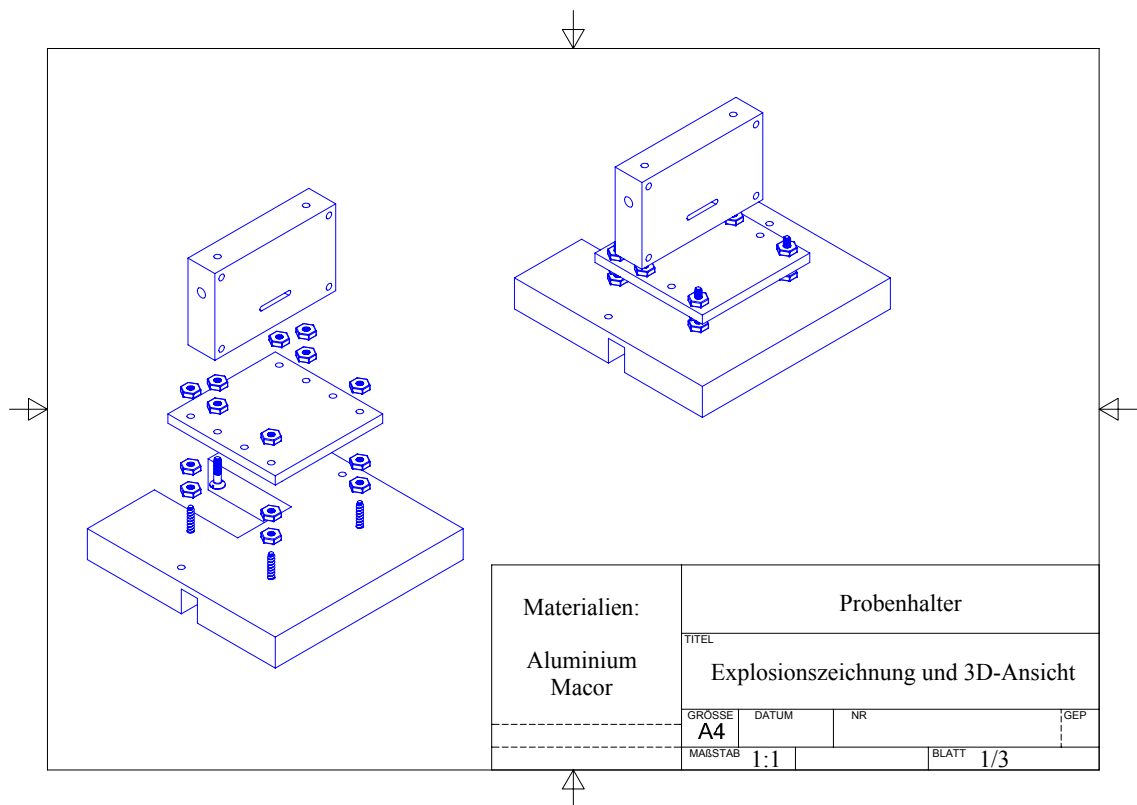
und ungeordneten Phase in einem elektrischen Feld im Rahmen einer mittleren Feldtheorie zeigen, dass systemabhängig prinzipiell beides, feldinduzierte Mischung oder Entmischung auftreten kann. Allerdings eignen sich diese Beschreibungen nicht, um für experimentell untersuchte Systeme Vorhersagen zur Stabilität zu machen, da hierfür detaillierte Annahmen über den Zusammenhang von lokaler Komposition und der lokalen Permittivität nötig sind. Solche Zusammenhänge sind aber aus der chemischen Struktur der jeweiligen Blöcke nur schwer abzuleiten.

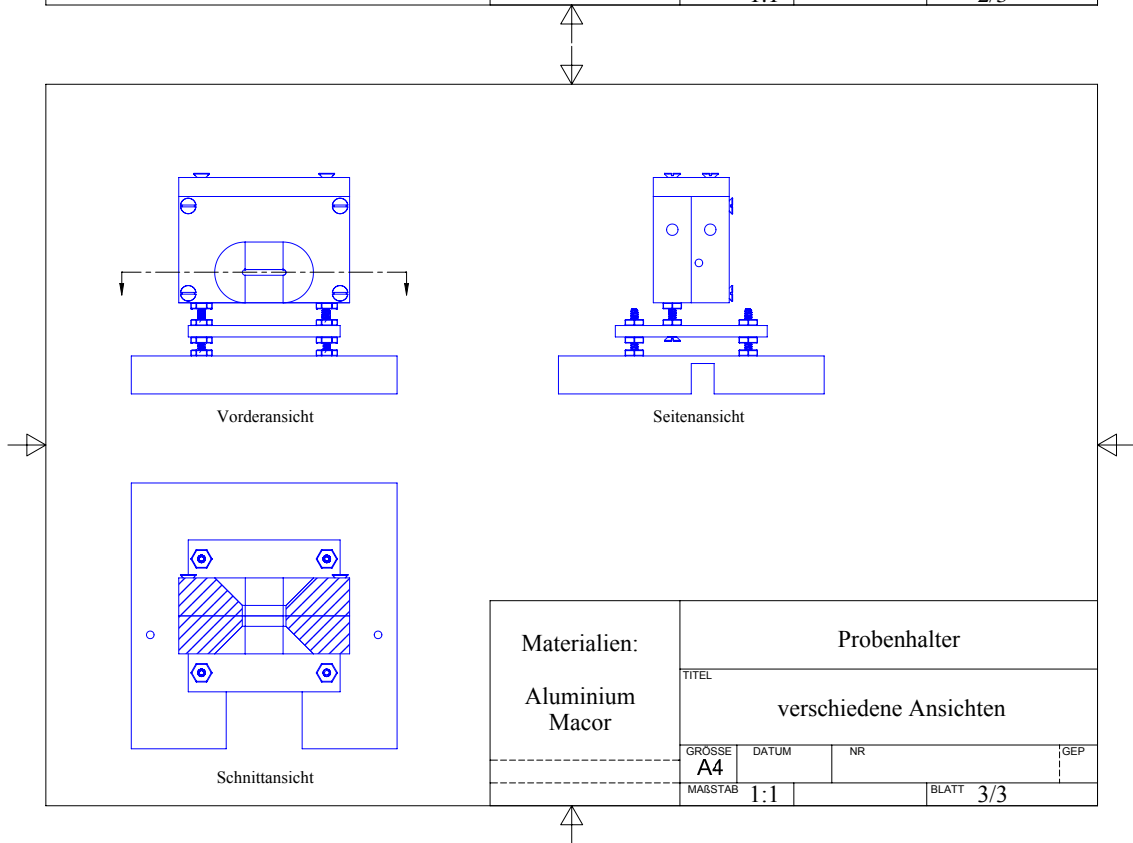
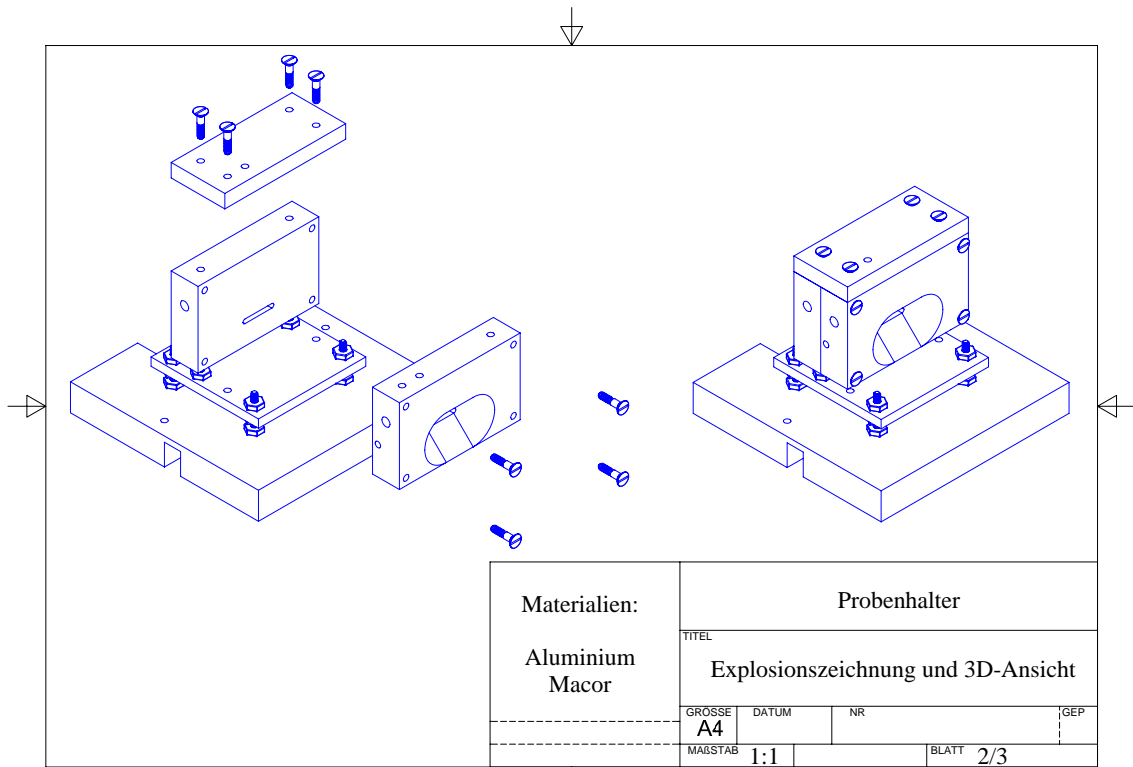
In einer Erweiterung dieser Theorien wurde vorausgesagt [72], dass Fluktuationen in elektrischen Feldern systemunabhängig orientiert werden und dass durch die feldinduzierte Schwächung von Fluktuationen die geordnete Phase favorisiert wird. Ein solcher Effekt entspricht der in der vorliegenden Arbeit experimentell gefundenen Wirkung des Feldes. Diese theoretische Beschreibung sagt zudem voraus, dass Fluktuationen in der ungeordneten Phase nicht nur unterdrückt, sondern durch die Wirkung des Feldes auch ausgerichtet werden. Solch eine Ausrichtung konnte in den hier durchgeführten in-situ Röntgenstreuexperimenten zwar nicht nachgewiesen werden, war aber angesichts der Statistik der entsprechenden Streudaten auch nicht auszuschließen.

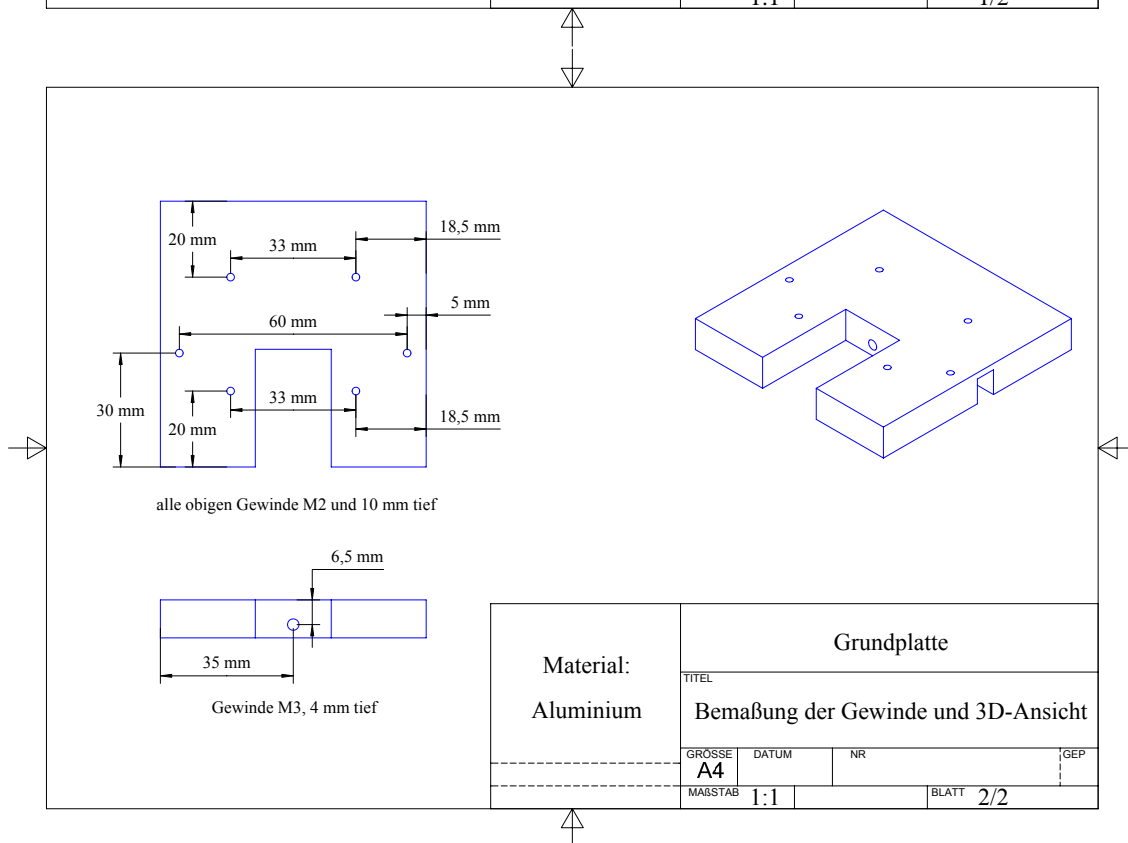
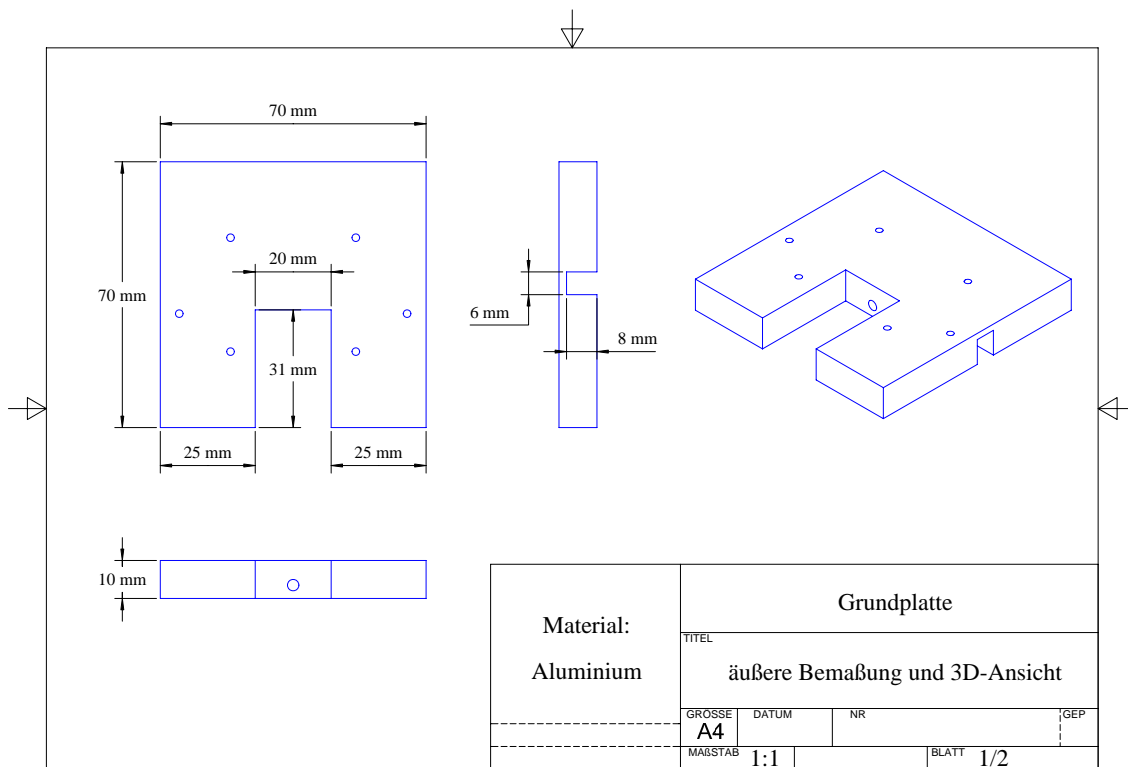


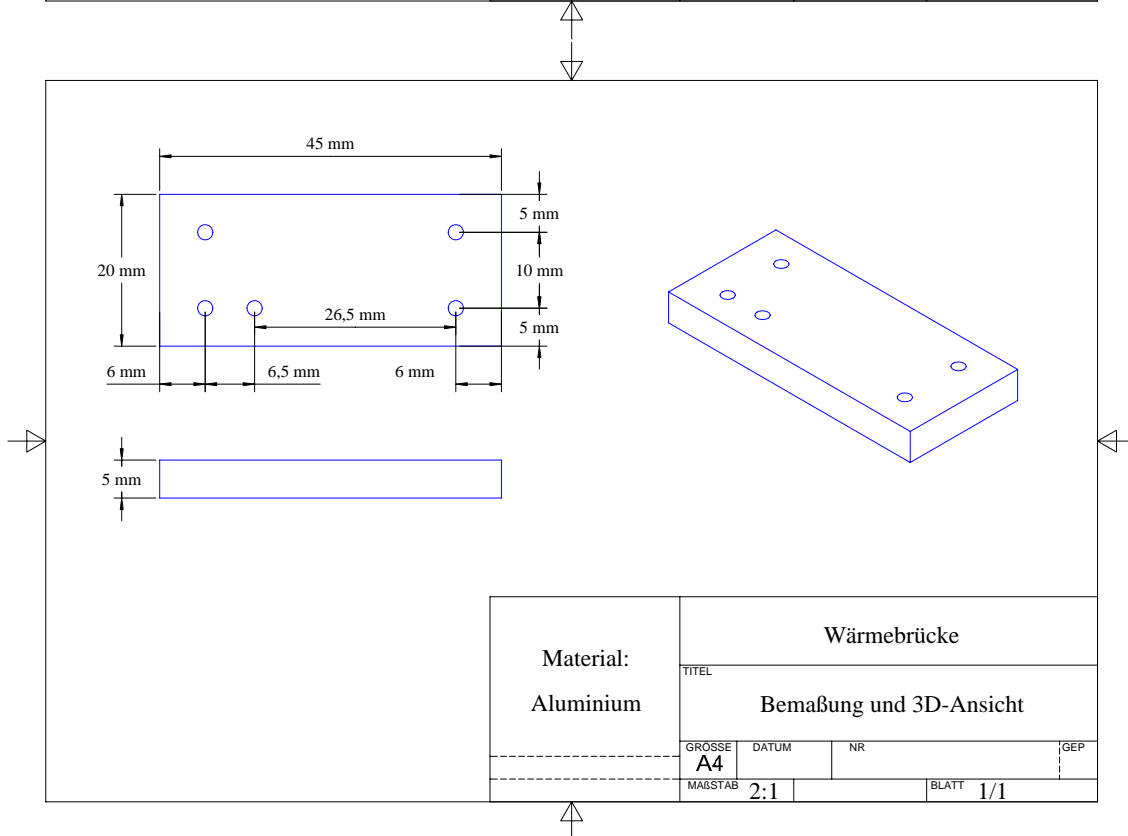
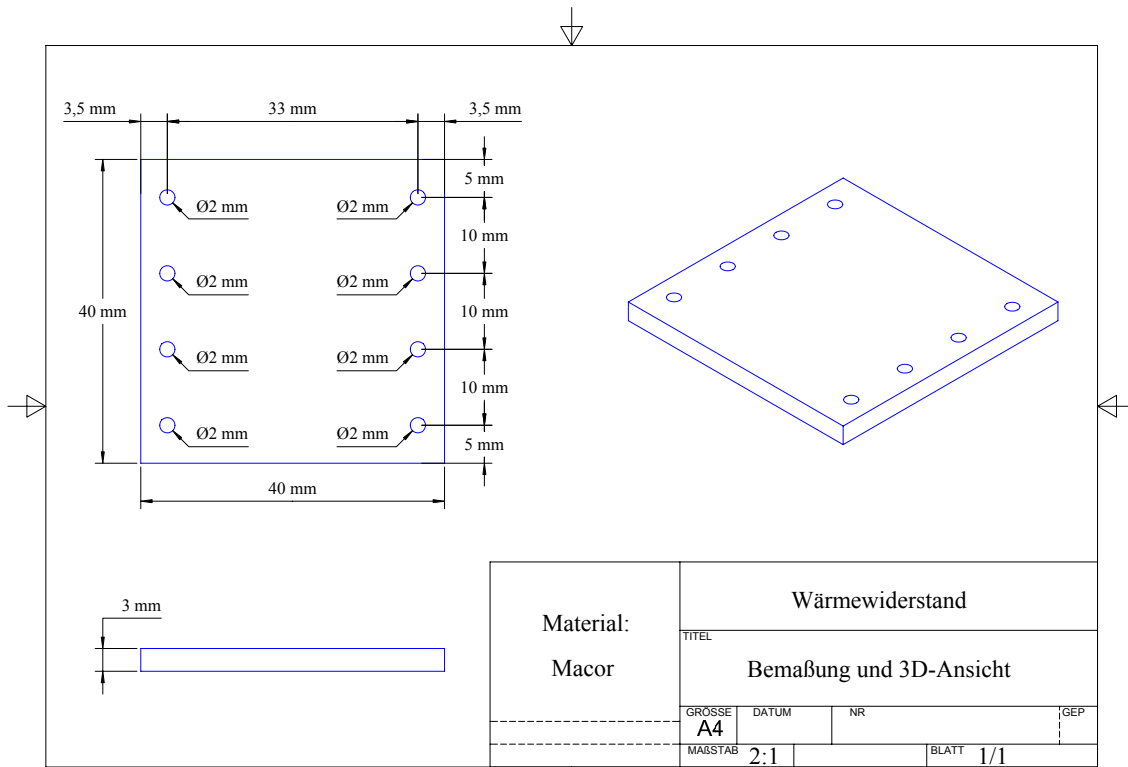


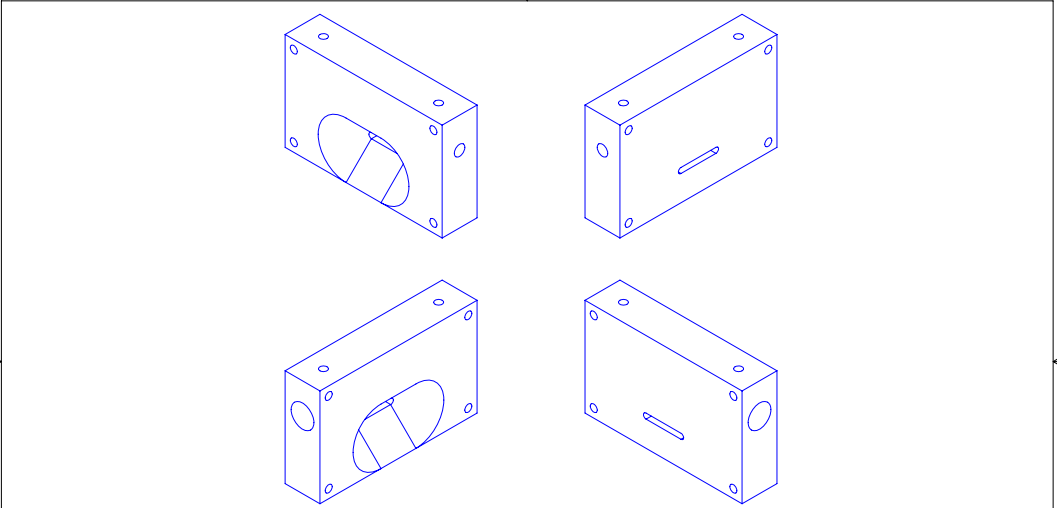
# A Probenhalter-Konstruktionspläne



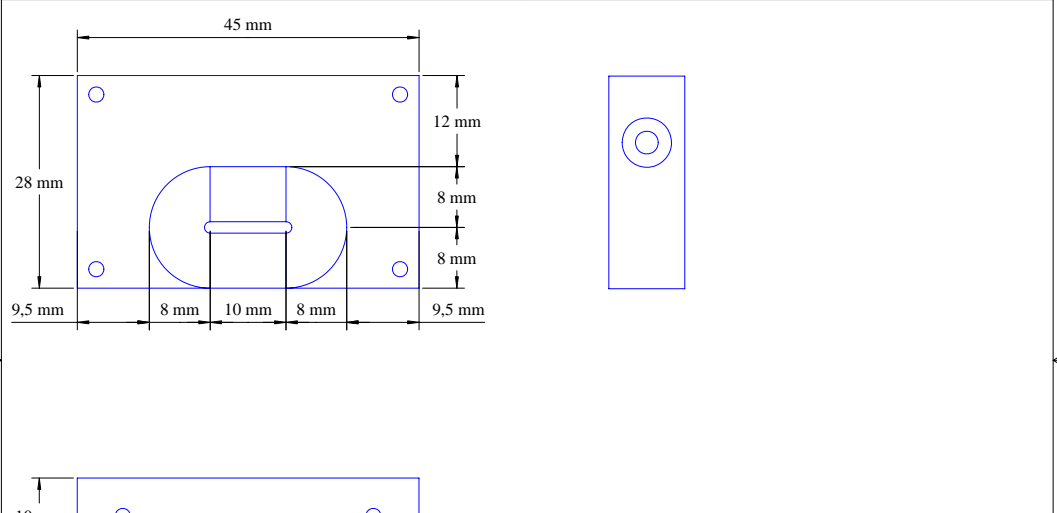




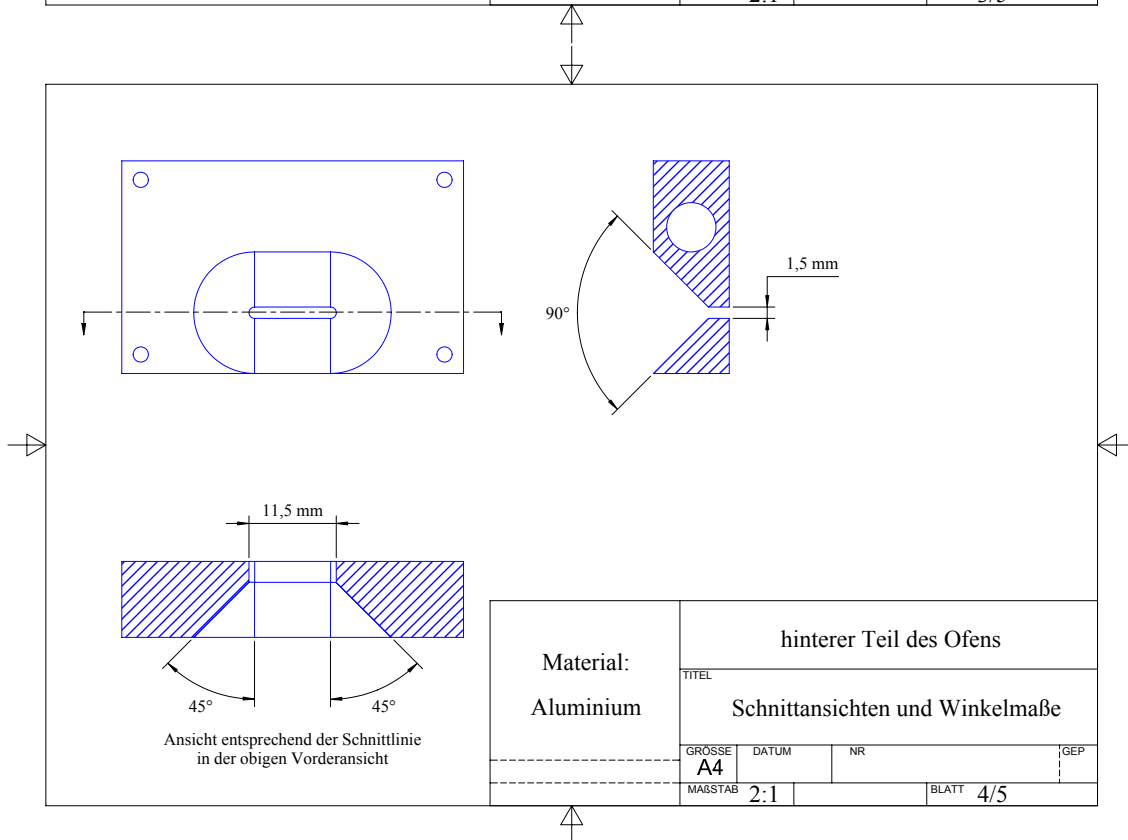
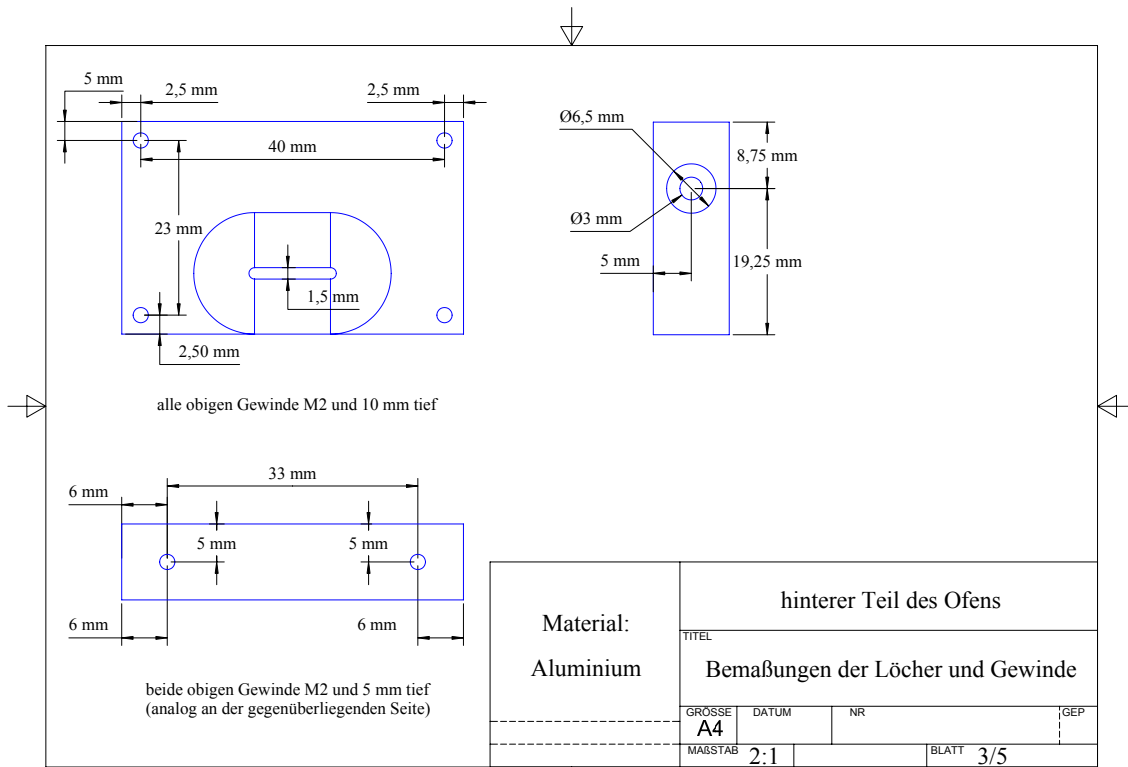


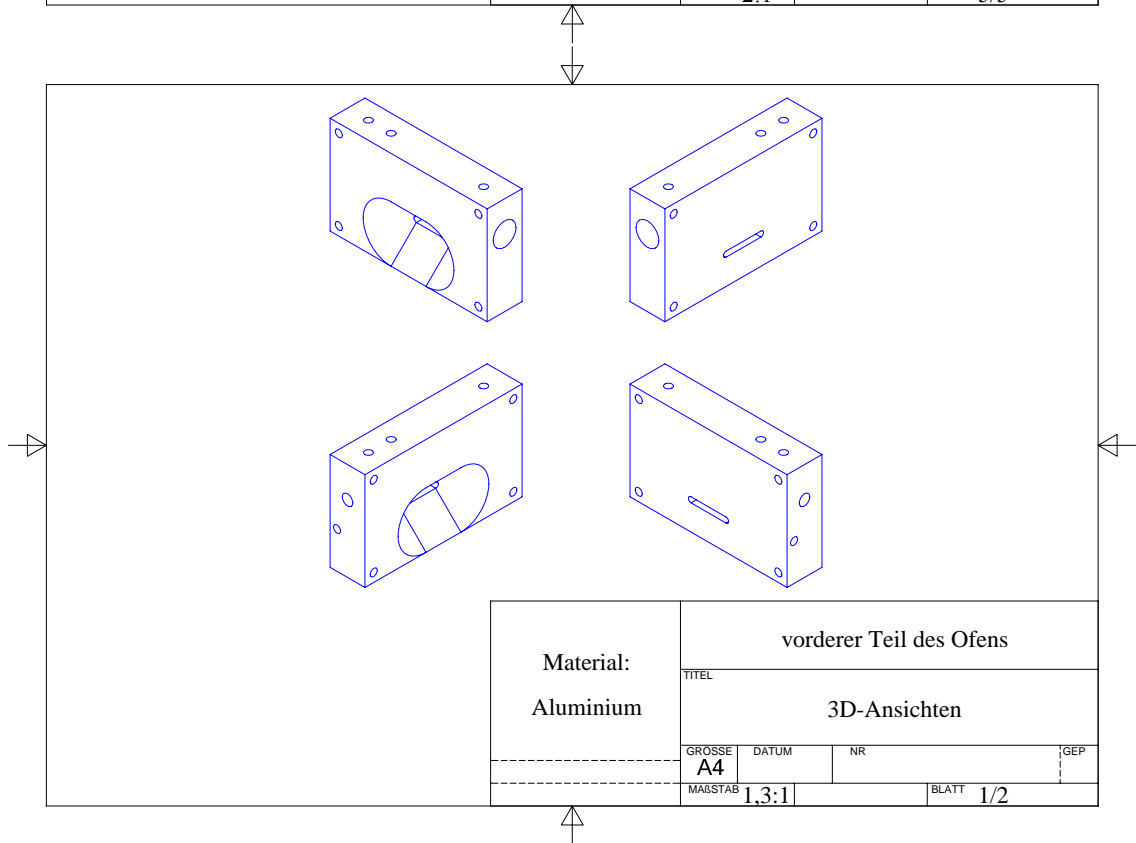
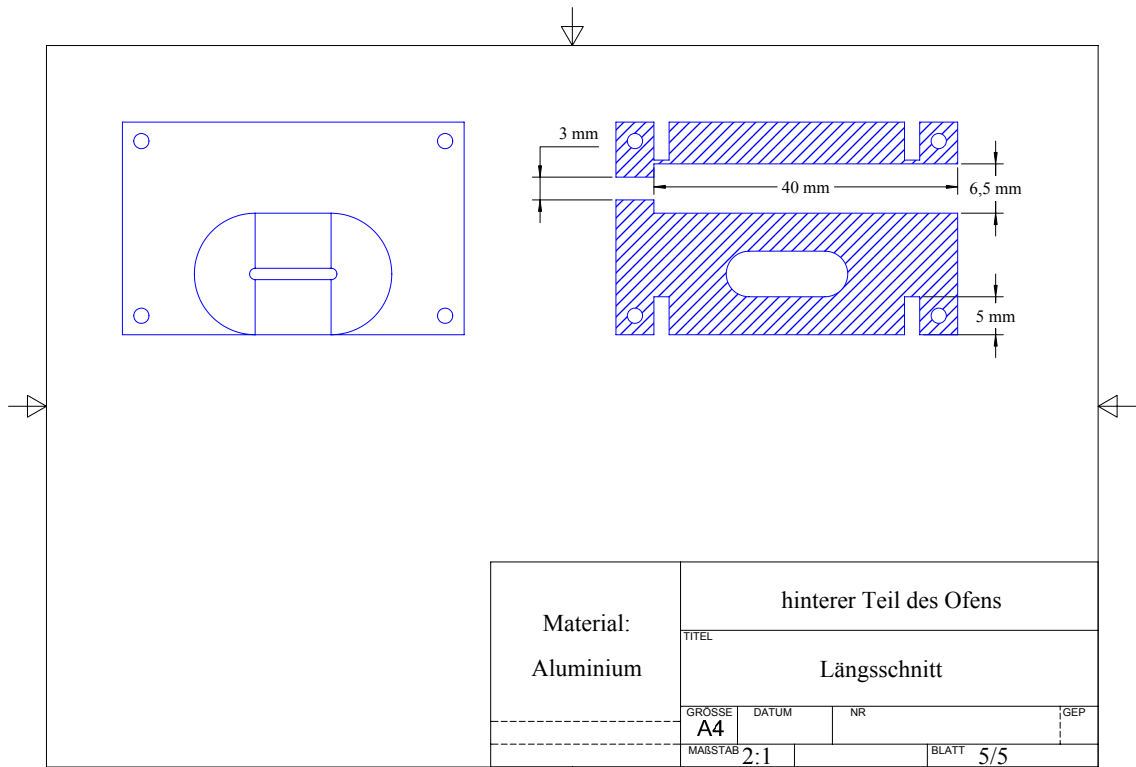


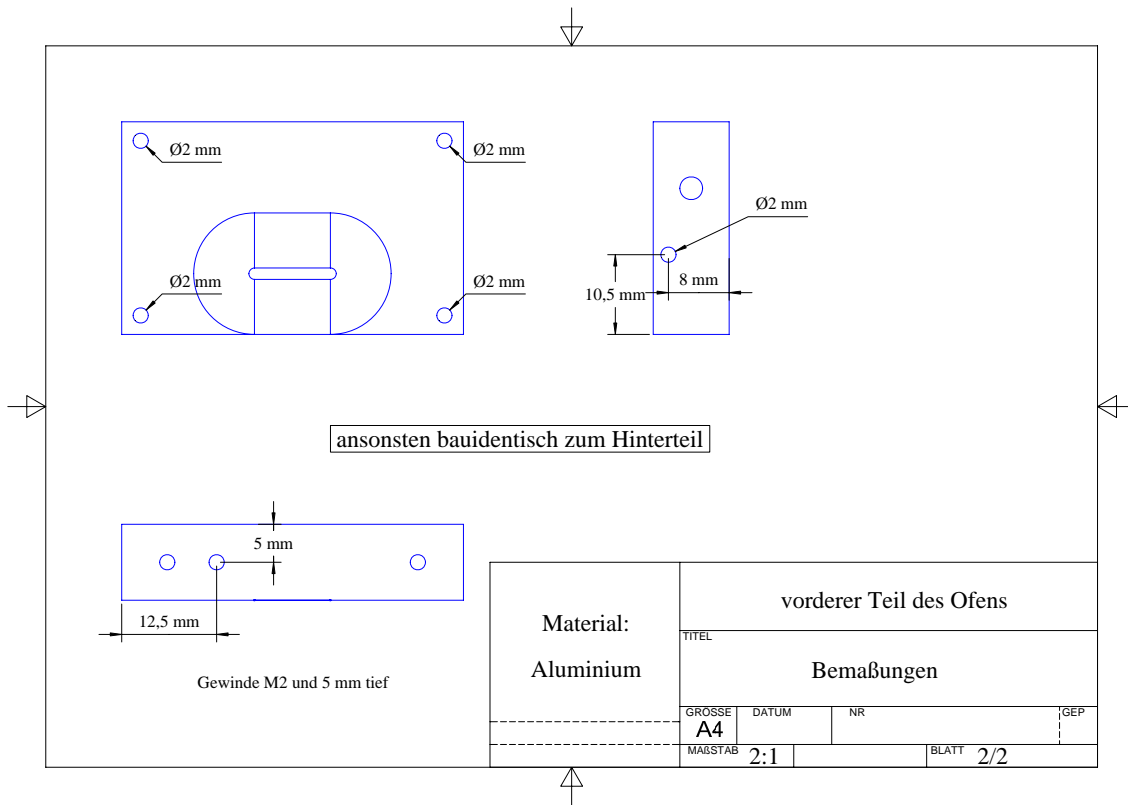
Material: Aluminium	hinterer Teil des Ofens			
	TITEL 3D-Ansichten			
	GROSSE A4	DATUM	NR	GEP
	MAßSTAB 1,3:1		BLATT 1/5	



Material: Aluminium	hinterer Teil des Ofens			
	TITEL äußere Bemaßungen			
	GROSSE A4	DATUM	NR	GEP
	MAßSTAB 2:1		BLATT 2/5	



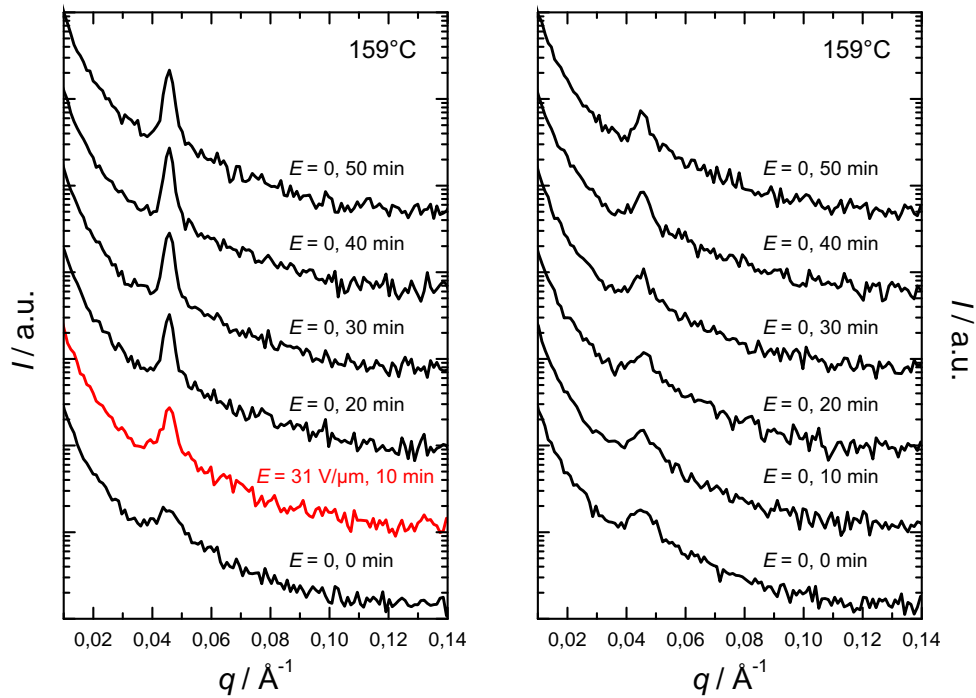




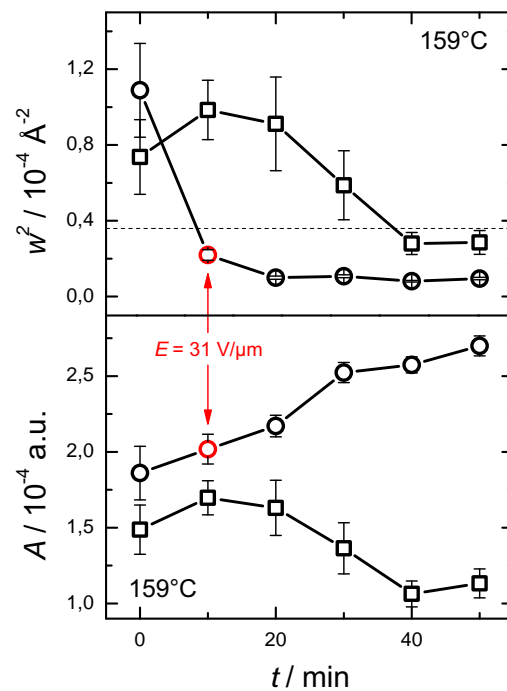


## B Ergänzende Messungen

Durch die hier gezeigten Messungen wird bestätigt, dass durch das Anwenden eines hohen elektrischen Feldes eine PS-P2VP Blockcopolymerschmelze vom ungeordneten in den geordneten Zustand übergeht. Nach dem Ausschalten des Feldes bleibt die Schmelze dann allerdings in der geordneten Phase. Diese Ergebnis bestätigt einerseits den orientierenden Effekts des Feldes, zeigt aber andererseits auch, dass der Effekt schwach ist. Die in den kalorimetrischen Messungen in Unterabschnitt 5.2.2 gefundene Hysterese zwischen dem Kühlen und Heizen und der verbundenen Änderung der Übergangstemperatur könnte diesen Effekt erklären.



**Abbildung B.1:** *Links:* Zeitlich direkt aufeinanderfolgende Streuprofile bei einer konstanten Temperatur von 159°C (Die Übergangstemperatur zur geordneten Phase beträgt  $T_{ODT}^0 = 157^\circ\text{C}$ ). Dabei fand allein die zweite Messung nach 10 min (rote Linie) in Anwesenheit eines elektrischen Feldes von  $31 \text{ V}/\mu\text{m}$  und die anderen in Abwesenheit eines elektrischen Feldes statt. *Rechts:* Zeitlich direkt aufeinanderfolgende Streuprofile bei einer konstanten Temperatur von 159°C. Alle Messungen fanden in Abwesenheit eines elektrischen Feldes statt.



**Abbildung B.2:** Quadrierte Peakbreite,  $w^2$ , und Fläche  $A$  der Peaks der in Abbildung B.1 gezeigten Streukurven. Die gestrichelte Linie markiert den Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase. Die Messung in Anwesenheit des Feldes ist rot markiert. Das Einschalten des Feldes nach 10 min überführte die Probe direkt in die geordnete Phase, während in der Kontrollmessung die Probe auch nach 30 min noch immer in der ungeordneten Phase verblieben ist. Das Einschalten des Feldes war zudem von einer signifikanten Vergrößerung der Fläche begleitet (Orientierung). Nach Ausschalten des Feldes nach 10 min blieb das System in der geordneten Phase mit entsprechenden Peakbreiten und Flächen.



# Literaturverzeichnis

- (1) BATES, F. S.; FREDRICKSON, G. H., Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Physics Today* **1999**, *52*, 32–38. DOI: 10.1063/1.882522 (siehe S. 1, 15).
- (2) BATES, F. S.; FREDRICKSON, G. H., Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41*, 525–557. DOI: 10.1146/annurev.pc.41.100190.002521 (siehe S. 1, 15, 17).
- (3) PARK, C.; YOON, J.; THOMAS, E. L., Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer* **2003**, *44*, 6725–6760. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.08.011 (siehe S. 1).
- (4) SOO, P. P.; HUANG, B.; JANG, Y.-I.; CHIANG, Y.-M.; SADOWAY, D. R.; MAYES, A. M., Rubbery Block Copolymer Electrolytes for Solid-State Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 32–37. DOI: 10.1149/1.1391560 (siehe S. 1).
- (5) RUZETTE, A.-V. G.; SOO, P. P.; SADOWAY, D. R.; MAYES, A. M., Melt-Formable Block Copolymer Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A537–A543. DOI: 10.1149/1.1368097 (siehe S. 1, 2).
- (6) SINGH, M.; ODUSANYA, O.; WILMES, G. M.; EITOUNI, H. B.; GOMEZ, E. D.; PATEL, A. J.; CHEN, V. L.; PARK, M. J.; FRAGOULI, P.; IATROU, H.; HADJICHRISTIDIS, N.; COOKSON, D.; BALSARA, N. P., Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4578–4585. DOI: 10.1021/ma0629541 (siehe S. 1).
- (7) DARLING, S., Directing the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 1152–1204. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.004 (siehe S. 1, 16).
- (8) TSORI, Y., Colloquium: Phase transitions in polymers and liquids in electric fields. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 1471–1494. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.1471 (siehe S. 2, 6, 23, 30, 32).
- (9) EPPS, T. H.; BAILEY, T. S.; PHAM, H. D.; BATES, F. S., Phase Behavior of Lithium Perchlorate-Doped Poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-ethylene oxide) Triblock Copolymers. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 1706–1714. DOI: 10.1021/cm010971t (siehe S. 2, 3, 52).

- (10) EPPS, T. H.; BAILEY, T. S.; WALETZKO, R.; BATES, F. S., Phase Behavior and Block Sequence Effects in Lithium Perchlorate-Doped Poly(isoprene-*b*-styrene-*b*-ethylene oxide) and Poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-ethylene oxide) Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2873–2881. DOI: 10.1021/ma021231o (siehe S. 2).
- (11) WANG, J.-Y.; LEISTON-BELANGER, J. M.; SIEVERT, J. D.; RUSSELL, T. P., Grain Rotation in Ion-Complexed Symmetric Diblock Copolymer Thin Films under an Electric Field. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8487–8491. DOI: 10.1021/ma0614287 (siehe S. 2, 3).
- (12) WANG, J.-Y.; CHEN, W.; RUSSELL, T. P., Ion-Complexation-Induced Changes in the Interaction Parameter and the Chain Conformation of PS-*b*-PMMA Copolymers. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4904–4907. DOI: 10.1021/ma800718z (siehe S. 2).
- (13) WANAKULE, N. S.; VIRGILI, J. M.; TERAN, A. A.; WANG, Z.-G.; BALSARA, N. P., Thermodynamic Properties of Block Copolymer Electrolytes Containing Imidazolium and Lithium Salts. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8282–8289. DOI: 10.1021/ma1013786 (siehe S. 2, 3).
- (14) YOUNG, W.-S.; EPPS, T. H., Salt Doping in PEO-Containing Block Copolymers: Counterion and Concentration Effects. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2672–2678. DOI: 10.1021/ma802799p (siehe S. 2).
- (15) LEE, D. H.; KIM, H. Y.; KIM, J. K.; HUH, J.; RYU, D. Y., Swelling and Shrinkage of Lamellar Domain of Conformationally Restricted Block Copolymers by Metal Chloride. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2027–2030. DOI: 10.1021/ma052652j (siehe S. 2, 3, 51).
- (16) KIM, B.; AHN, H.; KIM, J. H.; RYU, D. Y.; KIM, J., Transition behavior and ionic conductivity of lithium perchlorate-doped polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine). *Polymer* **2009**, *50*, 3822–3827. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.05.022 (siehe S. 2).
- (17) WANAKULE, N. S.; PANDAY, A.; MULLIN, S. A.; GANN, E.; HEXEMER, A.; BALSARA, N. P., Ionic Conductivity of Block Copolymer Electrolytes in the Vicinity of Order-Disorder and Order-Order Transitions. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5642–5651. DOI: 10.1021/ma900401a (siehe S. 2, 3).
- (18) LEIBLER, L., Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617. DOI: 10.1021/ma60078a047 (siehe S. 2, 3, 6, 17–20, 70).
- (19) WANG, Z.-G., Effects of Ion Solvation on the Miscibility of Binary Polymer Blends. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 16205–16213. DOI: 10.1021/jp806897t (siehe S. 2).

- (20) BATES, F. S.; ROSEDALE, J. H.; FREDRICKSON, G. H., Fluctuation effects in a symmetric diblock copolymer near the order–disorder transition. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 6255–6270. DOI: 10.1063/1.458350 (siehe S. 2, 18, 19, 22, 23, 60).
- (21) HOLZER, B.; LEHMANN, A.; STÜHN, B.; KOWALSKI, M., Asymmetric diblock copolymers near the microphase separation: limitations of mean field theory. *Polymer* **1991**, *32*, 1935–1942. DOI: 10.1016/0032-3861(91)90155-C (siehe S. 2, 20, 21, 23, 58, 61).
- (22) STÜHN, B.; MUTTER, R.; ALBRECHT, T., Direct Observation of Structure Formation at the Temperature-Driven Order-To-Disorder Transition in Diblock Copolymers. *Europhysics Letters* **1992**, *18*, 427. DOI: 10.1209/0295-5075/18/5/009 (siehe S. 2, 19, 22, 23, 61).
- (23) ALMDAL, K.; BATES, F. S.; MORTENSEN, K., Order, disorder, and fluctuation effects in an asymmetric poly(ethylene-propylene)-poly(ethylene) diblock copolymer. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 9122–9132. DOI: 10.1063/1.462221 (siehe S. 2, 22, 23).
- (24) ROSEDALE, J. H.; BATES, F. S.; ALMDAL, K.; MORTENSEN, K.; WIGNALL, G. D., Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1429–1443. DOI: 10.1021/ma00109a014 (siehe S. 2, 22, 23).
- (25) SAKAMOTO, N.; HASHIMOTO, T., Order-Disorder Transition of Low Molecular Weight Polystyrene-block-Polyisoprene. 1. SAXS Analysis of Two Characteristic Temperatures. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6825–6834. DOI: 10.1021/ma00124a018 (siehe S. 2, 22, 23).
- (26) ALMDAL, K.; MORTENSEN, K.; RYAN, A. J.; BATES, F. S., Order, Disorder, and Composition Fluctuation Effects in Low Molar Mass Hydrocarbon-Poly(dimethylsiloxane) Diblock Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5940–5947. DOI: 10.1021/ma960437k (siehe S. 2, 22, 23).
- (27) LEE, D. H.; HAN, S. H.; JOO, W.; KIM, J. K.; HUH, J., Phase Behavior of Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) Copolymers Coordinated by Metal Chloride. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2577–2583. DOI: 10.1021/ma702403k (siehe S. 3).
- (28) WANG, J.-Y.; CHEN, W.; ROY, C.; SIEVERT, J. D.; RUSSELL, T. P., Influence of Ionic Complexes on Phase Behavior of Polystyrene-b-poly(methyl methacrylate) Copolymers. *Macromolecules* **2008**, *41*, 963–969. DOI: 10.1021/ma071908d (siehe S. 3).
- (29) FREDRICKSON, G. H.; HELFAND, E., Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 697–705. DOI: 10.1063/1.453566 (siehe S. 3, 6, 17, 19, 20, 31, 70).

- (30) AMUNDSON, K.; HELFAND, E.; DAVIS, D. D.; QUAN, X.; PATEL, S. S.; SMITH, S. D., Effect of an electric field on block copolymer microstructure. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6546–6548. DOI: 10.1021/ma00024a030 (siehe S. 4, 31).
- (31) AMUNDSON, K.; HELFAND, E.; QUAN, X.; SMITH, S. D., Alignment of lamellar block copolymer microstructure in an electric field. 1. Alignment kinetics. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2698–2703. DOI: 10.1021/ma00063a010 (siehe S. 4, 28–31).
- (32) AMUNDSON, K.; HELFAND, E.; QUAN, X.; HUDSON, S. D.; SMITH, S. D., Alignment of Lamellar Block Copolymer Microstructure in an Electric Field. 2. Mechanisms of Alignment. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6559–6570. DOI: 10.1021/ma00100a047 (siehe S. 4, 6, 30, 31).
- (33) MORKVED, T. L.; LU, M.; URBAS, A. M.; EHRICHS, E. E.; JAEGER, H. M.; MANSKY, P.; RUSSELL, T. P., Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields. *Science* **1996**, *273*, 931–933. DOI: 10.1126/science.273.5277.931 (siehe S. 4).
- (34) MANSKY, P.; DEROUCHÉY, J.; RUSSELL, T. P.; MAYS, J.; PITSIKALIS, M.; MORKVED, T.; JAEGER, H., Large-Area Domain Alignment in Block Copolymer Thin Films Using Electric Fields. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4399–4401. DOI: 10.1021/ma980299u (siehe S. 4).
- (35) THURN-ALBRECHT, T.; DEROUCHÉY, J.; RUSSELL, T. P.; JAEGER, H. M., Overcoming Interfacial Interactions with Electric Fields. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3250–3253. DOI: 10.1021/ma991896z (siehe S. 4, 45).
- (36) THURN-ALBRECHT, T.; DEROUCHÉY, J.; RUSSELL, T. P.; KOLB, R., Pathways toward Electric Field Induced Alignment of Block Copolymers. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8106–8110. DOI: 10.1021/ma020567v (siehe S. 4, 45).
- (37) DEROUCHÉY, J.; THURN-ALBRECHT, T.; RUSSELL, T. P.; KOLB, R., Block Copolymer Domain Reorientation in an Electric Field: An in-Situ Small-Angle X-ray Scattering Study. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2538–2543. DOI: 10.1021/ma034739f (siehe S. 4, 31).
- (38) XU, T.; HAWKER, C. J.; RUSSELL, T. P., Interfacial Energy Effects on the Electric Field Alignment of Symmetric Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6178–6182. DOI: 10.1021/ma034511s (siehe S. 4).
- (39) XU, T.; ZHU, Y.; GIDO, S. P.; RUSSELL, T. P., Electric Field Alignment of Symmetric Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2625–2629. DOI: 10.1021/ma035805g (siehe S. 4, 31).
- (40) XU, T.; ZVELINDOVSKY, A. V.; SEVINK, G. J. A.; LYAKHOVA, K. S.; JINNAI, H.; RUSSELL, T. P., Electric Field Alignment of Asymmetric Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10788–10798. DOI: 10.1021/ma050521c (siehe S. 4).



- (41) PEREIRA, G. G.; WILLIAMS, D. R. M., Diblock Copolymer Melts in Electric Fields: The Transition from Parallel to Perpendicular Alignment Using a Capacitor Analogy. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8115–8120. DOI: 10.1021/ma9908200 (siehe S. 4).
- (42) ASHOK, B.; MUTHUKUMAR, M.; RUSSELL, T. P., Confined thin film diblock copolymer in the presence of an electric field. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 1559–1564. DOI: 10.1063/1.1380710 (siehe S. 4).
- (43) TSORI, Y.; ANDELMAN, D., Thin Film Diblock Copolymers in Electric Field: Transition from Perpendicular to Parallel Lamellae. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5161–5170. DOI: 10.1021/ma0117716 (siehe S. 4).
- (44) MATSEN, M. W., Stability of a Block-Copolymer Lamella in a Strong Electric Field. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 258302. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.258302 (siehe S. 4).
- (45) KYRYLYUK, A. V.; FRAAIJE, J. G. E. M. H., Electric field versus surface alignment in confined films of a diblock copolymer melt. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 164716. DOI: 10.1063/1.2360947 (siehe S. 4).
- (46) WANG, J.-Y.; PARK, S.; RUSSELL, T. P. „Block copolymer thin films“, in *Polymer thin films*; TSUI, O. K. C., RUSSELL, T. P., Hrsg.; Series in soft condensed matter, Bd. 1; World Scientific, 2008, S. 1–25 (siehe S. 4).
- (47) XU, T.; WANG, J.; RUSSELL, T. P. „Electric field alignment of diblock copolymer thin films“, in *Nanostructured soft matter: experiment, theory, simulation and perspectives*; ZVELINDOVSKY, A. V., Hrsg.; Nanoscience and technology; Springer, 2007, S. 171–198 (siehe S. 5).
- (48) BÖKER, A.; ELBS, H.; HÄNSEL, H.; KNOLL, A.; LUDWIGS, S.; ZETTL, H.; URBAN, V.; ABETZ, V.; MÜLLER, A. H. E.; KRAUSCH, G., Microscopic Mechanisms of Electric-Field-Induced Alignment of Block Copolymer Microdomains. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 135502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.135502 (siehe S. 5).
- (49) BÖKER, A.; ELBS, H.; HÄNSEL, H.; KNOLL, A.; LUDWIGS, S.; ZETTL, H.; ZVELINDOVSKY, A. V.; SEVINK, G. J. A.; URBAN, V.; ABETZ, V.; MÜLLER, A. H. E.; KRAUSCH, G., Electric Field Induced Alignment of Concentrated Block Copolymer Solutions. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8078–8087. DOI: 10.1021/ma021347k (siehe S. 5).
- (50) BÖKER, A. „Block copolymer microdomain alignment in electric fields“, in *Nanostructured soft matter: experiment, theory, simulation and perspectives*; ZVELINDOVSKY, A. V., Hrsg.; Nanoscience and technology; Springer, 2007, S. 199–230 (siehe S. 5).

- (51) SCHMIDT, K.; SCHOBERTH, H. G.; SCHUBERT, F.; HANSEL, H.; FISCHER, F.; WEISS, T. M.; SEVINK, G. J. A.; ZVELINDOVSKY, A. V.; BOKER, A.; KRAUSCH, G., Scaling behavior of the reorientation kinetics of block copolymers exposed to electric fields. *Soft Matter* **2007**, *3*, 448–453. DOI: 10.1039/B614143A (siehe S. 5).
- (52) ZVELINDOVSKY, A. V.; SEVINK, G. J. A., Comment on „Microscopic Mechanisms of Electric-Field-Induced Alignment of Block Copolymer Microdomains“. *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 049601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.049601 (siehe S. 5).
- (53) PINNA, M.; SCHREIER, L.; ZVELINDOVSKY, A. V., Mechanisms of electric-field-induced alignment of block copolymer lamellae. *Soft Matter* **2009**, *5*, 970–973. DOI: 10.1039/B814969K (siehe S. 5).
- (54) TSORI, Y.; TOURNILHAC, F. M. C.; ANDELMAN, D.; LEIBLER, L., Structural Changes in Block Copolymers: Coupling of Electric Field and Mobile Ions. *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 145504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.145504 (siehe S. 5).
- (55) XU, T.; ZVELINDOVSKY, A. V.; SEVINK, G. J. A.; GANG, O.; OCKO, B.; ZHU, Y.; GIDO, S. P.; RUSSELL, T. P., Electric Field Induced Sphere-to-Cylinder Transition in Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6980–6984. DOI: 10.1021/ma049235b (siehe S. 5).
- (56) WANG, J.-Y.; CHEN, W.; RUSSELL, T. P., Influence of Interfacial Energy on Electric-Field-Induced Sphere-to-Cylinder Transition in Block Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7227–7231. DOI: 10.1021/ma800717v (siehe S. 5).
- (57) CROSSLAND, E. J. W.; LUDWIGS, S.; HILLMYER, M. A.; STEINER, U., Control of gyroid forming block copolymer templates: effects of an electric field and surface topography. *Soft Matter* **2010**, *6*, 670–676. DOI: 10.1039/B914421H (siehe S. 5).
- (58) SCHMIDT, K.; PESTER, C. W.; SCHOBERTH, H. G.; ZETTL, H.; SCHINDLER, K. A.; BÖKER, A., Electric Field Induced Gyroid-to-Cylinder Transitions in Concentrated Diblock Copolymer Solutions. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4268–4274. DOI: 10.1021/ma100278q (siehe S. 5).
- (59) GIACOMELLI, F. C.; Da SILVEIRA, N. P.; NALLET, F.; CERNOCH, P.; STEINHART, M.; STEPANEK, P., Cubic to Hexagonal Phase Transition Induced by Electric Field. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4261–4267. DOI: 10.1021/ma1000817 (siehe S. 5).
- (60) LIN, C.-Y.; SCHICK, M.; ANDELMAN, D., Structural Changes of Diblock Copolymer Melts Due to an External Electric Field: A Self-Consistent-Field Theory Study. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5766–5773. DOI: 10.1021/ma050408m (siehe S. 5, 6).

- (61) LYAKHOVA, K. S.; ZVELINDOVSKY, A. V.; SEVINK, G. J. A., Kinetic Pathways of Order-to-Order Phase Transitions in Block Copolymer Films under an Electric Field. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3024–3037. DOI: 10.1021/ma060143r (siehe S. 5, 6).
- (62) TSORI, Y.; ANDELMAN, D.; LIN, C.-Y.; SCHICK, M., Block Copolymers in Electric Fields: A Comparison of Single-Mode and Self-Consistent-Field Approximations. *Macromolecules* **2006**, *39*, 289–293. DOI: 10.1021/ma051715v (siehe S. 5, 6).
- (63) MATSEN, M. W., Converting the nanodomains of a diblock-copolymer thin film from spheres to cylinders with an external electric field. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 074906. DOI: 10.1063/1.2170082 (siehe S. 5).
- (64) PINNA, M.; ZVELINDOVSKY, A. V.; TODD, S.; GOLDBECK-WOOD, G., Cubic phases of block copolymers under shear and electric fields by cell dynamics simulation. I. Spherical phase. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 154905. DOI: 10.1063/1.2356468 (siehe S. 5).
- (65) LY, D. Q.; HONDA, T.; KAWAKATSU, T.; ZVELINDOVSKY, A. V., Kinetic Pathway of Gyroid-to-Cylinder Transition in Diblock Copolymer Melt under an Electric Field. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2928–2935. DOI: 10.1021/ma061875m (siehe S. 5).
- (66) LY, D. Q.; HONDA, T.; KAWAKATSU, T.; ZVELINDOVSKY, A. V., Hexagonally Perforated Lamella-to-Cylinder Transition in a Diblock Copolymer Thin Film under an Electric Field. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4501–4505. DOI: 10.1021/ma0708850 (siehe S. 5).
- (67) SCHOBERTH, H. G.; SCHMIDT, K.; SCHINDLER, K. A.; BÖKER, A., Shifting the Order-Disorder Transition Temperature of Block Copolymer Systems with Electric Fields. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3433–3436. DOI: 10.1021/ma900166w (siehe S. 5, 6, 81, 88).
- (68) SCHMIDT, K.; SCHOBERTH, H. G.; RUPPEL, M.; ZETTL, H.; HÄNSEL, H.; WEISS, T. M.; URBAN, V.; KRAUSCH, G.; BÖKER, A., Reversible tuning of a block-copolymer nanostructure via electric fields. *Nature Materials* **2008**, *7*, 142–145. DOI: 10.1038/nmat2068 (siehe S. 5, 82).
- (69) STROBL, G. *The Physics of Polymers*; Springer Verlag, 1997 (siehe S. 5, 22).
- (70) GUROVICH, E., On Microphase Separation of Block Copolymers In an Electric Field: Four Universal Classes. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7339–7362. DOI: 10.1021/ma00103a015 (siehe S. 5, 23).
- (71) GUROVICH, E., Why Does an Electric Field Align Structures in Copolymers? *Physical Review Letters* **1995**, *74*, 482–485. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.482 (siehe S. 5, 23).

- (72) GUNKEL, I.; STEPANOW, S.; THURN-ALBRECHT, T.; TRIMPER, S., Fluctuation Effects in the Theory of Microphase Separation of Diblock Copolymers in the Presence of an Electric Field. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2186–2191. DOI: 10.1021/ma0623993 (siehe S. 6, 20, 30, 31, 86, 89).
- (73) STEPANOW, S.; THURN-ALBRECHT, T., Statistical mechanical description of liquid systems in an electric field. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2009**, *79*, 041104. DOI: 10.1103/PhysRevE.79.041104 (siehe S. 6, 32, 82).
- (74) JACKSON, J. D. *Klassische Elektrodynamik*; de Gruyter, 1983 (siehe S. 10).
- (75) ROE, R.-J. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*; Oxford University Press, 2000 (siehe S. 10–12).
- (76) De GENNES, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979 (siehe S. 16).
- (77) BATES, F. S., Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science* **1991**, *251*, 898–905. DOI: 10.1126/science.251.4996.898 (siehe S. 16, 17).
- (78) BATES, F. S.; ROSEDALE, J. H.; FREDRICKSON, G. H.; GLINKA, C. J., Fluctuation-Induced First-Order Transition of an Isotropic System to a Periodic State. *Physical Review Letters* **1988**, *61*, 2229–2232. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2229 (siehe S. 20, 22).
- (79) Olvera de la CRUZ, M.; SANCHEZ, I. C., Theory of microphase separation in graft and star copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2501–2508. DOI: 10.1021/ma00164a008 (siehe S. 20, 21).
- (80) WOLFF, T.; BURGER, C.; RULAND, W., Synchrotron SAXS study of the microphase separation transition in diblock copolymers. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1707–1711. DOI: 10.1021/ma00059a033 (siehe S. 22).
- (81) FLOUDAS, G.; VOGT, S.; PAKULA, T.; FISCHER, E. W., Density and concentration fluctuations in poly(styrene-*b*-phenylmethylsiloxane) copolymers. *Macromolecules* **1993**, *26*, 7210–7213. DOI: 10.1021/ma00078a015 (siehe S. 22).
- (82) OGAWA, T.; SAKAMOTO, N.; HASHIMOTO, T.; HAN, C. D.; BAEK, D. M., Effect of Volume Fraction on the Order-Disorder Transition in Low Molecular Weight Polystyrene-block-polyisoprene Copolymers. 2. Order-Disorder Transition Temperature Determined by Small-Angle X-ray Scattering. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2113–2123. DOI: 10.1021/ma951066v (siehe S. 22).
- (83) SCHWAB, M.; STÜHN, B., Asymmetric diblock copolymers-phase behaviour and kinetics of structure formation. *Colloid and Polymer Science* **1997**, *275*, 341–351. DOI: 10.1007/s003960050091 (siehe S. 22).

- (84) ZHU, L.; CHENG, S. Z. D.; CALHOUN, B. H.; GE, Q.; QUIRK, R. P.; THOMAS, E. L.; HSIAO, B. S.; YEH, F.; LOTZ, B., Phase structures and morphologies determined by self-organization, vitrification, and crystallization: confined crystallization in an ordered lamellar phase of PEO-b-PS diblock copolymer. *Polymer* **2001**, *42*, 5829–5839. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00902-2 (siehe S. 22, 42, 49, 68, 72).
- (85) MATSEN, M. W., The standard Gaussian model for block copolymer melts. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, R21. DOI: 10.1088/0953-8984/14/2/201 (siehe S. 22).
- (86) ZHA, W.; HAN, C. D.; LEE, D. H.; HAN, S. H.; KIM, J. K.; KANG, J. H.; PARK, C., Origin of the Difference in Order-Disorder Transition Temperature between Polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) and Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) Copolymers. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2109–2119. DOI: 10.1021/ma062516u (siehe S. 22, 60).
- (87) ALMDAL, K.; ROSEDALE, J. H.; BATES, F. S.; WIGNALL, G. D.; FREDRICKSON, G. H., Gaussian- to stretched-coil transition in block copolymer melts. *Physical Review Letters* **1990**, *65*, 1112–1115. DOI: 10.1103/PhysRevLett.65.1112 (siehe S. 22).
- (88) MELENKEVITZ, J.; MUTHUKUMAR, M., Density functional theory of lamellar ordering in diblock copolymers. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4199–4205. DOI: 10.1021/ma00014a038 (siehe S. 22).
- (89) BARRAT, J.-L.; FREDRICKSON, G. H., Collective and single-chain correlations near the block copolymer order-disorder transition. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 1281–1289. DOI: 10.1063/1.461109 (siehe S. 22).
- (90) PAPADAKIS, C. M.; ALMDAL, K.; MORTENSEN, K.; POSSELT, D., Identification of an intermediate-segregation regime in a diblock copolymer system. *Europhysics Letters* **1996**, *36*, 289. DOI: 10.1209/ep1/i1996-00224-x (siehe S. 22).
- (91) PAPADAKIS, C. M.; ALMDAL, K.; MORTENSEN, K.; POSSELT, D., A Small-Angle Scattering Study of the Bulk Structure of a Symmetric Diblock Copolymer System. *Journal de Physique II France* **1997**, *7*, 1829–1854. DOI: 10.1051/jp2:1997217 (siehe S. 22).
- (92) SEMENOV, A. N., Theory of block copolymer interfaces in the strong segregation limit. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6617–6621. DOI: 10.1021/ma00076a047 (siehe S. 22).
- (93) LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. „Electrodynamics of continuous media“, in, 2. Aufl.; Course of theoretical physics, Bd. 8; Pergamon Press, 1984; Kap. 2, S. 34–51 (siehe S. 23, 26, 27).

- (94) SCHICK, M. „Thermodynamics and the Phase Diagrams of Block Copolymers in Electric Fields“, in *Polymers, Liquids and Colloids in Electric Fields: Interfacial Instabilities, Orientation and Phase Transitions*; TSORI, Y., STEINER, U., Hrsg.; Series in soft condensed matter, Bd. 2; World Scientific, 2009, S. 197–214 (siehe S. 23).
- (95) STEPANOW, S.; Persönliche Mitteilung (siehe S. 31).
- (96) SCHMIDT, K.; BÖKER, A.; ZETTL, H.; SCHUBERT, F.; HÄNSEL, H.; FISCHER, F.; WEISS, T. M.; ABETZ, V.; ZVELINDOVSKY, A. V.; SEVINK, G. J. A.; KRAUSCH, G., Influence of Initial Order on the Microscopic Mechanism of Electric Field Induced Alignment of Block Copolymer Microdomains. *Langmuir* **2005**, *21*, 11974–11980. DOI: 10.1021/1a051346w (siehe S. 31).
- (97) BÖKER, A.; SCHMIDT, K.; KNOLL, A.; ZETTL, H.; HÄNSEL, H.; URBAN, V.; ABETZ, V.; KRAUSCH, G., The influence of incompatibility and dielectric contrast on the electric field-induced orientation of lamellar block copolymers. *Polymer* **2006**, *47*, 849–857. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.11.069 (siehe S. 31).
- (98) HUANG, T. C.; TORAYA, H.; BLANTON, T. N.; WU, Y., X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard. *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 180–184. DOI: 10.1107/S0021889892009762 (siehe S. 37).
- (99) SCHULZ, M. F.; KHANDPUR, A. K.; BATES, F. S.; ALMDAL, K.; MORTENSEN, K.; HAJDUK, D. A.; GRUNER, S. M., Phase Behavior of Polystyrene-Poly(2-vinylpyridine) Diblock Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2857–2867. DOI: 10.1021/ma951714a (siehe S. 42).
- (100) LYND, N. A.; MEULER, A. J.; HILLMYER, M. A., Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 875–893. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.003 (siehe S. 42).
- (101) HAMLEY, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press, 1998 (siehe S. 42).
- (102) KOHN, P. Mobile Ionen in homogenen und in nanostrukturierten Polymer-elektrolyten. Diss., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008 (siehe S. 43).
- (103) JIANG, X. Electric Field Effects on Alignment of Lamellar Structures in Diblock Copolymer Thin Films Studied by Neutron Scattering. Diss., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2006 (siehe S. 47).
- (104) BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.; HRSG. *Polymer Handbook*, 4. Aufl.; John Wiley und Sons, 1999 (siehe S. 47).

- (105) OLSZOWKA, V.; TSARKOVA, L.; BOEKER, A., 3-dimensional control over lamella orientation and order in thick block copolymer films. *Soft Matter* **2009**, *5*, 812–819. DOI: 10.1039/b814365j (siehe S. 47).
- (106) STÜHN, B., The Relation Between the Microphase Separation Transition and the Glass-transition in Diblock Copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1992**, *30*, 1013–1019. DOI: 10.1002/polb.1992.090300909 (siehe S. 49).
- (107) KASTEN, H.; STUEHN, B., Density Discontinuity at the Microphase Separation Transition of a Symmetric Diblock Copolymer. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4777–4778. DOI: 10.1021/ma00117a069 (siehe S. 49).
- (108) KIM, J. K.; LEE, H. H.; GU, Q.-J.; CHANG, T.; JEONG, Y. H., Determination of Order-Order and Order-Disorder Transition Temperatures of SIS Block Copolymers by Differential Scanning Calorimetry and Rheology. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4045–4048. DOI: 10.1021/ma971879e (siehe S. 49, 50).
- (109) VORONOV, V. P.; BULEIKO, V. M.; PODNEKS, V. E.; HAMLEY, I. W.; FAIRCLOUGH, J. P. A.; RYAN, A. J.; MAI, S.-M.; LIAO, B.-X.; BOOTH, C., A High-Resolution Calorimetry Study of the Order-Disorder Transition in a Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6674–6676. DOI: 10.1021/ma970727g (siehe S. 49).
- (110) VIRGILI, J. M.; HOARFROST, M. L.; SEGALMAN, R. A., Effect of an Ionic Liquid Solvent on the Phase Behavior of Block Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5417–5423. DOI: 10.1021/ma902804e (siehe S. 51).
- (111) MUCHA, M., Poly(ethylene oxide) blends with crosslinking polyester resin. *Colloid and Polymer Science* **1994**, *272*, 1090–1097 (siehe S. 54).
- (112) <http://www.chemicalbook.com/>. (siehe S. 68, 72).
- (113) BORODIN, O.; SMITH, G. D., Molecular Dynamics Simulations of Poly(ethylene oxide)/LiI Melts. 1. Structural and Conformational Properties. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8396–8406. DOI: 10.1021/ma980838v (siehe S. 73).
- (114) ANNIS, B. K.; KIM, M.-H.; WIGNALL, G. D.; BORODIN, O.; SMITH, G. D., A Study of the Influence of LiI on the Chain Conformations of Poly(ethylene oxide) in the Melt by Small-Angle Neutron Scattering and Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7544–7548. DOI: 10.1021/ma000452w (siehe S. 73).
- (115) GOMEZ, E. D.; PANDAY, A.; FENG, E. H.; CHEN, V.; STONE, G. M.; MINOR, A. M.; KISIELOWSKI, C.; DOWNING, K. H.; BORODIN, O.; SMITH, G. D.; BALSARA, N. P., Effect of Ion Distribution on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes. *Nano Letters* **2009**, *9*, 1212–1216. DOI: 10.1021/nl900091n (siehe S. 74).

- (116) SIMONE, P. M.; LODGE, T. P., Phase Behavior and Ionic Conductivity of Concentrated Solutions of Polystyrene-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymers in an Ionic Liquid. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1* PMID: 20356161, 2812–2820. DOI: 10.1021/am900555f (siehe S. 75).
- (117) VIRGILI, J. M.; NEDOMA, A. J.; SEGALMAN, R. A.; BALSARA, N. P., Ionic Liquid Distribution in Ordered Block Copolymer Solutions. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3750–3756. DOI: 10.1021/ma9027307 (siehe S. 75).



# Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die aus anderen Quellen entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Halle (Saale), am 11. Mai 2011

Ilja Gunkel



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Ilja Gunkel  
Geb. am 10. 12. 1981 in Halle (Saale)

## Schulbildung

09/1988–07/2000 Grundschule und Gymnasium in Halle

## Zivildienst

09/2000–07/2001 Seniorenberatungsstelle in Halle

## Studium

10/2001–01/2007 Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

12/2002–03/2003 Studentische Hilfskraft am Institut für Biophysik in Halle

09/2003 Vordiplom in Physik

12/2005–12/2006 Diplomarbeit unter der Leitung von PD Dr. Semjon Stepanow

01/2007 Diplom in Physik

## Praktika

08/2004–09/2004 Praktikum am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Greifswald

## Promotion

seit 02/2007 Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht an der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg

seit 02/2007 Studentisches Mitglied der „International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures“

Halle/Saale, 11. Mai 2011



# Publikationsliste

- (1) PULAMAGATTA, B.; YAU, M. Y. E.; GUNKEL, I.; THURN-ALBRECHT, T.; SCHRÖTER, K.; PFEFFERKORN, D.; KRESSLER, J.; STEINHART, M.; BINDER, W. H., Block Copolymer Nanotubes by Melt-infiltration of Nanoporous Aluminum Oxide. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 781–786. DOI: 10.1002/adma.201003958.
- (2) HERBST, F.; SCHRÖTER, K.; GUNKEL, I.; GRÖGER, S.; THURN-ALBRECHT, T.; BALBACH, J.; BINDER, W. H., Aggregation and Chain Dynamics in Supramolecular Polymers by Dynamic Rheology: Cluster Formation and Self-Aggregation. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10006–10016. DOI: 10.1021/ma101962y.
- (3) LEE, S.-M.; PIPPEL, E.; MOUTANABBIR, O.; GUNKEL, I.; THURN-ALBRECHT, T.; KNEZ, M., Improved Mechanical Stability of Dried Collagen Membrane after Metal Infiltration. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 2436–2441. DOI: 10.1021/am100438b.
- (4) GUNKEL, I.; STEPANOW, S.; THURN-ALBRECHT, T.; TRIMPER, S., Fluctuation Effects in the Theory of Microphase Separation of Diblock Copolymers in the Presence of an Electric Field. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2186–2191. DOI: 10.1021/ma0623993.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Thomas Thurn-Albrecht danke ich für die Möglichkeit in seiner Gruppe zu arbeiten, vor allem aber für seine ständige Gesprächsbereitschaft sowie die vielen hilfreichen Hinweise, Denkanstöße und guten Ideen, ohne die viele Ergebnisse meiner Arbeit nicht zustande gekommen wären.

Ich danke Peter Kohn dafür, dass er sich immer Zeit für meine Fragen und unsere anschließenden Diskussionen genommen hat. Diese Gespräche waren sehr fruchtbar, seine kritischen Fragen häufig richtungsweisend für die weitere Arbeit. Ich bin ihm zudem ganz besonders für seine klugen Verbesserungsvorschläge meines Manuskripts dankbar, die er mir aus England hat zukommen lassen.

Zusammen mit Mario Beiner habe ich viel Zeit an der Drehanode verbracht - leider überwiegend mit Reparaturen. Ich konnte dabei aber durch seine Erfahrung wirklich viel über Aufbau und Funktionsweise der gesamten Apparatur lernen. Ich möchte mich bei ihm für die investierte Zeit und seine Geduld bedanken.

Klaus Schröter danke ich für die Beantwortung sehr vieler meiner Fragen zu unterschiedlichsten Themen. Insbesondere seine Fragen und Anmerkungen zu meinen Vorträgen während unseres Seminars waren für meine weitere Arbeit sehr wichtig.

Ich möchte auch der gesamten Fachgruppe danken. Besonderer Dank gilt Thomas Henze und Albrecht Petzold. Beide konnten meine Computer-Probleme immer lösen. Auch für die zahlreichen guten Tipps und Hinweise zu L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X danke ich beiden.

Ich danke Yu Qiang und Katrin Herfurt für die DSC-Messungen, die sie für mich durchgeführt haben.

Sowohl in der Vorbereitung meiner Experimente als auch währenddessen war ich von der Arbeit der Elektronikwerkstatt und der Mechanischen Werkstatt wirklich begeistert. Insbesondere für das Anfertigen des Probenhalters, die damit verbundenen elektrischen Arbeiten und auch für die Hilfe beim Instandhalten der Drehanode möchte ich mich bei Herrn Benkwitz, Dirk Schmetzdorf sowie ihren Mitarbeitern bedanken.

Mit Semjon Stepanow, dem Betreuer meiner Diplomarbeit, habe ich mich auch während meiner Doktorarbeit oft getroffen. Unsere Gespräche waren immer sehr kurzweilig und halfen mir, die Physik von Blockcopolymeren besser zu verstehen. Dafür bin ich ihm sehr dankbar.

Des Weiteren danke ich Peter Kohn, Thomas Thurn Albrecht, Semjon Stepanow, Klaus Schröter, Walter Chassé, meiner Freundin Julia und meinen Eltern dafür, dass sie meine Arbeit gelesen, korrigiert und Anmerkungen dazu gemacht haben.

Nitin und Shireesh danke ich dafür, dass ich in den stressigen Phasen meiner Arbeit in unserem Dreier-Büro „relaxieren“ konnte.

Für unsere großartigen Mittagspausen danke ich Silvio, Guntram, Walter und Christoph.

Meiner Freundin Julia danke ich für ihre Unterstützung und dafür, dass ich in ihrer Gesellschaft wenig an meine Arbeit denken musste, aber auch mit ihr darüber reden konnte, wenn mich doch etwas länger beschäftigt hat.

Auch meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung. Nach unseren Gesprächen konnte ich wieder besser auf das Wesentliche meiner Arbeit und ihre Ziele blicken, wenn ich mich zuvor in Kleinigkeiten verloren hatte.