

# **Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Styrol- Butadien basierten Blockcopolymeren mit statistischen Copolymerblöcken**

---

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Range einer Fakultät  
(§ 75 Abs. 1 HSG LSA, § 19 Abs. 1 Grundordnung)

von

Herrn Dipl.-Ing. Martin Ganß  
geboren am 06.09.1981 in Erfurt, Thüringen

Gutachter

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Weidisch (Halle an der Saale)
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Heinrich (Dresden)

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Grellmann

Tag der Einreichung: 14.10.2011

Tag der Verteidigung: 16.05.2012

---

*„Der Kopf ist rund, damit das Denken die Richtung wechseln kann.“*

*Francis Picabia*

---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. Einleitung und Motivation der Arbeit.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Strukturen und Eigenschaften von Blockcopolymeren.....</b>	<b>4</b>
2.1. <i>Definition, molekulare Architekturen und Synthese.....</i>	4
2.2. <i>Phasenverhalten in Blockcopolymeren .....</i>	5
2.2.1. Allgemeine Grundlagen - Phasenseparation .....	5
2.2.2. Phasenseparation in Diblockcopolymeren .....	6
2.2.3. Morphologien in Diblockcopolymeren .....	10
2.3. <i>Einfluss der Blockarchitektur auf das Phasenverhalten und die Morphologie.....</i>	13
2.4. <i>Modifikation der Phasengrenzfläche .....</i>	16
2.5. <i>Überstrukturen und Strukturorientierung .....</i>	17
2.6. <i>Mechanische Eigenschaften von Blockcopolymeren .....</i>	18
2.6.1. Einfluss der Morphologie auf das mechanische Verhalten .....	18
2.6.2. Einfluss der Blockarchitektur auf das mechanische Verhalten .....	22
2.6.3. Einfluss der Phasengrenzfläche auf die mechanischen Eigenschaften.....	24
<b>3. Materialien, experimentelle Arbeiten und Methoden .....</b>	<b>26</b>
3.1. <i>Untersuchte Materialien .....</i>	26
3.1.1. Triblockcopolymere .....	26
3.1.2. Di- und Pentablockcopolymere .....	28
3.1.3. PS-P(S-co-B)-Sternblockcopolymer.....	29
3.2. <i>Probenherstellung .....</i>	30
3.2.1. Lösungsfilme und Pressplatten .....	30
3.2.2. Extrusion von Folien.....	30
3.3. <i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....</i>	31
3.4. <i>Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) .....</i>	31
3.5. <i>Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) .....</i>	34
3.6. <i>Mechanische Charakterisierung.....</i>	34
3.6.1. Zugversuche .....	34
3.6.2. Bruchmechanik, Konzept der wahren Brucharbeit und Risskinetik.....	35
3.7. <i>Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....</i>	38

<b>4. Deformations- und Bruchverhalten von PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren – Variation der S/B-Zusammensetzung .....</b>	<b>39</b>
4.1. <i>Morphologie</i> .....	39
4.2. <i>Phasenmischbarkeit und dynamische Glasübergänge</i> .....	44
4.3. <i>Mechanisches Verhalten</i> .....	48
4.3.1. Einfluss der S/B-Mittelblock-Zusammensetzung.....	48
4.3.2. Einfluss des PS-Außenblockanteils .....	52
4.4. <i>Bruchverhalten</i> .....	54
4.4.1. Konzept der wahren Brucharbeit.....	54
4.4.2. Rissausbreitungskinetik und Bruchmechanismen.....	59
4.5. <i>Deformationsverhalten von lamellaren Strukturen</i> .....	63
<b>5. Einfluss der Blockarchitektur auf die Morphologie, Phasenmischbarkeit und das mechanische Verhalten.....</b>	<b>72</b>
5.1. <i>Morphologie und Strukturgrößen</i> .....	72
5.1.1. Diblockcopolymeren.....	72
5.1.2. Pentablockcopolymeren.....	74
5.1.3. Strukturgrößen .....	75
5.2. <i>Einfluss der Blockarchitektur auf die Phasenmischbarkeit</i> .....	76
5.3. <i>Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften</i> .....	82
5.3.1. Mechanisches Verhalten.....	82
5.3.2. Bruchverhalten und Bruchmechanismen .....	85
<b>6. Mechanisches und bruchmechanisches Verhalten von scherorientierten PS-P(S-co-B)-Blockcopolymeren .....</b>	<b>90</b>
6.1. <i>Strukturorientierung und Morphologie</i> .....	90
6.2. <i>Mechanisches und bruchmechanisches Verhalten</i> .....	96
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>104</b>
<b>8. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>109</b>



<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole.....</b>	<b>I</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>V</b>
<b>Erklärung .....</b>	<b>VII</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>VIII</b>
<b>Publikationen .....</b>	<b>IX</b>

## 1. Einleitung und Motivation der Arbeit

Polymere erlangen in der heutigen Zeit auf Grund ihrer vielfältigen Eigenschaften neben dem Einsatz als triviale Haushaltsartikel oder Folien immer größere Bedeutung beispielweise als funktionelle Materialien in der Medizintechnik, Mikroelektronik, Energietechnik oder als intelligente Verpackungsmaterialien. Neue Synthesewege sowie das Design definierter molekularer Architekturen erlauben eine gezielte Einstellung wichtiger physikalischer Eigenschaften. Bei vielen Polymeren bilden sich auf Grund der molekularen Architektur und thermodynamischer Einflussgrößen geordnete nanoskalige Strukturen aus, wie beispielweise bei teilkristallinen Polymeren oder nanophasenseparierten Blockcopolymeren. Das gezielte Einstellen und die Modifikation dieser Nanostrukturen bieten weitere Möglichkeiten zur Optimierung der Eigenschaften. Die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der molekularen Architektur, den sich ausbildenden Strukturen und den Eigenschaften ist hierbei von fundamentalem Interesse.

Seit der ersten Synthese von Blockcopolymeren in den 1960er Jahren haben sich viele Wissenschaftler mit der Entwicklung der Synthesetechnik, den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie der Anwendung dieser nanostrukturierten Materialien beschäftigt [1, 2]. Die kovalente Verknüpfung von mindestens zwei Homopolymerblöcken zu Blockcopolymeren hat das Ziel, die jeweils positiven Eigenschaften der Ausgangskomponenten zu kombinieren. Gegenüber nicht mischbaren Polymerblends verhindert die kovalente Verknüpfung der Homopolymerblöcke in Blockcopolymeren eine Makrophasenseparation und somit eine Eigenschaftsverschlechterung auf Grund geringer Phasenhaftung. Auf nanoskaliger Ebene findet aber eine Phasentrennung statt, die sogenannte Mikrophasenseparation, die in der Ausbildung von periodischen Strukturen im Nanometerbereich (Kugeln, hexagonal angeordnete Zylinder, Lamellen usw.) resultiert. Die Morphologien und Eigenschaften von Blockcopolymeren lassen sich über die Art der verwendeten Monomere, die Zusammensetzung, die molekulare Architektur und den Polymerisationsgrad gezielt einstellen [1, 2]. Eine Variation bzw. Beeinflussung der Strukturen und Eigenschaften ist ferner auch über den Herstellungsprozess möglich [3].

Das Phasenverhalten, die Morphologie und die Eigenschaften von Di- und Triblockcopolymeren, basierend auf Styrol und Butadien (bzw. auch Isopren), wurden in den letzten Jahren intensiv experimentell und theoretisch erforscht [1, 2]. Durch die lebende anionische Polymerisation ist der gezielte Aufbau von Blockstrukturen mit einer Abfolge von harten Polystyrolblöcken und weichen Polybutadienblöcken möglich. Dabei hat vorwiegend die Blockabfolge hart-weich-hart technische Relevanz erlangt. Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-(PS-PB-PS)-Triblockcopolymere, bei denen der gummielastische Weichanteil die kontinuierliche Phase bildet, haben eine kommerzielle Bedeutung als thermoplastische Elastomere (TPE) erreicht [4]. TPE besitzen die Eigenschaften von Elastomeren, sind aber auf Grund der glasartigen Polystyrolphase thermoplastisch verarbeitbar. Einsatz finden diese TPE vorwiegend in Mehrschichtfolien, als Haftvermittler, Zähigkeitsadditiv oder „Softtouch“-

Komponenten [5]. PS-PB-PS-Triblockcopolymeren mit hohen Polystyrol-Anteilen werden zu den zäh-steifen, transparenten Thermoplasten gezählt. Neben den relativ hohen Steifigkeiten weisen sie auch eine hohe Zähigkeit auf. Angewendet werden diese Materialien häufig als Zähigkeitsadditive in Mischungen mit Polystyrol [5]. Bei klassischen PS-PB-PS-Blockcopolymeren resultiert die Erhöhung des PS-Anteils auf  $\geq 70$  M.-% zwar in hohen Steifigkeiten, aber die Zähigkeit/Duktilität reduziert sich drastisch. Die Materialien versagen sprödartig [6]. Ein relativ neuer Ansatz zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist die gezielte Modifikation der Polybutadienphase über die Polymerisation. Der statistische Einbau von Styrol-Einheiten in den Polybutadienblock bei Polystyrol-Poly(styrol-co-butadien)-Polystyrol-Triblockcopolymeren [7, 8] bzw. die Erzeugung eines Styrolgradienten im Mittelblock bei sogenannten Gradientenblockcopolymeren [9] resultierte in höheren Steifigkeiten und Festigkeiten dieser Materialien, wobei gleichzeitig die Duktilität erhalten blieb. Der zäh-zu-sprö-Übergang konnte zu höheren Gesamtstyrolanteilen von ( $\approx 75$  M.-%) verschoben werden [7, 8]. Einige Systeme haben bereits den Weg in die industrielle Anwendung gefunden [5].

Die Styrolanteile im statistischen Copolymerblock dieser Polystyrol-Poly(styrol-co-butadien)-Polystyrol-Triblockcopolymeren betragen meist aber weniger als 50 M.-%. Der Einfluss von hohen Styrolanteilen ( $> 50$  M.-%) im statistischen Copolymerblock auf die Morphologieausbildung und mechanischen Eigenschaften wurde bisher noch nicht systematisch untersucht. Aufgrund der hohen Styrolanteile im statistischen Copolymerblock sind die Systeme schwach entmischt, so dass im Vergleich zu klassischen PS-PB-basierten Blockcopolymeren andere Morphologien und mechanische Eigenschaften zu erwarten sind.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von hohen Styrolanteilen im statistischen Copolymer-Block von 30 bis 80 M.-% auf die Morphologie und die mechanischen sowie bruchmechanischen Eigenschaften von Polystyrol-Poly(styrol-co-butadien) basierten Blockcopolymeren untersucht. Für ein tiefgreifendes Verständnis dieser neuartigen Materialien sollen die Zusammenhänge zwischen der molekularen Architektur, der Morphologie und den daraus resultierenden Eigenschaften untersucht und Struktur-Eigenschafts-Korrelationen aufgestellt werden. Neben den mechanischen Eigenschaften steht das Deformations- und Bruchverhalten im Fokus, um die Deformations- und Bruchprozesse dieser Materialien im Detail zu verstehen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen können beispielweise transparente, hoch-zähe Blockcopolymermaterialien mit verbesserten Steifigkeiten und Festigkeiten entwickelt werden, die durchaus auch zu schlagzähem Polystyrol konkurrieren könnten.

Die experimentellen Untersuchungen zielen im Wesentlichen auf drei Schwerpunkte ab:

1. Die systematische **Variation des Styrolanteils im statistischen Copolymer-Mittelblock** von 30 bis 80 M.-% und der Molmasse in linearen **Triblockcopolymeren** mit zwei unterschiedlichen Blockarchitekturen (20-60-20, 30-40-30) soll neue Erkenntnisse zu den **Morphologien** sowie dem **Phasenverhalten** und den daraus resultierenden mechanischen

Eigenschaften dieser Triblockcopolymeren liefern. Dabei sind besonders auch die **Bruch- und Deformationsmechanismen** von Interesse, so dass ein tiefgreifendes Verständnis dieser Materialien und der unter Deformation ablaufenden Prozesse erarbeitet werden kann.

2. Für klassische PS-PB-basierte Blockcopolymeren wurde bereits gezeigt, dass sich die Erhöhung der Blockanzahl positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt [10]. Darauf aufbauend wird der **Einfluss der Blockarchitektur** bei einem hohen Styrolanteil von 70 M.-% im P(S-co-B)-Block **auf die Zusammenhänge zwischen den Strukturen und Eigenschaften für Di-, Tri- und Pentablockcopolymeren** untersucht. Die Frage, ob die in der Literatur diskutierten Effekte auch für die schwach entmischten Systeme mit Gesamtstyrolanteilen von >82 M.-% und auf die bruchmechanischen Eigenschaften zutreffen, steht hier im Mittelpunkt.

3. Die Verarbeitung von kommerziellen Blockcopolymeren erfolgt üblicherweise durch Spitzguss oder Extrusion, was in einer Strukturorientierung und somit in anisotropen Eigenschaften resultieren kann. Exemplarisch wird in dieser Arbeit der **Einfluss der Strukturorientierung auf das mechanische sowie bruchmechanische Verhalten** für ein sternförmiges Blockcopolymer mit P(S-co-B)-Blöcken diskutiert, um ein erstes Verständnis zu den komplexen Zusammenhängen zwischen den Verarbeitungsbedingungen, der Strukturorientierung und den mechanischen Eigenschaften zu erlangen.

Die obengenannten Fragestellungen erfordern die Kombination von physikalischen und ingenieurwissenschaftlichen Methoden, um ein tiefgreifendes materialwissenschaftliches Verständnis zur Strukturausbildung und den mechanischen Eigenschaften dieser Materialien zu erlangen.

Folgende methodische Herangehensweise wurde gewählt:

1. Morphologieuntersuchungen mit der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie Bestimmung der Strukturorientierung mit 2D-SAXS
2. Untersuchung des Phasenverhaltens mit der Dynamisch-Mechanischen Analyse
3. Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften unter quasistatischer Zugbelastung
4. Untersuchung der Deformationsmechanismen ausgewählter Systeme mit SAXS und TEM
5. Anwendung bruchmechanischer Konzepte zur ersten Bewertung der Bruchzähigkeit sowie der Rissausbreitungskinetik und Untersuchung der Bruchmechanismen mit der Rasterelektronenmikroskopie

Aufbauend auf der Einleitung (Kapitel 1) und einem Abriss zum Stand der Literatur zum Phasenverhalten, den Morphologien sowie den Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Blockcopolymeren (Kapitel 2) werden in Kapitel 3 die molekularen Architekturen der untersuchten Blockcopolymeren und die experimentellen Methoden vorgestellt. Die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse bezüglich der oben genannten Schwerpunkte erfolgt in Kapitel 4, 5 und 6. Die Arbeit wird mit einer Zusammenfassung und einen Ausblick auf weitere mögliche Untersuchungen in Kapitel 7 abgerundet.

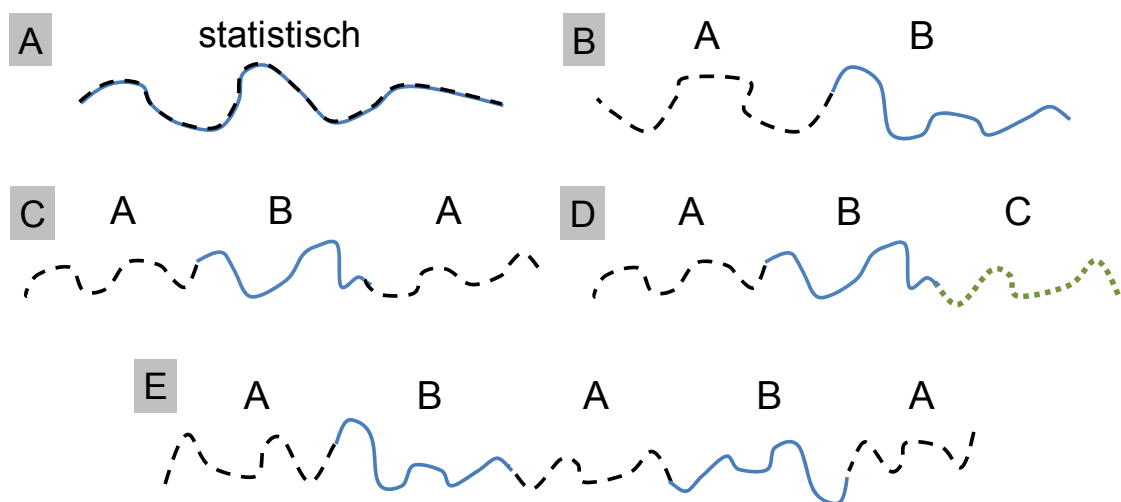
## 2. Strukturen und Eigenschaften von Blockcopolymeren

### 2.1. Definition, molekulare Architekturen und Synthese

Copolymere sind Makromoleküle, die aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Monomereinheiten zusammengesetzt sind, mit dem Ziel die Eigenschaften der verschiedenartigen Monomere zu kombinieren, beziehungsweise die jeweils positiven Eigenschaften auszunutzen. Je nach Art der Anordnung der Monomereinheiten wird wie folgt unterschieden:

- statistische Copolymere - mit einer unregelmäßigen/statistischen Verteilung der Monomere in der Polymerkette
- Gradientencopolymere - generell statistisch, aber mit einem abnehmenden Anteil einer Monomereinheit über die Polymerkette
- alternierende Copolymere - mit einer regelmäßigen Anordnung der Monomere in der Polymerkette
- Pfropfcopolymere - Copolymere bestehend aus einer Grundkette, an die Blöcke eines anderen Monomers angepfropft sind sowie
- Blockcopolymere, die aus Sequenzen bzw. Blöcken einzelner Monomere bestehen.

Bei Blockcopolymeren wird je nach Art der Verknüpfung zwischen linearem und nicht-linearem Aufbau unterschieden. Abbildung 1 zeigt mögliche lineare Blockcopolymer-Architekturen.



**Abbildung 1:** Schema eines A) statistischen Copolymers und mögliche lineare Blockcopolymerarchitekturen: B) AB-Diblockcopolymer, C) ABA-Triblockcopolymer, D) ABC-Triblockcopolymer sowie E) ABABA-Pentablockcopolymer

Eine in der Wissenschaft und besonders in der Industrie am häufigsten verwendete Methode zur Polymerisation definierter Blockcopolymerer ist die lebende anionische Polymerisation. Seit der Entwicklung in den 1960er Jahren und durch stete Verbesserung in Verbindung mit Reinigungs- bzw. Aufbereitungs-Methoden zum Entfernen ungewollter Nebenprodukte wie Restmonomere, Lösungsmittel oder anderer Additive ist es mittlerweile möglich, reine Blockcopolymerer mit einer definierten molekularen Struktur, einer spezifischen molaren Masse und einer engen Molmassenverteilung zu synthetisieren. Die Kontrolle komplexer anionischer Synthesereaktionen hat zu einer Vielzahl von neuartigen, molekularen Architekturen geführt [1, 2, 11]. Für Details zur anionischen Polymerisation wird auf weiterführende Literatur verwiesen [12, 13].

## 2.2. Phasenverhalten in Blockcopolymeren

### 2.2.1. Allgemeine Grundlagen - Phasenseparation

Die meisten Mischungen aus chemisch unterschiedlichen Homopolymeren tendieren zu einer makroskopischen Entmischung, das heißt, es erfolgt eine Phasentrennung. Physikalische Ursache ist das Zusammenspiel der thermodynamischen Größen Entropie und Enthalpie. Das Phasenverhalten binärer Polymermischungen kann unter gewissen Voraussetzungen (große Moleküle, keine Konzentrationsschwankungen) durch die Flory-Huggins-Theorie beschrieben werden. Diese Theorie beschreibt mit Hilfe eines Gittermodells die Wechselwirkung der Monomere mit deren Umgebung und setzt diese mit der mittleren Wechselwirkung aller Nachbaratome gleich [14, 15]. Das Mischungsverhalten zweier Substanzen wird durch die freie Gibbs'sche Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  bestimmt:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gl. 2.1}$$

$\Delta H_m$  ist die Mischungsenthalpie, T die Temperatur und  $\Delta S_m$  die Mischungsentropie. Zwei Substanzen bzw. Homopolymere sind miteinander mischbar wenn  $\Delta G_m < 0$ .

Nach Flory [14] gilt für den enthalpischen Beitrag:

$$\Delta H_m = RT \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad \text{Gl. 2.2}$$

mit dem Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$ , den Phasenanteilen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  und der Gaskonstante R. Der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  ist die Triebkraft für die Phasenseparation und beschreibt die Wechselwirkung der Monomere zueinander:

$$\chi_{AB} = (Z/k_B T) (\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) / 2) \quad \text{Gl. 2.3}$$

Der Parameter  $\epsilon_{AB}$  beschreibt die Wechselwirkungsenergie pro Monomereinheit zwischen Monomer A und Monomer B bzw. zwischen gleichen Monomeren ( $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$ ). Z ist die Koordinationszahl und  $k_B$  die Boltzmannkonstante [14]. Sind Kontakte zwischen gleichen Monomeren bevorzugt, weist  $\chi_{AB}$  positive Werte auf und es erfolgt eine Abstoßung zwischen Monomer A und B. Sind Kontakte zwischen Monomer A und Monomer B gegenüber

Kontakten gleicher Monomere bevorzugt, ist  $\chi_{AB}$  negativ und die Monomere sind mischbar. Die Gleichung 2.3 macht deutlich, dass  $\chi_{AB}$  indirekt proportional zur Temperatur ist.

Der entropische Beitrag zur Gibbs'schen Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  wird durch die Phasenanteile und den Polymerisationsgrad  $N$  bestimmt:

$$\Delta S_m = -R \left( \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad \text{Gl. 2.4}$$

Das Einsetzen von  $\Delta H_m$  und  $\Delta S_m$  in Gleichung Gl. 2.1 resultiert nach Flory [14] in der freien Energie  $\Delta G_m$  für eine binäre Mischung aus Polymer A und B:

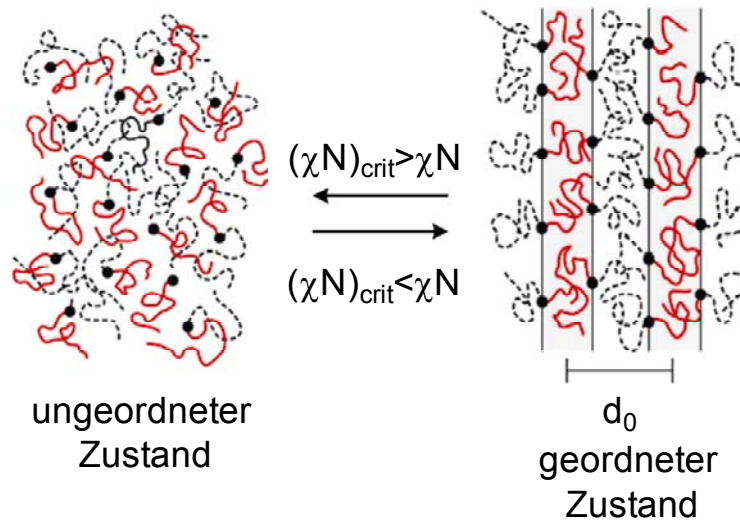
$$\Delta G_m = RT \left( \underbrace{\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B}_{\text{entropische Terme}} + \underbrace{\phi_A \phi_B \chi_{AB}}_{\text{enthalpischer Term}} \right) \quad \text{Gl. 2.5}$$

Überwiegen die entropischen Terme der Gleichung Gl. 2.5, befindet sich das System im ungeordneten Zustand, das heißt beide Komponenten sind homogen gemischt. Bei Temperaturverringern bestimmt der enthalpische Term der Gleichung Gl. 2.5 zunehmend die freie Energie, da  $\chi_{AB}$  indirekt proportional zu  $T$  ist, und es erfolgt eine Phasenseparation. Die meisten Homopolymere sind nicht miteinander mischbar und weisen eine Makrophasenseparation auf, da bei langen Polymerketten ( $N_A$  und  $N_B$  groß) der Anteil an Mischungsentropie  $\Delta S_m$  meist kleiner ist als die Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$ . Die Flory-Huggins-Theorie beschreibt nur die untere Mischungslücke und berücksichtigt keine Volumenänderungen beim Mischen [16, 17].

### 2.2.2. Phasenseparation in Diblockcopolymeren

Die Polymerketten in Blockcopolymerenschmelzen liegen bei hohen Temperaturen homogen durchmischt vor. Bei Temperaturniedrigung entmischen sich auf Grund der Unverträglichkeit der chemisch unterschiedlichen Homopolymere (enthalpiegesteuerte Entmischung) die Polymerketten ab einer kritischen Temperatur selbständig. Im Vergleich zu Polymermischungen erfolgt bei Blockcopolymeren keine makroskopische Entmischung, da die Homopolymerblöcke mit einer kovalenten Bindung verknüpft sind. Auf nanoskaliger Ebene erfolgt aber eine Phasentrennung, die in der Ausbildung von Mikrodomänen bzw. Mikrophasen resultiert. Diese Entmischung wird Mikrophasenseparation (engl.: microphase separation) genannt und verringert die Zahl der möglichen Konfigurationen der Moleküle sowie die Zahl der energetischen Wechselwirkungen zwischen den A-B Monomeren, welche nur im Bereich der Phasengrenze auftreten. Der Übergang vom ungeordneten Zustand einer homogenen Schmelze zum geordneten, mikrophasenseparierten Zustand wird Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung (engl.: order-disorder transition (ODT)) genannt und tritt auf wenn das Produkt aus Wechselwirkungsparameter  $\chi$  und Polymerisationsgrad  $N$  einen kritischen Wert  $\chi N > (\chi N)_{crit}$  überschreitet. Das heißt, oberhalb  $(\chi N)_{crit}$  entstehen, wie in Abbildung 2 dargestellt, geordnete Strukturen, die auch als Mikrostrukturen bezeichnet werden. Die

Größe der Mikrodomänen wird vorwiegend vom Polymerisationsgrad  $N$  der Blockcopolymeren bestimmt und liegt in der Größenordnung des Gyrationradius einer Polymerkette (1-100 nm).



**Abbildung 2:** Schema zur Mikrophasenseparation eines Diblockcopolymeren - Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustand bei der kritischen Segregationsstärke  $(\chi N)_{crit}$  [18]; links: ungeordneter Zustand; rechts: phasenseparierter Zustand mit lamellarer Morphologie ( $d_0$ =Langperiode, hier als Domänengröße bezeichnet)

Im mikrophasenseparierten Zustand wird auf Grund der Einschränkung der freien Beweglichkeit der Ketten an der Phasengrenze der Entropieanteil bei Blockcopolymeren in zwei Teile gespalten [19]. Der Entropieanteil  $S_c$  ist die Folge der Kettenstreckung in der Grenzfläche und die Konfigurationsentropie  $S_p$  basiert auf der Verringerung der möglichen Konfigurationen der Moleküle. Somit ergibt sich für die freie Enthalpie bei großer Unverträglichkeit [19]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_p - T\Delta S_c \quad \text{Gl. 2.6}$$

Im Vergleich zu statistischen Copolymeren verringert sich die Mischungsenthalpie, da die Anzahl der energetisch ungünstigen Kontakte zwischen verschiedenen Komponenten auf den Bereich der Phasengrenze beschränkt ist. Die Reduzierung der Mischungsenthalpie ist die thermodynamische Triebkraft für die Mikrophasenseparation [16]. Gleichzeitig führt die Verringerung der Platzierungsfreiheit der A-B-Bindungen, welche im mikrophasenseparierten Zustand nur in der Phasengrenze stattfindet, zur Reduzierung der Konfigurationsentropie  $\Delta S_p$ . Der Entropieanteil  $\Delta S_c$  erfährt ebenso einen Verlust, da die Ketten bzw. Kettensegmente in der Grenzschicht gestreckt sind, um der Forderung nach einem gleichem Dichtegefälle in der Phasengrenzschicht bzw. konstante Dichte in den Mikrodomänen zu entsprechen [16].

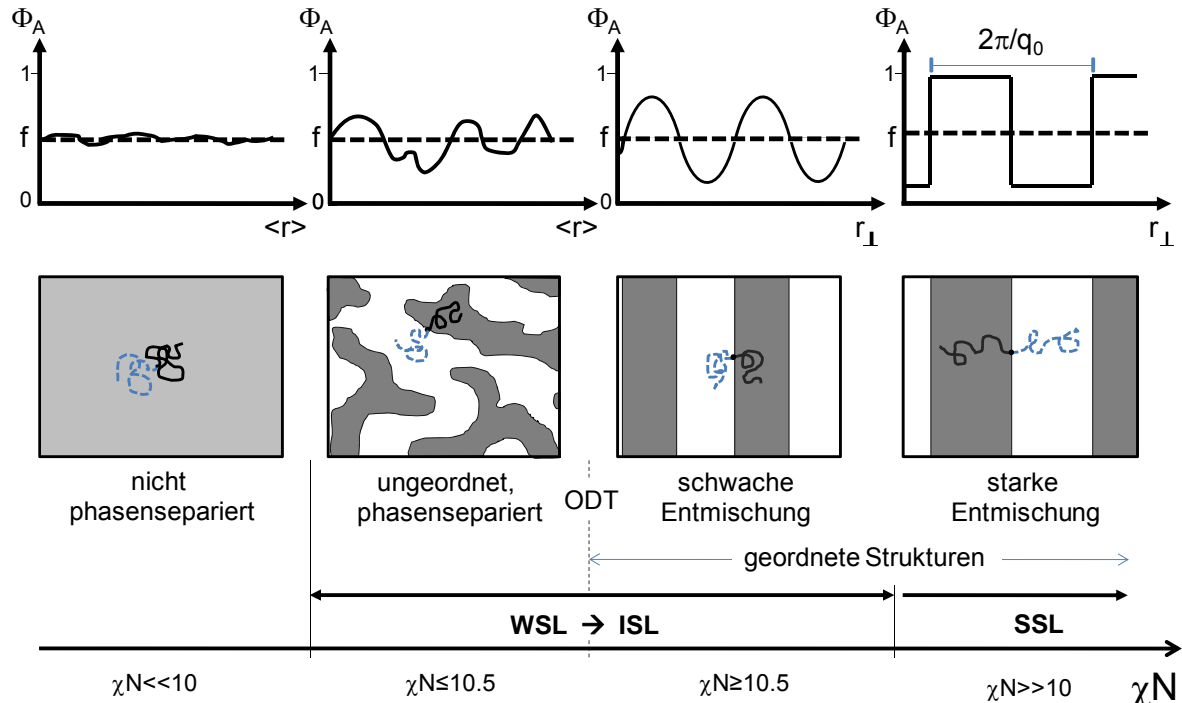


Die Stärke der Phasenseparation von Blockcopolymeren kann durch das Produkt  $\chi N$  beschrieben werden, da der entropische Anteil  $\Delta S$  proportional zu  $N^{-1}$  und der enthalpische Anteil  $\Delta H$  proportional zu  $\chi$  ist. Hohe Polymerisationsgrade resultieren in der Verringerung der Anzahl an Realisierungsmöglichkeiten im Gittermodell und somit in der Reduzierung der Entropiebeiträge ( $S_P, S_C$ ).

Unterhalb des kritischen Wertes  $(\chi N)_{crit}$  befindet sich die Blockcopolymermelze in einem ungeordneten, nicht phasenseparierten Zustand und die Polymerketten liegen als statistisches Gauß-Knäul vor (siehe Abbildung 3). Bei  $\chi N = (\chi N)_{crit}$  herrscht ein empfindliches Gleichgewicht zwischen den entropischen und enthalpischen Anteilen. Oberhalb  $(\chi N)_{crit}$  erfolgt die Phasenseparation [18]. Je nach Stärke der Entmischung unterscheidet man drei Zustände:

- schwache Entmischung - WSL (engl.: weak segregation limit)
- mittlere Entmischung - ISL (engl.: intermediate segregation limit)
- starke Entmischung - SSL (engl.: strong segregation limit)

Abbildung 3 zeigt zusammenfassend die Phasenseparationszustände der Mikrostruktur und die dazugehörigen Konzentrationsprofile für ein symmetrisches Diblockcopolymer abhängig von der Entmischungsstärke  $\chi N$ .



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der Phasenseparationszustände in einem symmetrischen Diblockcopolymer in Abhängigkeit von  $\chi N$ ; Die lokalen Konzentrationsprofile (oben) können den Separationszuständen der Mikrostruktur (unten) zugeordnet werden (in Anlehnung an [18, 20, 21]). Details zur Abbildung sind im Text beschrieben.

Leibler berechnete mittels Landau-Mean-Field-Theorie unter vereinfachten Annahmen den Übergangspunkt vom ungeordneten zum schwach phasenseparierten, geordneten Zustand für symmetrische Diblockcopolymeren  $\phi_1=0,5$  [22] mit:

$$(\chi N)_{crit}=10,495 \quad \text{Gl. 2.7}$$

Leibler's Theorie sagte bei  $\phi_1=0,5$  oberhalb  $(\chi N)_{crit}$  einen Übergang zweiter Ordnung in eine lamellare Morphologie voraus, wohingegen für  $\phi_1$  ungleich 0,5 die Mikrophasenseparation in einer kubisch-raumzentrierten Struktur resultiert [22].

Generell sind die Phasen im WSL schwach entmischt und es existiert eine relativ breite Phasengrenzschicht. Das Konzentrationsprofil kann nahezu durch eine Sinusfunktion dargestellt werden. Die Polymerkettenkonfiguration im WSL kann durch eine ungestörte Gaußstatistik beschrieben werden. Die Domänengröße  $d_0$  kann näherungsweise mit dem Polymerisationsgrad  $N$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$d_0 \sim N^{0,5} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Liegt  $\chi N$  des Systems nahe dem kritischen Wert  $(\chi N)_{crit}$ , können sich auf Grund lokaler Fluktuationen auch ungeordnete, phasenseparierte Strukturen ausbilden (siehe Abbildung 3). Die Theorie von Leibler wurde später durch Fredrickson und Helfand unter Einbeziehung von Fluktuationen und für asymmetrische Zusammensetzungen der Blockcopolymeren erweitert. Ein korrigierter Wert für  $(\chi N)_{crit}$  ist in deren Arbeit zu finden [23].

Der Zustand zwischen schwacher und starker Entmischung wird als mittlerer Entmischungszustand (ISL) bezeichnet. Theoretisch [24] und experimentell [25] wurde folgender Zusammenhang zwischen Domänengröße  $d_0$  und Polymerisationsgrad  $N$  gefunden:

$$d_0 \sim N^{0,8} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Bei starker Entmischung im SSL findet eine Separation in zwei reine Phasen statt, wobei das Konzentrationsprofil nahezu durch eine Rechteckfunktion beschrieben werden kann (Abbildung 3). Die Grenzfläche zwischen den reinen Phasen ist relativ schmal ( $\approx 1-2$  nm [26]). Zentrale Annahme im SSL ist die Streckung der Kettensegmente in der Nähe der Grenzfläche auf Grund der enthalpischen Abstoßung und der kinetischen Hinderung durch die kovalenten Verknüpfungen.

In den 1980er Jahren entwickelten Helfand und Wassermann mit Hilfe der Self-Consistent-Field-Theorie eine Möglichkeit zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Diblockcopolymeren im SSL [27, 28, 29]. In dieser Theorie gehen ähnlich wie bei der Theorie nach Meier [19] prinzipiell drei Beiträge zur freien Energie ein: (1) der Enthalpiebeitrag auf Grund der Abstoßung der chemisch unterschiedlichen Komponenten in der Grenzfläche, (2) der Entropieverlust durch die Kettensegmentstreckung und (3) der Verlust an Konfigurationsentropie durch die Einschränkung der Kettenkonformation/Kettendynamik auf Grund der kovalenten Bindung. Die Domänengröße steht mit  $N$  und  $\chi$  in folgendem Zusammenhang [27, 28, 29]:

$$d_0 \sim a \chi^\nu N^\delta$$

Gl. 2.10

mit  $\delta=9/14$  und  $\nu=1/7$ .

Generell bedeutet dieser Zusammenhang, dass die Polymerketten nicht dem Verhalten Gauß'scher Ketten ( $d_0 \sim N^{0,5}$ ) entsprechen, sondern wie im ISL in gestreckter Form vorliegen. Semenov entwickelte später einen analytischen Ansatz zur Berechnung der freien Energie für  $\chi N \rightarrow \infty$  und erhielt [30, 31]:

$$d_0 \sim a \chi^{\frac{1}{6}} N^{\frac{2}{3}}$$

Gl. 2.11

Für PS-PB-Diblockcopolymeren erfolgte durch Papadakis und Mitarbeiter [32] basierend auf SAXS- und SANS-Untersuchungen eine Einteilung in drei Entmischungsbereiche:

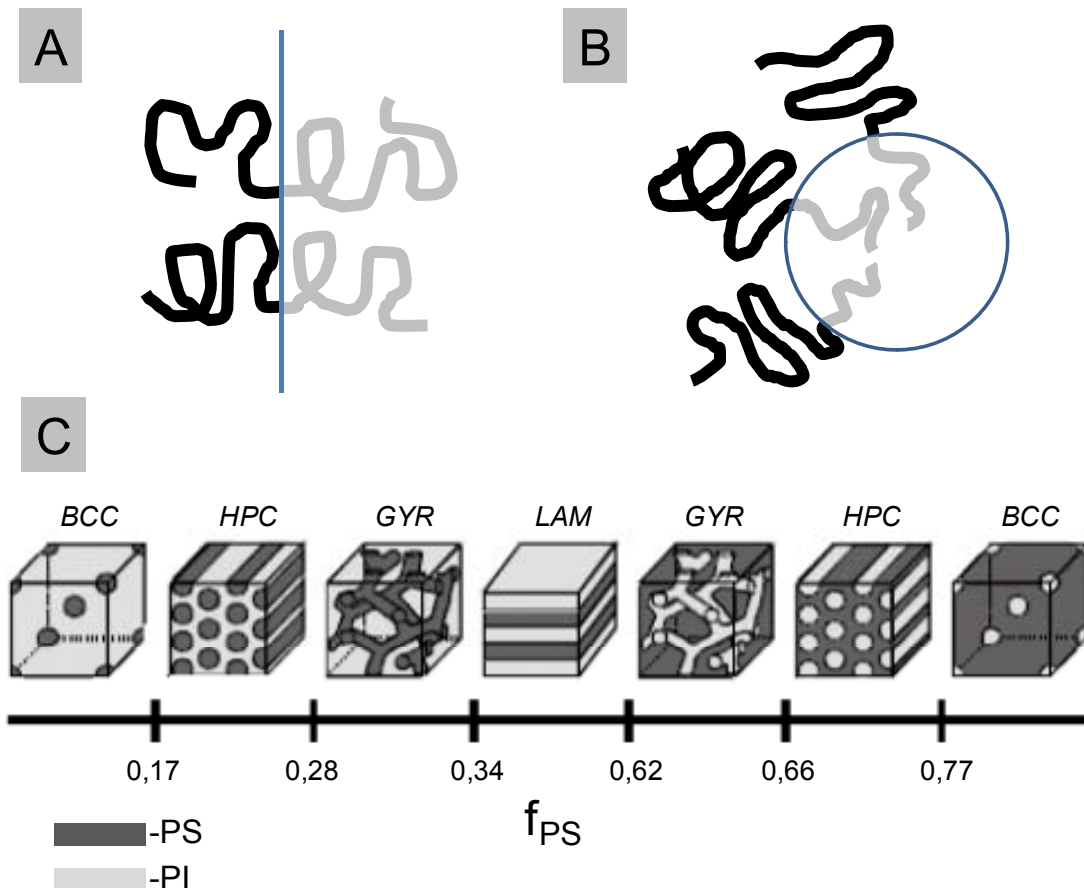
- 1) der Gauß'sche Bereich mit  $d_0 \sim N^{0,5}$  für  $\chi N < 5-6$ ;
- 2) der ISL-Bereich mit  $d_0 \sim N^{0,83}$  für  $\chi N \approx 5-29$  und
- 3) der SSL-Bereich mit  $d_0 \sim N^{0,61}$  für  $\chi N > 29$ .

### 2.2.3. Morphologien in Diblockcopolymeren

Blockcopolymeren bilden abhängig vom Volumenanteil der Komponenten unterschiedliche Morphologien aus, da es für asymmetrische Blockcopolymeren energetisch günstiger ist, Phasen mit gekrümmten Oberflächen zu bilden [33]. Eine stabile Polymer/Polymer Grenzfläche existiert bei gleichen Volumenanteilen ( $\phi_A = \phi_B$ ). Die Polymerkettenkonformation ist schematisch in Abbildung 4A gezeigt. Sind die Volumenanteile sehr unterschiedlich ( $\phi_A \gg \phi_B$ ) müssten sich die Polymerketten stark strecken, um eine ebene Grenzfläche zu bilden. Die Grenzfläche ist instabil, da die Konformationsentropie sehr groß und somit dieser Zustand energetisch ungünstig ist. Dieser ungünstige Zustand wird durch die Krümmung der Grenzfläche kompensiert und führt dazu, dass die Kettenstreckung zwischen A- und B-Block reduziert wird. Abbildung 4B zeigt, dass sich die Grenzfläche in Richtung der Minoritätskomponente krümmt. Je größer der Unterschied zwischen den Volumenanteilen der Komponenten, desto stärker ist die Krümmung der Grenzfläche. In Abhängigkeit vom Volumenanteil der Komponenten, dem Polymerisationsgrad und dem Wechselwirkungsparameter bilden sich verschiedene Morphologien aus. In Abbildung 4C sind die Morphologien für Polystyrol-Polyisopren-Diblockcopolymeren (PS-PI) im SSL in Abhängigkeit vom Volumenanteil an Polystyrol (PS) dargestellt (Bates und Fredrickson [18]). In Polystyrol-Polybutadien-Diblockcopolymeren treten vergleichbare Morphologien auf, da das System dem PS-PI-Diblockcopolymer chemisch sehr ähnlich ist.

Bei geringem Volumenanteil an PS bildet sich eine sphärische Morphologie aus, wobei die PS-Phase als Kugeln in die Polyisopren-Matrix (PI) eingelagert ist. Die sphärische Morphologie wurde als kubisch innenzentrierte Phase (engl.: body-centred cubic, BCC) identifiziert. Eine weitere Erhöhung des Volumenanteils an PS führt ab  $f_{PS} \approx 0,17$  zu einer zylindrischen Morphologie mit PS-reichen Zylindern, die hexagonal angeordnet sein können (engl.: hexagonal-packed cylinders, HPC). Die Erhöhung des PS-Anteils in Richtung  $\phi_{PS} = \phi_{PI}$

bzw.  $f_{PS}=f_{PI}$  resultiert in einer lamellaren Morphologie (LAM). Ab einem kritischen Volumenanteil  $f_{PS}\approx 0,66$  erfolgt eine Phasenumkehr. Die Zylinder bzw. Kugeln werden durch die PI-Phase gebildet und sind in eine PS-Matrix eingebettet. Zwischen der zylindrischen und lamellaren Morphologie befindet sich eine bi-kontinuierliche „gyroide“ Struktur (GYR, G).

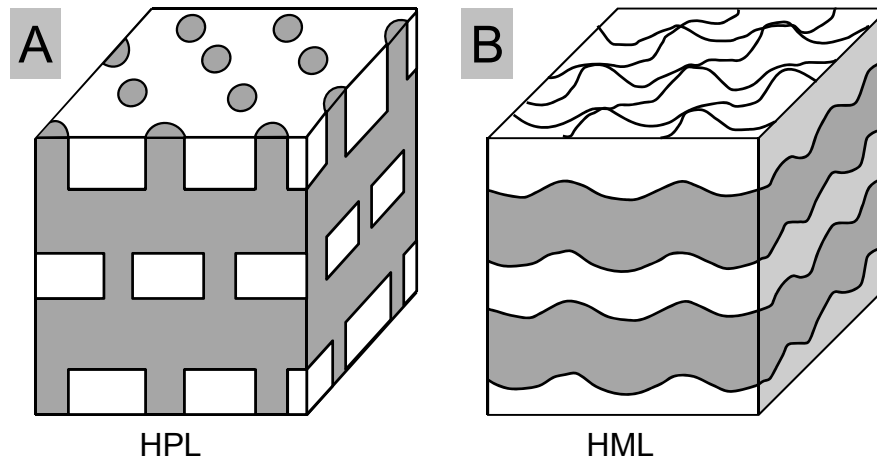


**Abbildung 4:** Mikrophasenseparation in AB-Diblockcopolymeren: Schematische Darstellung der Polymerkettenkonformation für A) eine stabile ebene Grenzfläche ( $\phi_A=\phi_B$ ), und B) für eine stabile gekrümmte Grenzfläche für  $\phi_A\gg\phi_B$  nach [34] sowie C) auftretende Morphologien in einem PS-PI-Diblockcopolymer abhängig vom Volumenanteil an Polystyrol  $f_{PS}$  nach [18]

Neben der Gyroid-Struktur wurden in der Literatur zwei weitere komplexe Strukturen beschrieben. Bates und Mitarbeiter fanden mit SANS- und TEM-Untersuchungen im Bereich zwischen Lamellen und Zylindern von PS-PI-Diblockcopolymeren eine Struktur bei der die kontinuierliche Phase die Minoritätsphase durchstößt, so dass eine Perforierung der Lamellen entsteht [35, 36]. Diese in Abbildung 5A dargestellte Struktur wird als perforierte Lamellenstruktur bezeichnet und gilt als langlebige metastabile Struktur [37]. In vielen Fällen wurde eine hexagonale Anordnung der Perforierungen beobachtet (engl.: hexagonal-perforated layers, HPL).

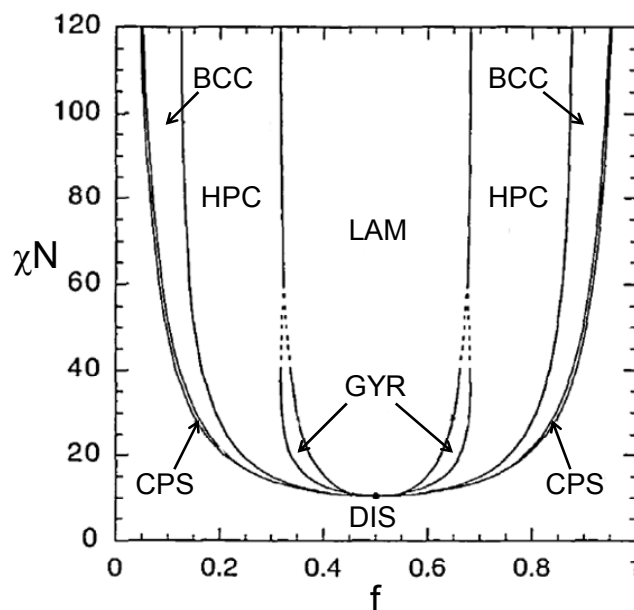
Die hexagonal modulierte Lamellenmorphologie (engl.: hexagonally modulated lamellae, HML) in Abbildung 5B besteht aus periodisch gewellten Lamellen und gilt als instabil [35].

Diese komplexen Strukturen treten vorwiegend im ISL bzw. WSL auf, da in diesen Bereichen die Mischbarkeit zwischen den Phasen erhöht ist [35].



**Abbildung 5:** Komplexe Morphologien in Blockcopolymeren: A) hexagonal perforierte Lamellen (HPL) und B) die hexagonal modulierte Lamellenmorphologie (HML) nach [35]

Basierend auf den theoretischen Ansätzen [22, 23, 38], aber auch experimentell [36] wurden verschiedene Phasendiagramme erstellt, welche die Abhängigkeit der Morphologie vom Phasenanteil und der Entmischungstärke  $\chi N$  beschreiben. Abbildung 6 zeigt beispielhaft ein mittels Self-Consistent-Field-Theorie ermitteltes Phasendiagramm von Matsen und Bates für symmetrische Diblockcopolymere mit Bereichen der oben erwähnten stabilen Morphologien (BCC, HPC, LAM, GYR) [38].



**Abbildung 6:** Mittels Self-Consistent-Field-Theorie berechnetes Phasendiagramm für ein symmetrisches Diblockcopolymer von Matsen und Bates [38, 39]

### 2.3. Einfluss der Blockarchitektur auf das Phasenverhalten und die Morphologie

Die kovalente Verknüpfung zweier Homopolymere zu Blockcopolymeren erhöht die Kompatibilität und führt bei Blockcopolymeren im Vergleich zu Blends zu einer Reduzierung der kritischen Temperatur bei der die Phasenseparation eintritt. Eine binäre Mischung aus A- und B-Homopolymeren ( $N/2$ ) separiert bei einem kritischen Wert  $(\chi N)_{crit}=4$ , wohingegen Diblockcopolymere bei  $(\chi N)_{crit}\approx 10,5$  in Phasen separieren [2, 22]. Das heißt, Blockcopolymere sind prinzipiell verträglicher als Polymerblends. Verschiedenste molekulare Architekturen z.B. Triblockcopolymere, sternförmige und gefropfte Copolymere führen zu einer Änderung der Verträglichkeit. Experimentell und theoretisch wurde gezeigt, dass

$$(\chi N)_{crit, Mischung} < \chi N_{ODT, Diblock} < \chi N_{ODT, Pfropfblock} < \chi N_{ODT, Triblock} < \chi N_{ODT, Sternblock} \quad \text{Gl. 2.12}$$

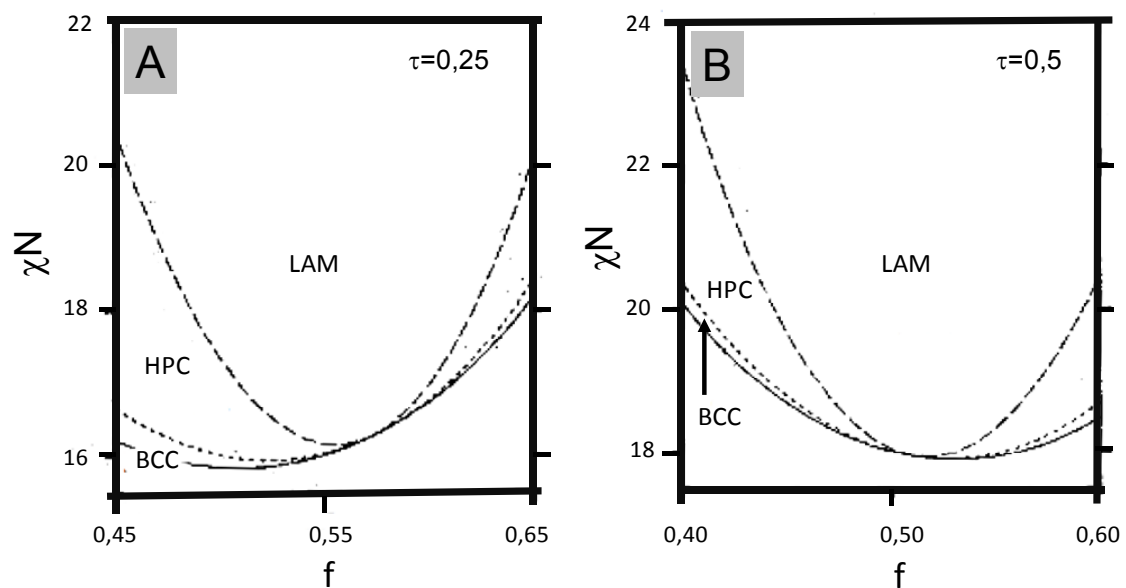
mit  $(\chi N)_{crit}$  und  $\chi N_{ODT}$  als kritischen Wert von  $\chi N$  für die Stabilität des ungeordneten Zustandes gilt [2]. Das bedeutet beispielsweise, dass sich ein Triblockcopolymer im ungeordneten, nicht phasenseparierten Zustand befinden kann, wohingegen ein Diblockcopolymer mit vergleichbarer Kettenlänge und gleicher Zusammensetzung bereits im mikrophasenseparierten Zustand ist.

#### Triblockcopolymere

Das Phasenverhalten von ABA-Triblockcopolymeren ist auf Grund der zusätzlichen Variationsbreite der A-Außenblöcke komplexer als bei Diblockcopolymeren. Der Symmetrieparameter  $\tau$  mit  $\tau=f_{A1}/(f_{A1}+f_{A2})$  beschreibt das Verhältnis der Länge der A-Außenblöcke zueinander. Bei gleich großen A-Außenblöcken ( $f_{A1}=f_{A2}$ ) werden die Blockcopolymere als symmetrisch bezeichnet und haben einen Symmetrieparameter von  $\tau=0,5$ . Weisen die Außenblöcke eine unterschiedliche Länge auf ( $f_{A1}$  ungleich  $f_{A2}$ ), so handelt es sich um asymmetrische Triblockcopolymere. Der Symmetrieparameter liegt zwischen  $0 < \tau < 0,5$  ( $\tau=0$  entspricht einem Diblockcopolymer). Ein in der Mitte geteiltes Triblockcopolymer kann dabei wie zwei Diblockcopolymere betrachtet werden.

Mayes und de la Cruz [40] erweiterten Leibler's Theorie zum Phasenverhalten von Diblockcopolymeren auf Triblockcopolymere und berechneten Phasendiagramme für verschiedene Symmetrieparameter. Abbildung 7 zeigt Phasendiagramme ( $\chi N$  vs.  $f$ ) für die Symmetrieparameter  $\tau=0,25$  (A) und  $\tau=0,5$  (B). Es wird ersichtlich, dass die LAM-, HPC- und BCC-Morphologie in gleicher Reihenfolge wie bei Diblockcopolymeren auftreten. Experimentell wurde dies durch Bates und Mitarbeiter [41] sowie durch Hashimoto und Mitarbeiter [42] bestätigt. Die Asymmetrie der Phasendiagramme resultiert aus der starken Streckung des B-Mittelblocks auf Grund der enthalpischen Wechselwirkung mit den zwei A-Außenblöcken. Beim Start im ungeordneten Zustand für  $f_A=f_B=0,5$  bei  $\tau=0,5$  wird bei Temperaturniedrigung beispielsweise direkt die lamellare Morphologie erreicht, wohingegen bei  $\tau=0,25$  erst die BCC und die HPC-Morphologie durchlaufen wird. Die Asymmetrie der Außenblöcke resultiert

bei Triblockcopolymeren ( $A_1BA_2$ ) in zwei Effekten, die bei Diblockcopolymeren und symmetrischen ABA Triblockcopolymeren nicht auftreten. Matsen [43] geht davon aus, dass bei geringer Asymmetrie die elastische Energie zur Streckung der A-Domänen auf Grund der Bidispersität der Außenblöcke reduziert ist. Dieser erste Effekt führt zu einer geringeren Domänengröße als im Vergleich zu Diblockcopolymeren und zu einer Verschiebung der Ordnungs-Ordnungs-Phasengrenzen (OOT-Grenzen) im Phasendiagramm. Der zweite Effekt tritt bei großer Asymmetrie zwischen den A-Außenblöcken auf. Ein Teil des kurzen  $A_1$ -Außenblocks wird in den B-Mittelblock hineingezogen. Dies hat eine Relaxation des B-Blockes und dadurch eine Verschiebung der OOT-Grenzen zu geringen A-Volumenanteilen zur Folge.



**Abbildung 7:** Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Volumenanteil  $f$  und  $\chi N$  für A) ein asymmetrisches Triblockcopolymer mit  $\tau=0,25$  und B) ein symmetrisches Triblockcopolymer mit  $\tau=0,5$  mit den auftretenden Morphologien nach [40]

Phasendiagramme zum Einfluss des Asymmetrieparameters  $\tau$  auf die Morphologie von Triblockcopolymeren sind in [43] zu finden. Die theoretischen Arbeiten wurden unter anderem durch experimentelle Untersuchungen an asymmetrischen PS-PI-PS-Triblockcopolymeren durch Spontak und Mitarbeiter bestätigt [44].

Der speziell für die physikalischen Eigenschaften entscheidende Unterschied zwischen Triblockcopolymeren und Diblockcopolymeren ist die Verknüpfung des B-Mittelblockes mit zwei A-Außenblöcken in den Triblockcopolymeren. Somit wird eine Entschlaufung des B-Mittelblocks bei mechanischer Belastung verhindert. Die A-Außenblöcke können zudem in verschiedenen Mikrodomänen lokalisiert sein und somit Molekülbrücken bilden (siehe Abbildung 11). Sind die A-Außenblöcke in derselben Domäne lokalisiert, spricht man von Schlaufen.

Matsen und Thompson berechneten mit der Mean-Field-Theorie einen maximalen Brückenanteil von 40 % für symmetrische ABA-Triblockcopolymere mit lamellarer Morphologie bei  $\chi N \approx 100$  [45]. Die Erhöhung von  $f_A$  im lamellaren Bereich führt zu einer geringen Erhöhung des Brückenanteils <45 %. Der Brückenanteil steigt weiter mit  $f_A$  und beträgt für Zylinder 60-65 % und Kugeln 75-80 % [45]. Der Einfluss der Kettenkonformation, das heißt, das Verhältnis von Schlaufen zu Brücken, auf die mechanischen Eigenschaften wird in Kapitel 2.6.2 diskutiert.

Der durch Matsen und Schick [46] für Triblockcopolymere im SSL berechnete Zusammenhang zwischen Domänengröße und  $\chi N$  stimmt gut mit der von Semenov [30, 31] berechneten Abhängigkeit für Diblockcopolymere überein (siehe Gl. 2.11, S.13).

Im WSL hingegen steigt die Domänengröße für Triblockcopolymere stärker mit dem Polymerisationsgrad  $N$  an als für Diblockcopolymere [25, 46]:

$$d_0 \sim N^{4/5} \qquad \text{Gl. 2.13}$$

### **Multiblockcopolymere**

Multiblockcopolymere mit einer Blockanzahl größer als drei weisen auf Grund der Variationsmöglichkeiten ein komplexes Phasenverhalten auf. Mit Erhöhung der Blockanzahl verschiebt sich beispielweise  $T_{ODT}$  für Poly(styrol-*b*-isopren)<sub>n</sub>-Multiblockcopolymere [47]. Unabhängig von der Blockarchitektur wurden durch Matsen und Schick ähnliche Morphologien (LAM, GYR, HPC, BCC) wie für Diblockcopolymere nachgewiesen [48]. Die Erhöhung der Blockanzahl führt zu einer Reduzierung der Domänengrößen gegenüber Di- und Triblockcopolymeren bei konstanter Molmasse. Der Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und der Domänengröße entspricht dem Verhalten von Diblockcopolymeren [48]. In linearen Multiblockcopolymeren können sich auf Grund der Vielfachverknüpfung effektive Schlaufen und Brücken ausbilden (siehe Abbildung 11C). Der Einfluss auf die Mikrostruktur wurde durch Spontak und Mitarbeiter [49] untersucht.

Die Kombination von mehreren Monomersorten zu ABC-Terblockcopolymeren oder zu komplizierten Blockarchitekturen resultiert in einer Vielzahl an weiteren komplexen Morphologien [50].

### **Sternblockcopolymere**

Das Phasenverhalten von Sternblockcopolymeren wird signifikant von der Art der Armverknüpfung ( $AB_n$ ,  $A_nB_m$ ,  $(AB)_n$ ), der Armanzahl und der molaren Masse beeinflusst [1, 2]. Mittels Mean-Field-Theorie wurden Phasendiagramme in Abhängigkeit des Volumenanteils und  $\chi N$  verschiedener Sternblockcopolymere berechnet [51, 52]. Milner berechnete ein Phasendiagramm in Abhängigkeit der Armanzahl und des Volumens der Polymerketten [51]. Generell wurden dieselben Morphologien wie für Diblockcopolymere (BCC, HPC, LAM, GYR, HPL) gefunden, wohingegen die OOT-Phasengrenzen signifikant durch die molekulare Architektur der Sternblockcopolymere beeinflusst werden.



## 2.4. Modifikation der Phasengrenzfläche

Die Phasengrenzfläche kann über die Segregationsstärke  $\chi N$  variiert werden. Im SSL mit hohem  $\chi N$  ist die Phasengrenzfläche schmal (1-2 nm [26]), während im WSL bei  $\chi N \approx (\chi N)_{crit}$  das Konzentrationsprofil sinusförmig ist und eine breite Phasengrenzfläche (einige nm) vorliegt. Eine weitere Möglichkeit die Breite der Phasengrenzfläche zu modifizieren ist der Einbau von „verschmierten Übergängen“ zwischen den Blöcken bzw. der Einbau eines statistischen Copolymers. „Verschmierte Übergänge“ zwischen den reinen Blöcken werden über die anionische Copolymerisation von Styrol und Butadien unter Einsatz von „Randomizern“ erzeugt [53]. Eine Komponente nimmt sukzessive ab, so dass ein Gradient in der Zusammensetzung entsteht. Bei diesen Gradientenblockcopolymeren bildet sich eine graduelle Grenzfläche zwischen Hart und Weichphase aus [9]. Mit dem Einbau eines statistischen Copolymer-Blocks wird die Segregationsstärke und somit gleichzeitig die Phasengrenzfläche zwischen den Mikrodomänen geändert.

Für Gradientenblockcopolymeren und Blockcopolymeren mit statistischen Copolymeren-Blöcken wurde bereits experimentell [54, 55, 56, 57, 58] als auch theoretisch [59, 60, 61] gezeigt, dass das Phasenverhalten und die Grenzschicht signifikant durch die Blockstruktur beeinflusst werden. Hodrokoukes synthetisierte Triblockcopolymeren mit einem verschmierten (PS-P(S-g-I)-PI) und invers verschmierten (PS-P(I-g-S)-PI) Übergang mit nahezu symmetrischer Zusammensetzung. Mit Erhöhung des Anteils des Gradientencopolymers (invers) nahm die Mischbarkeit zwischen den Blöcken zu und resultierte schließlich in einer Umwandlung von Lamellen zu einer ungeordneten Morphologie. Die Phasenmischbarkeit war bei den Blockcopolymeren mit inversen Gradienten in der Zusammensetzung ausgeprägter als bei einfacher Gradientenzusammensetzung [2, 58]. Bereits 1984 stellten Gronski und Mitarbeiter für Polystyrol-Poly(isopren-co-styrol)-Polyisopren-Triblockcopolymeren eine Verbreiterung der Grenzfläche mit Erhöhung der Kettenlänge des statistischen Blockes fest [54, 55]. Die Domänengrößen waren mit Einbau des statistischen Mittelblockes geringer als bei dem Blockcopolymer mit unmodifizierten Mittelblock, was mit einer Verbesserung der Mischbarkeit begründet wurde [54, 55]. Thermodynamische Betrachtungen und die Berechnungen mittels eines statistischen Kettenmodells durch Spontak und Zielinski für Poly(A)-b-Poly(A-co-B)-b-Poly(A)-Blockcopolymeren zeigten, dass sich bei Einbau eines kurzen Poly(A-co-B)-Blockes eine Zweiphasenmorphologie ausbildet und sich die Domänengröße bei gleichzeitiger Verbreiterung der Phasengrenzfläche reduziert [59].

Arbeiten von Adhikari und Michler [62], der Arbeitsgruppe von Leibler [9, 63], sowie Untersuchungen der Arbeitsgruppe Weidisch [7, 8, 64, 65] an Blockcopolymeren mit Gradientenblöcken und statistischen Copolymer-Blöcken verdeutlichten, dass die OOT-Grenzen im klassischen Phasendiagramm verschoben und somit andere Morphologien erzielt werden können, welche maßgeblich die mechanischen Eigenschaften beeinflussen (siehe Kapitel 2.6.3).

## 2.5. Überstrukturen und Strukturorientierung

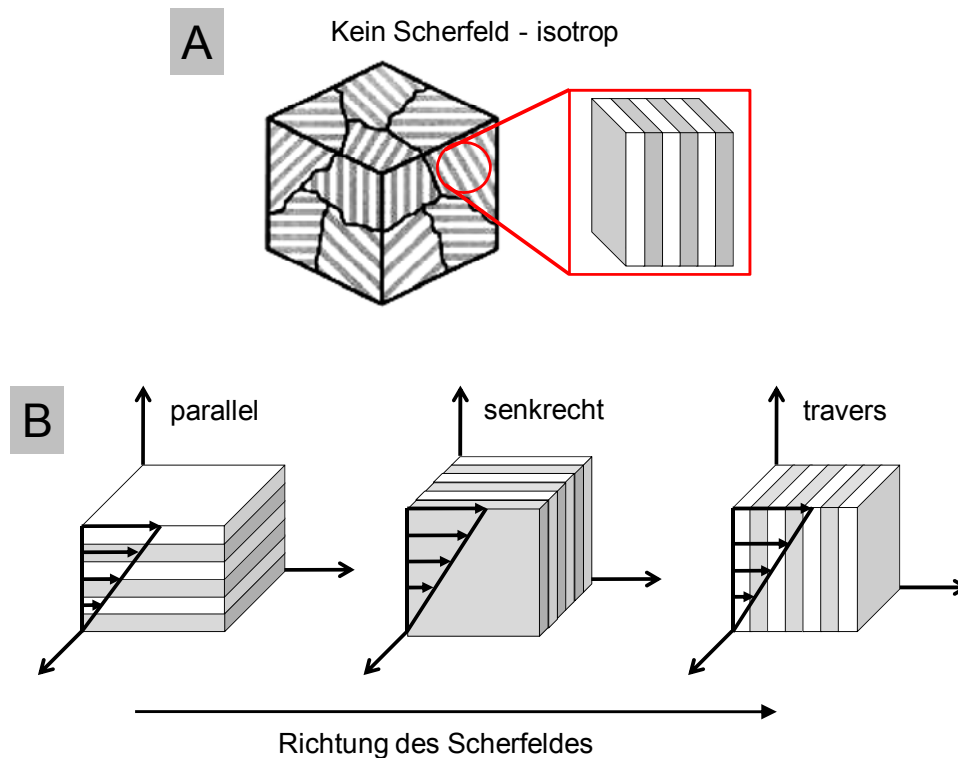
In mikrophasenseparierten Blockcopolymeren treten verschiedene Organisationsstrukturen auf unterschiedlichen Längenskalen auf. Neben der lokalen chemischen Struktur und den bereits diskutierten nanoskaligen Morphologien existiert in Blockcopolymeren eine Überstruktur. Die Mikrophasenseparation und Ausbildung der Morphologie findet auf Nanometerskala statt. Dabei entstehen Bereiche mit gleicher Ausrichtung (Orientierung) der geordneten Struktur. Diese Bereiche werden, ähnlich wie in polykristallinen Materialien, Körner genannt und erreichen aufgrund thermischer und mechanischer Defekte typischerweise Größen von 1-10  $\mu\text{m}$  [66]. In Abbildung 8A ist eine Multikornstruktur mit Bereichen gleicher Lamellenorientierung dargestellt, die entsteht, wenn keine äußeren Kräfte wie beispielsweise Scherfelder während der Phasenseparation wirken. Eine Temperaturbehandlung oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Blocks mit dem höheren  $T_g$  resultiert in einem Kornwachstum und der Minimierung der Korngrenzen. Makroskopisch betrachtet befindet sich der Werkstoff mit der Multikornstruktur in einem isotropen Zustand [33].

Wirkt in der Blockcopolymerenschmelze während der Phasenseparation ein mechanisches Scherfeld, können sich hoch-orientierte Strukturen ausbilden [67, 68, 69, 70], die auch auf makroskopischer Ebene in einem anisotropen Verhalten resultieren. Unter bestimmten Bedingungen wurde auch eine starke Deformation der Morphologie sowie die Umwandlung zwischen unterschiedlichen Mikrostrukturen beobachtet [69, 71, 72].

Die makroskopische Orientierung der Mikrostrukturen durch mechanische Scherfelder wurde vorwiegend mittels oszillatorischen und teilweise mit stetigen Scherexperimenten untersucht. Das Orientierungsverhalten ist dabei von mehreren Faktoren wie Temperatur, Scherrate, Frequenz und Dehnamplitude abhängig. Es wurde nachgewiesen, dass sich abhängig von den oben genannten Bedingungen beispielweise für Lamellen drei Orientierungen ausbilden können [67, 69, 70]. Abbildung 8 zeigt die isotrope Struktur (A) bestehend aus Körnern mit unterschiedlicher Lamellenorientierung sowie die parallele, senkrechte und traverse Orientierung (B) einer lamellaren Struktur.

Besonders interessant aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht ist der technisch relevante Extrusionsprozess bei dem hohe Orientierungen der BCP-Mikrostruktur und somit ein anisotropes Eigenschaftsprofil erzielt werden können. Wiesner und Mitarbeiter [73] entdeckten beispielweise eine parallele Orientierung der Lamellen für PS-PI-Diblockcopolymere bei geringen Scherraten unter Extrusionsbedingungen, wohingegen bei hohen Scherraten keine makroskopische Orientierung festgestellt wurde. Erst nach einem zusätzlichen Temperschritt stellte sich eine senkrechte Orientierung ein. Für PS-PB-PS-Triblockcopolymere wurde unabhängig von den Scherraten eine senkrechte Orientierung der Lamellen gefunden [74]. Der Grad der Orientierung verringerte sich mit Erhöhung der Scherrate auf Grund einer Zerstörung der lamellaren Mikrostruktur. Für Polystyrol-Poly(hydrogenated-isopren)-Polystyrol-Triblockcopolymere mit zylindrischer Morphologie

wurden abhängig von der verwendeten Düsengeometrie und Scherrate unterschiedliche Orientierungen und Orientierungsgrade der Struktur festgestellt [75].



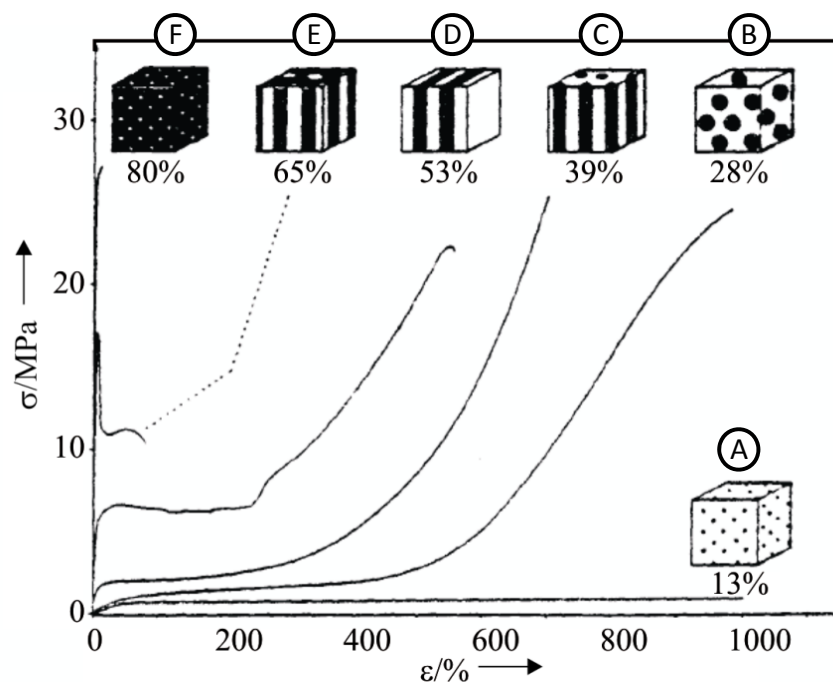
**Abbildung 8:** Schema zu den Überstrukturen in Blockcopolymeren: A) die Multi-Kornstruktur mit makroskopisch isotropen Verhalten sowie B) die nahezu einkristallinen Strukturen mit paralleler, senkrechter und transverser Orientierung der Lamellen und makroskopisch anisotropen Verhalten; Details zu den dargestellten Richtungen sind in [67] zu finden.

## 2.6. Mechanische Eigenschaften von Blockcopolymeren

### 2.6.1. Einfluss der Morphologie auf das mechanische Verhalten

Das mechanische Verhalten von Blockcopolymeren wird signifikant von den sich ausbildenden Morphologien dominiert. Weidisch und Koautoren zeigten beispielweise, dass sich der E-Modul und die Zugfestigkeit von PS-PBMA-Diblockcopolymeren nicht linear mit der Blockzusammensetzung ändern. Die Eigenschaften werden durch die Morphologie bestimmt. Zudem wies das Diblockcopolymer mit 26 Vol.-% PBMA eine höhere Zähigkeit auf als PS, obwohl generell PS „zäher“ als PBMA ist [76]. In Abbildung 9 ist der Einfluss der Morphologie auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von PS-PB-PS-Triblockcopolymeren nach [6] dargestellt. Geringe PS-Anteile <15 Vol.-% resultieren in einer sphärischen Morphologie und einem Spannungs-Dehnungs-Verhalten analog der Kurve A in Abbildung 9 ähnlich dem eines schwach vernetzten Kautschuks mit hohen Dehnungen und geringen Festigkeiten. Die Erhöhung des PS-Anteils bis zu 30 Vol.-% hat eine Änderung der Morphologie in eine kubisch-raumzentrierte Kugelstruktur zur Folge. Der höhere PS-Anteil

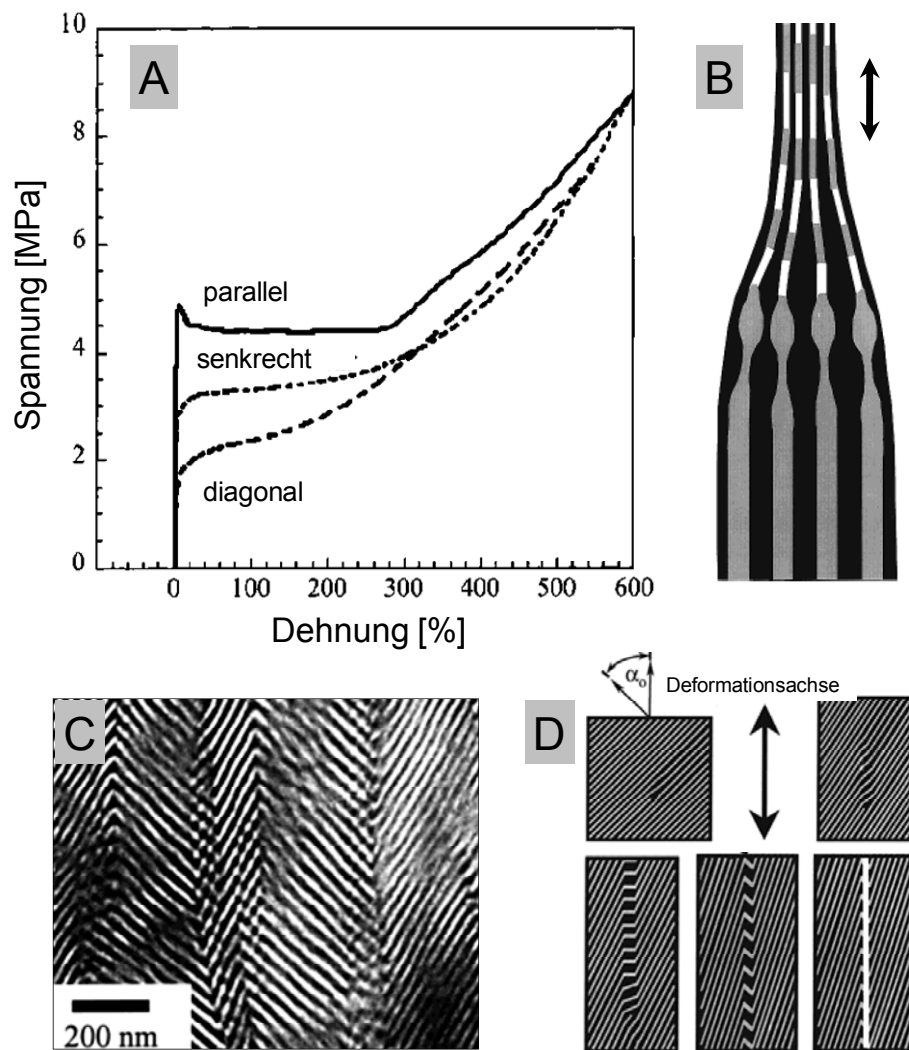
führt zu einer effektiveren „physikalischen Vernetzung“ durch die glasartige PS-Phase, so dass die Zugfestigkeit gegenüber der Morphologie mit <15 Vol.-% stark zunimmt [6]. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten in Kurve B ähnelt dem eines vernetzten Kautschuks mit hohen Dehnungen und Zugfestigkeiten. Das Deformationsverhalten ist weniger durch die Morphologie beeinflusst als bei Zylindern und Lamellen, da sich hauptsächlich die elastomere Phase, das heißt, die Polybutadienkettens verformen. Bei höheren Dehnungen erfolgt eine Deformation, Orientierung und ein Aufbrechen der Hartphase [77], was sich auch in makroskopischen Hystereseversuchen bei wiederholter Belastung in einer starken Spannungserweichung ausdrückt. Eine zylindrische Morphologie bei ca. 40 Vol.-% PS resultiert in der Ausbildung einer Streckgrenze in den Spannungs-Dehnungs-Kurven, was mikroskopisch mit dem Aufbrechen der PS-Zylinder einhergeht. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve C in Abbildung 9 verdeutlicht, dass besonders im Bereich kleiner Dehnungen eine Erhöhung der Festigkeit stattfindet. Bei zylindrischen Morphologien ist die Art des Deformationsmechanismus stark von der Ausgangsorientierung der einzelnen Zylinder abhängig [78, 79].



**Abbildung 9:** Darstellung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von PS-PB-PS-Blockcopolymeren in Abhängigkeit vom PS-Phasenanteil und der Morphologie [6]; Die PS-Phase in den Morphologien ist schwarz dargestellt.

Bei annähernd gleichen Volumenanteilen und Ausbildung einer lamellaren Morphologie ist das Spannungs-Dehnungs-Verhalten durch eine ausgeprägte Streckgrenze gekennzeichnet. Kurve D in Abbildung 9 zeigt, dass die Festigkeit bei geringen Dehnungen signifikant ansteigt, wohingegen sich die Bruchdehnung verringert. Thomas und Mitarbeiter [80, 81] sowie Prud'homme und Seguela [82] untersuchten das Deformationsverhalten von

orientierten und isotropen, lamellaren PS-PB-PS-Triblockcopolymeren. Demnach ist das Deformationsverhalten ähnlich wie bei zylindrischen Morphologien stark von der Orientierung der Lamellen zur Deformationsrichtung und vom Grad der Orientierung der Ausgangsmorphologie abhängig. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 10A machen deutlich, dass die Streckspannung als auch der E-Modul bei Belastung in Lamellenrichtung bedeutend größer sind als senkrecht und diagonal dazu.



**Abbildung 10:** Mechanisches Verhalten und Deformationsmechanismen von orientierten, lamellaren Blockcopolymeren nach [80]: A) Spannungs-Dehnungs-Diagramm für drei Orientierungsrichtungen der Lamellennormale zur Deformationsrichtung, B) Deformationsmechanismus in Lamellenrichtung, C) TEM-Bild einer „Chevron“-Struktur, die bei Deformation senkrecht zur Lamellennormale entsteht, und D) Deformationsmechanismus bei Lage der Lamellennormale im Winkel von  $45^\circ$  zur Deformationsachse

Erfolgt die Deformation in Lamellenrichtung, so ist in der Spannungs-Dehnungs-Kurve eine ausgeprägte Streckgrenze und auf makroskopischer Ebene die Bildung und das Wandern einer Einschnürung zu beobachten. Abbildung 10B zeigt das Brechen der PS-Lamellen an

der "Einschnür-Front". Nach dem Aufbrechen wird die Spannung durch die PB-Weichphase getragen, was sich in einem starken Spannungsabfall im Spannungs-Dehnungs-Diagramm (=Streckgrenze) äußert [80]. Dieser Übergang wird als Dehnungserweichung bezeichnet.

Die Belastung senkrecht zur Lamellennormale resultiert wie bei Zylindern in einer Zick-Zack-Struktur. Die PB-Lamellen werden zunächst stark gedehnt und die PB-Ketten in Deformationsrichtung orientiert. Bei höheren Dehnungen erfolgt, induziert durch lokale Defekte, ein Knicken sowie die Rotation der PS-Lamellen. Die Lamellen werden durch Scherfließen zu einer regelmäßigen Zick-Zack-Struktur, die auch „Chevron“-Struktur genannt wird, verformt [80]. Abbildung 10C zeigt ein typisches TEM-Bild einer „Chevron“-Struktur mit einem Rotationswinkel von  $\approx 45^\circ$  nach [80]. Bei hohen Deformationen werden die PS-Lamellen aufgebrochen und die Morphologie besteht, wie auch im Falle paralleler Ausgangsorientierung der Lamellen, aus einer stark gedehnten weichen Matrix mit orientierten, gebrochenen PS-Domänen. Der Einfluss von Defekten auf das Deformationsverhalten senkrecht zur Lamellennormale wird in [83] erläutert.

Liegt die Deformationsrichtung diagonal ( $45^\circ$ ) zur Lamellennormale, so erfolgt die Ausbildung von lokalen Bereichen, in denen sich die Lamellen senkrecht zur Deformationsrichtung orientieren [80]. Das Schema in Abbildung 10D nach [80] zeigt, dass die Lamellen dabei in Bereichen hoher Spannungskonzentration abknicken und sich schmale Bänder, sogenannte „Kink Bands“, parallel zur Deformationsrichtung ausbilden. Bei höheren Deformationen brechen zunächst die PS- anschließend die PB-Lamellen an den Grenzen der Scherbänder und es entstehen Mikrohohlräume.

Allen drei Deformationsrichtungen ist gemeinsam, dass bei hohen Dehnungen die Last durch eine stark gestreckte PB-Weichphase, die orientierte PS-Domänen enthält, getragen wird. Somit ist bei hohen Dehnungen das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von ursprünglich lamellaren Morphologien für alle Deformationsrichtungen ähnlich. Die Dehnungsverfestigung ist Resultat der weiteren Fragmentierung und Orientierung der PS-Domänen.

Blockcopolymeren mit bi-kontinuierlichen Strukturen weisen ähnliche Deformationsmechanismen wie lamellare Blockcopolymeren auf. Die PS-Mikrodomänen brechen jedoch leichter und in kleinere Segmente auf. Der dominierende Deformationsmechanismus der gyroiden Struktur ist das Mikrofließen und „Mikro-Necking“ der PS-Kanäle [84, 85]. Nichtorientierte PS-PI-PS-Triblockcopolymeren mit doppelt-gyroider Morphologie zeigen gegenüber den klassischen Morphologien deutlich höhere Streckspannungen und einen stabilen Einschnürungsbereich, was auf eine bessere mechanische Stabilität dieser Struktur hinweist [84].

Eine weitere Erhöhung des PS-Anteils  $>65$  Vol.-% resultiert in einer Phaseninversion, das heißt, PB-Zylinder sind in der PS-Phase eingebettet. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve E in Abbildung 9 zeigt, dass das Material seinen elastomeren Charakter verliert. Die Streckspannung nimmt zu und die Bruchdehnung verringert sich drastisch, da das Deformationsverhalten von der glasartigen PS-Matrix bestimmt wird. Oberhalb von 70 Vol.-% tritt sprödartiges Materialverhalten auf. Bei PS-Anteilen größer 80 Vol.-% und der Ausbildung

von PB-Kugeln in einer glasartigen PS-Matrix erfolgt sprödes Materialverhalten (siehe Spannungs-Dehnungs-Kurve F in Abbildung 9). In der PS-Matrix kann dabei ein Craze-Mechanismus initiiert werden [86].

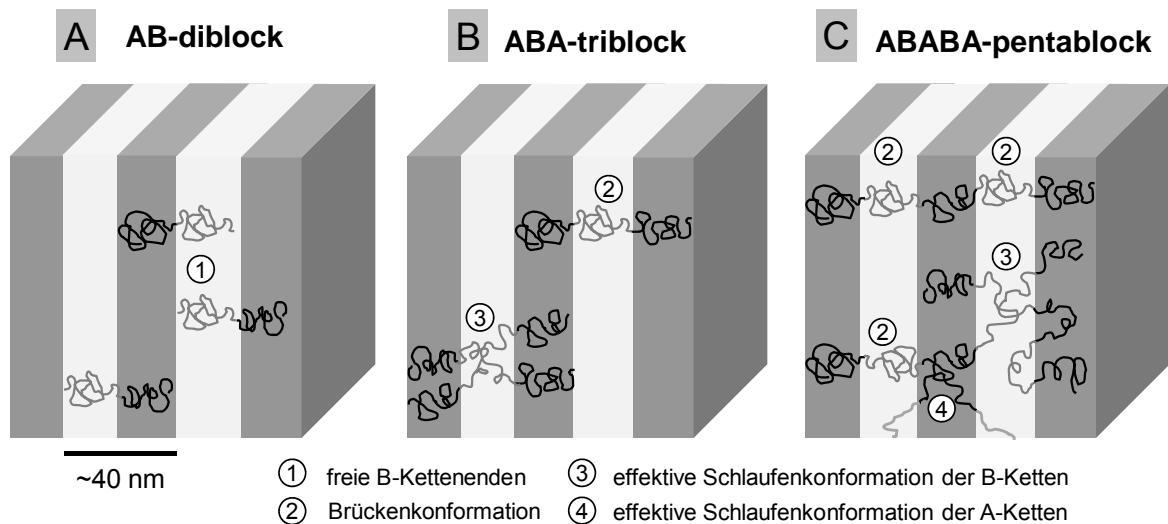
### 2.6.2. Einfluss der Blockarchitektur auf das mechanische Verhalten

Der Vergleich des viskoelastischen Verhaltens von PS-PI-Diblockcopolymeren mit PS-PI-PS-Triblockcopolymeren mit gleicher Morphologie und einem Gesamtanteil an Polystyrol von 17 M.-% zeigte, dass sich die Diblockcopolymeren bei Raumtemperatur ähnlich einer viskoelastischen Flüssigkeit verhalten, wohingegen das Verhalten der Triblockcopolymeren dem eines elastomeren Netzwerkes entspricht [87]. Auf Grund der binären Verknüpfung des PI-Blockes durch die PS-Kettenenden im Triblockcopolymer können die PI-Ketten unter Belastung nicht relaxieren, weshalb sich das Triblockcopolymer insgesamt wie ein elastisches Netzwerk verhält. Dagegen können die freien PI-Kettenenden im Diblockcopolymer relaxieren [87].

Desweiteren stellte man fest, dass bei PS-PB-PS-Triblockcopolymeren im Vergleich zu PS-PB-Diblockcopolymeren und statistischen Copolymeren mit 25-30 Vol.-% PS die Festigkeit um ca. das sechsfache höher ist und Bruchdehnungen im Bereich von 800-1000 % erreicht werden können [4, 6]. In Triblockcopolymeren kann sich auf Grund der zwei PS-Außenarme ein physikalisches Netzwerk (bidispers) ausbilden, welches eine effektive Spannungsübertragung gewährleistet. Dementsprechend unterscheiden sich auch die Deformationsmechanismen. PS-PB-Diblockcopolymeren mit sphärischer (PB-Kugeln) und zylindrischer Morphologie (PB-Zylinder) deformieren sich vorwiegend nach einem Cavitationmechanismus [88, 89]. Die PB-Kettenenden in PS-PB-Diblockcopolymeren können sich unter mechanischer Belastung entschlaufen, so dass mikroskopische Hohlräume in den PB-Domänen entstehen. Das mechanische Verhalten in PS-PB-Diblockcopolymeren wird somit vorwiegend durch die freien PB-Kettenenden und durch die van der Waals-Wechselwirkungen bestimmt. In PS-PB-PS-Triblockcopolymeren ist die Entschlaufung der Polymerketten des PB-Mittelblocks im Vergleich zu PS-PB-Diblockcopolymeren durch die kovalente Verknüpfung mit einer weiteren PS-Kette verhindert. Die PB-Ketten können, wie in Abbildung 11 dargestellt, effektive Schlaufen- beziehungsweise Brückenkonformationen bilden. Letztere übertragen effektiv die Spannung zwischen den PS-Domänen.

Das Schlaufen-zu-Brücken-Verhältnis und damit das mechanische Verhalten werden signifikant durch die Blockarchitektur bestimmt, das heißt durch die Blockanzahl (AB-Diblockcopolymeren → ABABA-Multiblockcopolymeren) [10, 90, 91, 92] aber auch durch die Art der Verknüpfung der Blöcke (ABA oder BAB) [90, 91, 93]. Beispielsweise steigt die Variation an Brücken und Schlaufen für Pentablockcopolymeren und der A-Mittelblock kann zusätzlich verschlaufte Brücken bilden. Das Schema in Abbildung 11 vergleicht die möglichen Kettenkonformationen in AB-Diblockcopolymeren, ABA-Triblockcopolymeren und ABABA-Multiblockcopolymeren. In Multiblockcopolymeren ist eine Vielzahl von Kettenkonformationen

möglich. Spontak und Smith [10] untersuchten den Einfluss der Blockanzahl auf die mechanischen Eigenschaften von lamellaren Polystyrol-Polyisopren-Multiblockcopolymeren (Di, Tetra, Hexa, Octa) bei gleicher Molmasse und annähernd gleicher Domänengröße. Die Streckspannung und der E-Modul erhöhen sich exponentiell mit der Erhöhung der Blockanzahl auf Grund der effektiven „physikalischen Vernetzung“ der Weichphase durch die glasartige Phase [10].



**Abbildung 11:** Schema zum Einfluss der Blockanzahl auf die möglichen Kettenkonformationen in A) Diblockcopolymeren ohne brückenbildende Ketten, B) Triblockcopolymeren bei denen der Mittelblock Brücken oder effektive Schlaufen bilden kann sowie C) in Pentablockcopolymeren bei denen jede Domäne effektiv durch Brücken oder Schlaufen verlinkt ist

Berechnungen mit der SCF-Theorie durch Drolet und Fredrickson [94] ergaben, dass der Anteil an Brücken und damit auch die Zähigkeit für zylindrische ABABA-Pentablockcopolymeren durch Erhöhung der Molmasse des A-Mittelblocks gesteigert werden kann. Eine optimale Zähigkeit bei hoher Steifigkeit wurde für eine Blockstruktur A-B-A-B-A mit einer prozentualen Zusammensetzung von 10-15-50-15-10 vorhergesagt [94]. Eine experimentelle Verifizierung steht jedoch noch aus.

Bates und Mitarbeiter untersuchten die mechanischen Eigenschaften sowie das Deformationsverhalten von ABA- und ABABA-Blockcopolymeren und deren Blends basierend auf Poly(cyclohexylethylene) und semikristallinem Polyethylen (hydrierte Poly(styrol-b-butadien)<sub>n</sub>) Blockcopolymeren [90, 91]. Das Triblockcopolymer weist nahezu sprödes Verhalten mit einer Bruchdehnung von  $\approx 10\%$  auf, während beim Pentablockcopolymer mit gleicher Zusammensetzung und Molmasse der Bruch erst bei einer Dehnung von 270 % auftritt. Die Zugabe von 10 M.-% Pentablockcopolymer zu dem Triblockcopolymer führten zu einem Anstieg der Bruchdehnung in den scherorientierten Blends, was auf die Erhöhung der brückenbildenden Konformationen zurückgeführt wurde [91]. Andere Autoren beobachten ein sprödes Versagen von lamellaren Diblockcopolymeren, während lamellare



Tri- und Pentablockcopolymeren ähnlicher Zusammensetzung duktilen Verhalten zeigten [92]. Dabei wurden in den Pentablockcopolymeren ähnliche Deformations-mechanismen wie in den Triblockcopolymeren gefunden. Winey und Mitarbeiter [93] zeigten, dass PI-PS-PI-Triblockcopolymeren im Vergleich zu PS-PI-PS-Triblockcopolymeren gleicher Zusammensetzung und gleicher molarer Masse, deutlich geringere E-Moduli und Festigkeiten aufweisen. Werden die Außenblöcke durch Polyisopren bzw. durch Polybutadien gebildet, können sich die Polymerketten unter Deformation einfach entschlafen, so dass keine effektive Lastübertragung möglich ist [93].

Polystyrol-Poly(n-butylmethacrylat)-(PS-PBMA)-Diblockcopolymeren deformierten sich abhängig von  $\chi N$  nach einem Crazemechanismus bzw. nach einem Cavitationmechanismus [26, 95]. Die Änderung in eine sternförmige Blockarchitektur resultierte in einem Scherdeformationsmechanismus, welcher mit der Ausbildung effektiver Verschlaufungen begründet wurde [96]. Unterschiede im Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Blockcopolymeren mit komplexem molekularem Aufbau wie Pfropfblockcopolymeren [97] oder „Block-double-graft“-Copolymeren [98, 99] machen den signifikanten Einfluss der Blockarchitektur auf die mechanischen Eigenschaften deutlich.

### **2.6.3. Einfluss der Phasengrenzfläche auf die mechanischen Eigenschaften**

Das mechanische Verhalten in Blockcopolymeren sowie in deren Blends wird neben der Morphologie und Blockarchitektur signifikant von der Phasengrenzfläche bestimmt. Wie bereits in 2.2.2 diskutiert, kann die Phasengrenzfläche über die Stärke der Phasenseparation  $\chi N$  variiert werden. Mit Erniedrigung von  $\chi N$  verändert sich das Konzentrationsprofil von rechteckig mit schmaler Phasengrenze im SSL zu sinusförmig mit breiter Phasengrenzfläche im WSL.

In den bereits oben zitierten Arbeiten von Weidisch wurde ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Phasenseparation und dem Deformationsverhalten festgestellt [95]. Die Festigkeit für PS-PBMA-Diblockcopolymeren erhöhte sich mit abnehmenden  $\chi N$  deutlich, wobei die absorbierte Energie - als Maß für die Zähigkeit - im Bereich der schwachen Segregation aber stark abnimmt. Die Ursache für die Verschlechterung der Zähigkeit im Bereich der schwachen Segregation wurde auf die stark abnehmende Fernordnung der Morphologie zurückgeführt [100]. Ungeordnete Blockcopolymeren deformieren sich nach dem Crazemechanismus, während für schwach segregierte Blockcopolymeren im WSL ein Cavitationmechanismus gefunden wurde. Stark segregierte Blockcopolymeren zeigen zusätzlich Deformationsmechanismen der Crazeumlenkung, des Crazestopps und der Lamellenrotation [26, 95].

Eine Variation der Segregationsstärke ist des Weiteren über den Einbau eines statistischen Copolymer-Blockes möglich (siehe Kapitel 2.4). Gronski und Mitarbeiter variierten für PI-Poly(isopren-co-styrol)-PS-Blockcopolymeren die Breite der Phasengrenze über die Kettenlänge des Mittelblockes [101]. Neben der Erniedrigung der Glasübergangstemperatur

von PS mit Zunahme der Breite der Phasengrenze wurde das Auftreten einer weiteren Phase festgestellt.

Mit dem Einbau eines statistischen Copolymer-Blockes in ein lineares und sternförmiges PS-PB-Blockcopolymer konnte eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu klassischen PS-PB-PS-Triblockcopolymeren erzielt werden [53]. Adhikari und Koautoren untersuchten die Morphologie und das Deformationsverhalten dieser Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, bei denen der reine Polybutadien-Block durch einen statistischen Copolymer-Block bzw. einen Gradientenblock ersetzt wurde [62]. Trotz hoher Styrolanteile von  $\approx 74$  Vol.-% zeigten die linearen Triblockcopolymeren duktilen Materialverhaltens mit einer ausgeprägten Streckgrenze und Bruchdehnungen von bis zu 400 %, wohingegen Triblockcopolymeren gleicher Architektur aber mit scharfem Phasenübergang (schmale Grenzfläche) nur eine Bruchdehnung von  $\approx 20$  % aufwiesen. Die Änderung der Blockarchitektur von linear in ein asymmetrisches Sternblockcopolymer mit statistischem Copolymer-Mittelblock resultierte in der Erhöhung der Streckspannung bei gleichbleibender Zähigkeit [62, 102]. Diese mechanische Verbesserung wurde auf die Ausbildung einer bikontinuierlichen Morphologie, die effektive „physikalische Vernetzung“ über die PS-Arme des Sternblockcopolymeren und auf einem neuen wirksamen Deformationsmechanismus, der als „thin-layer yielding“ bezeichnet wurde, zurückgeführt [103]. Trotz hoher Styrolanteile erfolgt eine homogene Deformation der PS- und PB-Lamellen bis zu einer Dehnung von 300 %, ohne die Bildung von signifikanten Hohlräumen oder Mikroporen. Es findet keine Crazeinitiation statt, da das Volumen der PS-Mikrodomänen zu gering ist.

In vorangegangenen Arbeiten der AG Weidisch wurde eine Serie von linearen PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren mit konstanter Molmasse und Styrolanteilen im Mittelblock mit bis zu 50 M.-% untersucht. Der Einbau des statistischen Copolymer-Mittelblockes resultiert in der Ausbildung von Morphologien, die nicht dem klassischen Phasendiagramm für ABA-Triblockcopolymeren entsprechen. Die Änderung des PS-Außenblockanteils als auch das Styrol-zu-Butadien-Verhältnis im statistischen Copolymer-Mittelblock beeinflussten die rheologischen als auch die mechanischen bzw. bruchmechanischen Eigenschaften dieser PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren und deren binären Blends [7, 8, 64, 65, 104]. Der E-Modul, die Festigkeit und die Bruchzähigkeit der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren wurden primär durch die Morphologie bestimmt, während die Rissausbreitungskinetik durch die Phasenmischbarkeit dominiert wurde. Untersuchungen zum Einfluss von hohen Styrolanteilen ( $>50$  M.-%) im statistischen Copolymerblock sowie der Einfluss der Blockanzahl auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Styrol-Butadien-basierte Blockcopolymeren sind bisher nicht bekannt und Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

### 3. Materialien, experimentelle Arbeiten und Methoden

#### 3.1. Untersuchte Materialien

Die untersuchten linearen Blockcopolymeren sind nicht-kommerzielle Materialien und wurden unter Leitung von Herrn Dr. Konrad Knoll von der BASF SE synthetisiert. Die Blockcopolymeren bestehen aus reinen Polystyrolblöcken (PS) und Blöcken aus einem statistischen Copolymer basierend auf Styrol und Butadien (P(S-co-B)). Die Styrol-zu-Butadien Zusammensetzung im statistischen Copolymerblock sowie die Blockarchitektur wurden gezielt über die Synthese variiert. Zur Untersuchung des Einflusses der Scherorientierung mittels Extrusion auf die mechanischen Eigenschaften wurde ein sternförmiges S-B-Blockcopolymer der BASF SE (Styrolux®-Type) verwendet.

Die Blockcopolymeren wurden durch eine Butyllithium-initiierte schrittweise lebende anionische Polymerisation in Cyclohexan an einer Miniplant-Anlage synthetisiert. Die lebende anionische Polymerisation gewährleistet eine enge Molmassenverteilung ( $M_w/M_n < 1,1$ ) [18]. Die S/B-Zusammensetzung des Mittelblockes wurde durch die anionische Copolymerisation von Styrol- und Butadien-Monomeren in Gegenwart eines Randomizers wie Tetrahydrofuran [105] bzw. eines löslichen Kaliumsalzes [106] realisiert. Detaillierte Informationen zur Synthese von Polystyrol-Poly(styrol-co-butadien)-Polystyrol-Triblockcopolymeren und Sternblockcopolymeren sind in [105, 106] zu finden.

Die Bestimmung der molaren Massen und des Styrol- bzw. Butadienanteils der Blockcopolymeren erfolgte mit der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) sowie mit der NMR-Spektroskopie bei der BASF. Nach jeder Monomerzugabe und am Ende der Polymerisation wurden Stichproben zur Bestimmung der Molmasse mit GPC der Lösung entnommen. Auf diese Weise konnte die Molmasse der einzelnen Blöcke ermittelt werden. Die Molmassenverteilung für die Di- und Triblockcopolymeren beträgt  $M_w/M_n < 1,3$ . Der 1,2-Vinylgehalt wurde mittels NMR bestimmt und beträgt weniger als 11 %.

##### 3.1.1. Triblockcopolymeren

Die Triblockcopolymeren bestehen aus zwei äußeren PS-Blöcken und einem statistischen Copolymer-Mittelblock auf Basis von Styrol und Butadien. Zwei Arten von Blockarchitekturen (20-60-20 und 30-40-30 jeweils in M.-%) mit Variation des Styrolanteils von 30 bis 80 M.-% im statistischen Copolymer-Mittelblock (S/B) wurden untersucht. Der Anteil der PS-Außenblöcke liegt für die Blockarchitektur 30-40-30 bei  $60 \pm 2$  %. Für die Blockarchitektur 20-60-20 ist der PS-Außenblockanteil etwas geringer als der angestrebte von 40 M.-% und beträgt  $38 \pm 2$  %. Die PS-Außenblöcke weisen eine geringe Asymmetrie mit einem Asymmetrieparameter von  $\tau > 0,41$  auf (Tabelle 1, Ausnahme: LN-20-60-20-4). Diese Asymmetrie der Triblockcopolymeren hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie-

ausbildung, da sich nach dem Phasendiagramm von Matsen [43] die Ordnungs-Ordnungs-Phasengrenzen erst bei einem  $\tau < 0,40$  signifikant verschieben. Beim stark asymmetrischen Triblockcopolymer LN-10-40-50 mit  $\tau \approx 0,17$  wurde speziell der Einfluss der Asymmetrie auf die Morphologie und Phasenmischbarkeit untersucht.

Für die Triblockcopolymeren mit hohen Styrolanteilen im S/B-Mittelblock wurde die molare Masse erhöht, um den Verlust der Enthalpie durch die verminderte effektive Wechselwirkung zwischen dem S/B-Mittelblock und den PS-Außenblöcken (Reduzierung von  $\chi_{eff}$ ) zu kompensieren. Die Erhöhung der molaren Masse und die damit einhergehende Erhöhung des Polymerisationsgrades  $N$  resultiert in einer Erhöhung der Segregationsstärke  $\chi_{eff}N$ , so dass auch bei Proben mit hohen Styrolanteilen im statistischen Copolymer-Mittelblock eine Mikrophasenseparation stattfinden kann. Details zur molekularen Zusammensetzung sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Proben wurden entsprechend ihrer molekularen Architektur bezeichnet.

Als Referenzmaterial wurde zudem ein statistisches Copolymer mit 75 M.-% Styrol synthetisiert. Für den Vergleich der Blockcopolymeren mit einem Polystyrol-Homopolymer mit hoher Molmasse wurde Polystyrol 158 K (BASF SE, ( $M_w \approx 270$  kg/mol;  $M_w/M_n = 2,62$ )) ausgewählt.

**Tabelle 1:** Details zu den molekularen Charakteristika der untersuchten Triblockcopolymeren

Probenbezeichnung	Styrol-zu-Butadien-Verhältnis im statistischen Copolymerblock (S/B)	$M_w$ [kg/mol] ( $M_w/M_n < 1,3$ )	PS-Anteil [M.-%]	$N$	$\chi_{eff}N$	$\tau$
LN 20-60-20-1	50/50	110	70	1340	30	0,47
LN 20-60-20-2a	70/30	140	82	1734	17	0,46
LN 20-60-20-2b	70/30	149	82	1832	18	0,47
LN 20-60-20-2c	70/30	187	82	2290	21	0,43
LN 20-60-20-2d	70/30	288	82	2648	28	0,46
LN 20-60-20-3	75/25	291	85	3194	25	0,44
LN 20-60-20-4	80/20	304	88	3188	17	0,3
stat. copolymer	-	260	75	3038	-	-
LN 30-40-30-1	30/70	105	72	1725	59	0,48
LN 30-40-30-2	45/55	142	78	1200	30	0,45
LN 30-40-30-3a	70/30	189	88	2015	21	0,46
LN 30-40-30-3b	70/30	295	88	3122	33	0,41
LN-10-40-50	70/30	301	88	3197	40	0,17

### 3.1.2. Di- und Pentablockcopolymerie

Des Weiteren wurden Diblockcopolymerie mit einem Styrolanteil von 70 und 75 M.-% im S/B-Block und Pentablockcopolymerie mit verschiedenen Blockarchitekturen und Styrolanteilen im S/B-Block von 50-70 M.-%, ebenfalls durch Konrad Knoll von der BASF SE synthetisiert, untersucht. Details der molekularen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die S/B-Zusammensetzung und der Blockaufbau der Pentablockcopolymerie konnten nicht so exakt eingestellt werden wie bei den Di- und Triblockcopolymeren. Die PS-Außenblöcke sind leicht asymmetrisch und die S/B-Zusammensetzung schwankt um ca. 4 M.-% (anstatt 70/30 → 67/33; 50/50 → 46/54, siehe Tabelle 2). Die gepressten Platten der Di- und Pentablockcopolymerie wurden von der BASF SE zur Verfügung gestellt.

Das Produkt  $\chi_{eff}N$ , bestehend aus Polymerisationsgrad  $N$  und dem effektiven Wechselwirkungsparameter  $\chi_{eff}$  für die untersuchten Di- und Triblockcopolymerie in Tabelle 1 und Tabelle 2, wurde wie folgt abgeschätzt: Die Berechnung des Polymerisationsgrades  $N$  erfolgte mit dem Polymerisationsgrad der einzelnen Blöcke  $N_{PS1}$ ,  $N_S$  (aus S/B),  $N_B$  (aus S/B) und  $N_{PS2}$ :

$$N = N_{PS1} + N_S + N_B + N_{PS2} \quad \text{Gl. 3.1.}$$

Die Polymerisationsgrade  $N_{PS1}$ ,  $N_S$ ,  $N_B$  und  $N_{PS2}$  wurden aus den molaren Massen der einzelnen Blöcke, der molaren Masse der Monomere Butadien bzw. Styrol und der Dichte von PS und PB berechnet:

$$N_{PS1} = \frac{M_{PS1} / \rho_{PS}}{M_S / \rho_{PS}}, \quad N_{PS2} = \frac{M_{PS2} / \rho_{PS}}{M_S / \rho_{PS}}, \quad N_S = \frac{M_{SausS/B} / \rho_{PS}}{M_S / \rho_{PS}}, \quad \text{Gl. 3.2.}$$

$$N_B = \frac{M_{BausS/B} / \rho_{PB}}{M_B / \rho_{PB}}$$

Dabei entsprechen  $M_{PS1}$  bzw.  $M_{PS2}$  den molaren Massen der PS-Außenblöcke,  $M_{BausS/B}$  und  $M_{SausS/B}$  den molaren Massen des polymerisierten Styrols bzw. Butadiens des S/B-Blockes.  $M_B$  und  $M_S$  sind die molaren Massen der Monomere Butadien ( $M_B=54,5$  g/mol) bzw. Styrol ( $M_S=105$  g/mol). Für die Dichte von PS und PB wurde  $\rho_{PS}=1,05$  g/cm<sup>3</sup> sowie  $\rho_{PB}=0,89$  g/cm<sup>3</sup> [32] angenommen.

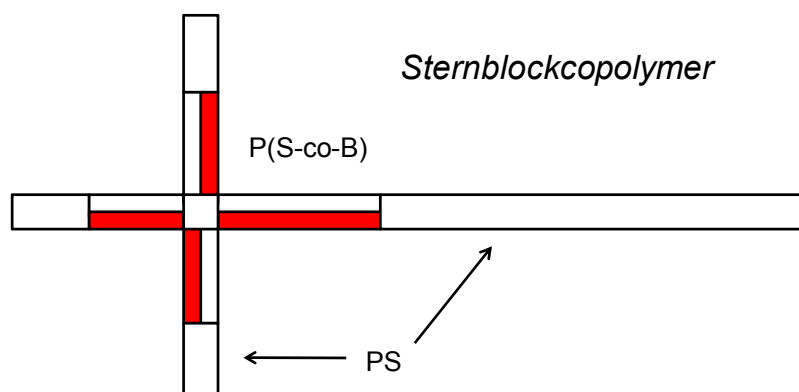
Der Wechselwirkungsparameter, welcher die Wechselwirkung zwischen den PS-Außenblöcken und dem statistischen Copolymer-Block (S/B-Block) beschreibt, wird hier als effektiver Wechselwirkungsparameter  $\chi_{eff}$  bezeichnet. Der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{eff}$  wurde für ein PS-P(S/B)-PS-Triblockcopolymer mit 50 M.-% Styrol im statistischen Copolymer-Mittelblock durch Thunga et al. [65] für T=393 K aus temperaturabhängigen SAXS-Messungen mit der Struktur-Korrelationsfunktion von Leibler [22] ermittelt. Basierend auf dem experimentell ermittelten Wert wurde für die untersuchten Triblockcopolymerie der  $\chi_{eff}$ -Parameter auf den Molanteil an Styrol im S/B-Block nach einem Ansatz von Leibler [9] normiert, da die Styrolanteile im S/B-Block im Bereich von 30-80 M.-% liegen.

### 3.1.3. PS-P(S-co-B)-Sternblockcopolymer

Der Einfluss der Extrusionsbedingungen, wie Temperatur und Scherrate, auf die Strukturorientierung und das mechanische Verhalten wurde an einem sternförmigen Blockcopolymer (Styrolux®-Type, BASF SE, Kurzname: ST3) untersucht. Das sternförmige Blockcopolymer hat einen asymmetrischen Aufbau und besteht im Durchschnitt aus vier Armen (einem langen und drei kurzen) [102]. Die Arme wiederum bestehen aus Triblockcopolymeren mit zwei PS-Außenblöcken und einem statistischen Copolymer-Mittelblock auf Basis von Styrol und Butadien (siehe Schema in Tabelle 2 unten) [74]. Der Polydispersitätsindex ( $M_w/M_n$ ) ist mit 2,1 relativ hoch. Die molare Masse beträgt  $M_w \approx 180$  kg/mol. Der Gesamtanteil an Styrol beträgt 74 M.-%, wohingegen der Hartphasenanteil der PS-Blöcke bei  $\approx 54$  M.-% liegt [107]. Die Synthese des Sternblockcopolymeres über die schrittweise lebende anionische Polymerisation wurde detailliert durch Knoll und Niessner beschrieben [105].

**Tabelle 2:** Details zu den molekularen Charakteristika der untersuchten Di- und Pentablockcopolymeren sowie Schema des Sternblockcopolymeres (unten)

Probenbezeichnung	Blockarchitektur	Styrol-zu-Butadien-Verhältnis im statistischen Copolymerblock (S/B)	$M_w$ [kg/mol]	PS-Anteil [M.-%]	N	$\chi_{eff}^*N$ (T=393 K)
PS-P(S/B)						
Di 50-50 (70/30)	50-50	70/30	295	85	3205	49
Di 68-32 (70/30)	68-32	70/30	257	92	2670	47
Di 55-45 (75/25)	55-45	75/25	276	89	2900	25
Di 65-35 (75/25)	65-35	75/25	285	91	2932	26
Di 80-20 (75/25)	80-20	75/25	289	95	2889	23
PS-P(S/B)-PS-P(S/B)-PS						
LP1	18-26-20-21-15	67/33 67/33	366	84	3927	42
LP2	21-30-21-12*-16	67/33 *46/54	376	84	4057	<i>keine Berechnung, da zwei <math>\chi_{eff}</math></i>
LP3	32-11*-27-9-21	67/33 *46/54	330	91	3373	
LP4	32-16-26-5*-21	67/33 *46/54	329	92	3132	



## **3.2. Probenherstellung**

### **3.2.1. Lösungsfilme und Pressplatten**

Morphologische und mechanische Untersuchungen wurden an aus der Lösung gegossenen Filmen sowie an aus Granulat gepressten Proben durchgeführt. Die Herstellung der Filme erfolgte durch Erzeugung einer 2%igen Lösung aus dem Blockcopolymer und dem nicht-selektiven Lösungsmittel Toluol. Das Lösungsmittel verdampfte langsam innerhalb von 14 Tagen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck aus der Glasschale. Der Polymerfilm mit einer Dicke von ca. 0,3 mm wurde anschließend für 3 Tage bei 70 °C und 3 Tage bei 110 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polystyrolphase getempert, so dass die Blockcopolymer-Morphologien nahe dem Gleichgewichtszustand sind. Aus den Lösungsfilmen wurden DMA- sowie Zugprüfkörper gestanzt. Für die morphologischen Untersuchungen wurde eine Probe (1 cm x 1 cm) aus der Mitte der Lösungsfilme heraus präpariert.

Die Untersuchungen wurden auch an Platten mit einer Dicke von 1 mm durchgeführt. Hierfür wurden aus dem Granulat Platten bei einer Temperatur von 200 °C für 5 Minuten gepresst. Anschließend erfolgte die langsame Abkühlung auf Raumtemperatur. Die Platten wurden durch die BASF SE bereitgestellt. Für die mechanischen Untersuchungen (DMA, Zugversuche und Bruchmechanik) wurden entsprechende Prüfkörper aus den Platten gestanzt. Wie bei den Lösungsfilmen wurde für die Morphologieuntersuchungen eine Probe (1 cm x 1 cm) aus der Mitte der Platte präpariert.

### **3.2.2. Extrusion von Folien**

Die Extrusion des sternförmigen Blockcopolymers erfolgte mittels eines Einschnecken-Extruders (Thermo-Haake) am Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart durch Herr Dr. Kalman Geiger. Der Extruder besteht aus einer konventionellen Dreizonen-Schnecke mit einem Außendurchmesser von 19 mm und einer rechteckigen Flachschritzdüse (Höhe 0,5 mm, Breite 100 mm). Mit dem Einschnecken-Extruder wurden bei 180 °C und 220 °C Folien mit folgenden scheinbaren Scherraten  $\dot{\gamma}_{app}$  extrudiert: 9 s<sup>-1</sup>, 21 s<sup>-1</sup>, 48 s<sup>-1</sup>, 84 s<sup>-1</sup>, 124 s<sup>-1</sup>, 208 s<sup>-1</sup>, 312 s<sup>-1</sup>, 440 s<sup>-1</sup>, 683 s<sup>-1</sup>. Die Extrudate wurden mit einer wassergekühlten Aluminiumplatte rasch abgekühlt, um die mikrophasen-separierte Struktur einzufrieren. Die Dicke der Folien betrug abhängig von der Temperatur und der scheinbaren Scherrate zwischen 0,4 mm und 0,9 mm. Für die morphologischen und mechanischen Untersuchungen wurden aus den Extrudaten die notwendigen Proben unter Beachtung der indifferenten Richtung (z-Richtung), der Extrusions- (x-Richtung) und Schergradientenrichtung (y-Richtung) präpariert (siehe Abbildung 12).

### **3.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Charakterisierung der lokalen Morphologie der Blockcopolymerer erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie, da mit dieser Methode Strukturen bis in den nm-Bereich abgebildet werden können. Bei den Extrudaten wurden parallel und senkrecht zur Extrusionsrichtung Proben präpariert (siehe Skizze in Abbildung 12).

Vorbereitend auf die Untersuchungen im TEM wurden Ultradünnschnitte ( $\approx 50\text{-}60\text{ nm}$ ) mit einem Diamantmesser im Leica Kryo-Ultramikrotom ULTRACUT UCT bei einer Temperatur von  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  angefertigt. Die Schnitte wurden auf einem Kupfernetzchen abgelegt und anschließend im Osmiumtetroxid-Dampf ( $\text{OsO}_4$ ) für 24 h kontrastiert. Das  $\text{OsO}_4$  reagiert dabei mit der ungesättigten Doppelbindung des Butadiens, so dass im TEM durch die größere Massendichte der Elektronenstrahl bzw. die Elektronen durch das Schwermetall in größeren Winkel gestreut und durch die Kontrastblende von der Bildebene abgehalten werden. Folglich erscheint die PB-reiche Phase in den TEM-Bildern schwarz. Ein positiver Nebeneffekt der Kontrastierung ist die Stabilisierung der Weichphase gegenüber dem Elektronenstrahl.

Die TEM-Aufnahmen wurden im Breitfeld-Modus mit einem TEM JEOL JEM-3010 (200-300 kV) am Institut für Materialwissenschaften und Werkstofftechnologie in Jena angefertigt.

### **3.4. Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)**

Die Kleinwinkelröntgenstreuung ermöglicht auf Grund des kleinen Streuwinkelbereichs die Analyse von nanoskaligen Strukturen. Mittels SAXS ist es möglich, die Morphologie und Langperiode der Blockcopolymerer über einen größeren Bereich der Probe ( $\approx 0,5 \times 0,5\text{ mm}^2$ ) zu bestimmen [33, 108]. Die zweidimensionale Kleinwinkelröntgenstreuung (2D-SAXS) erlaubt zudem die Charakterisierung der Strukturorientierung. Die elastische Streuung der Röntgenstrahlung findet an der Elektronenhülle der Atome statt. Die Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren bewirkt eine periodische Elektronendichteverteilung im Material, da die Monomere unterschiedliche Elektronendichten aufweisen. Durch die periodischen Strukturen kommt es bei Durchstrahlung zu konstruktiver Interferenz der gestreuten Strahlung, die mittels Detektor analysiert werden kann.

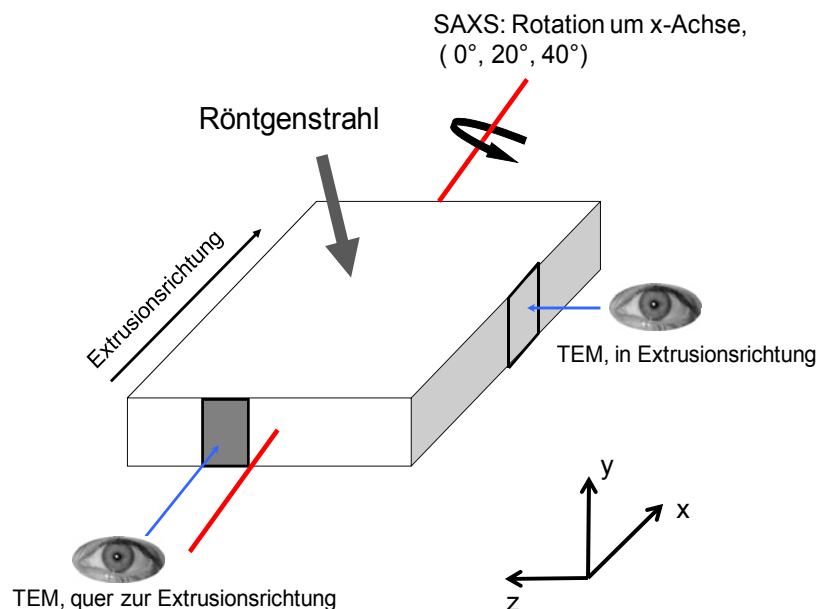
Die SAXS-Untersuchungen wurden am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg an der Beamline BW4 (HASYLAB) des Doris-III-Speicherrings durchgeführt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung beträgt  $\lambda = 1,3808\text{ \AA}$  und der Abstand zwischen Probe und 2D-MarCCD Detektor war 4084 mm, 4024 bzw. 6049 mm (Bestimmung mit Standardproben z.B. Kollagen). Weitere Details zum experimentellen Aufbau sind auf der Homepage des DESY zu finden [109].

Um das Deformationsverhalten ausgewählter Blockcopolymerer zu erforschen, wurden auch verstreckte Proben online mit SAXS am DESY untersucht. Diesbezüglich wurden taillierte Zugprüfkörper mit einer selbstgebauten Dehnevorrichtung (IPF Dresden) verstreckt und online



2D-SAXS-Bilder aufgezeichnet. Die makroskopische Dehnung wurde über eine optische Messung der Verschiebung eines Punktmusters bestimmt. Details zum Messaufbau und die Dehnvorrichtung sind in [110, 111] beschrieben.

Weitere SAXS-Untersuchungen wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF Dresden) sowie im AK Polymerphysik (Prof. T. Thurn-Albrecht) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Die Messungen am IPF Dresden erfolgten an einer selbstgebauten SAXS-Apparatur unter Raumtemperatur. Die Röntgenstrahlung (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) wird mittels Rigaku Röntgengenerator mit rotierender Anode bei einer Leistung von 18 kW erzeugt, mit einem Monochromatorspiegel monochromatisiert und mittels Lochblende auf ca. 0,6 mm fokussiert. Die gestreuten Röntgenstrahlen wurden mit einem 2D-MarCCD-Detektor ( $\varnothing=165 \text{ mm}$ ) bei einem Probe-Detektor-Abstand von 1582 mm und 1610 mm detektiert. Zur Kalibrierung der SAXS-Apparatur wurde Silber-Behenate verwendet. Mittels der SAXS-Apparatur der AK Polymerphysik wurden die extrudierten Proben untersucht. Der Probenhalter erlaubte eine Kippung der Proben um  $20^\circ$  und  $40^\circ$ , so dass die Streubilder und somit die Orientierungen abhängig vom Kippwinkel  $\alpha_{Kipp}$  ermittelt werden konnten. Die SAXS-Apparatur der Fa. JJ X-Ray besteht aus einem Bruker HI star 2D-Detektor und einem Rigaku Röntgengenerator mit rotierender Anode (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) sowie einer Optik zur Strahlfokussierung. Der Streuwinkelbereich beträgt  $0,08 \text{ nm}^{-1} < q < 1,45 \text{ nm}^{-1}$ . Die Proben wurden unter Vakuum in einer Temperierkammer bei  $\approx 23^\circ \text{ C}$  gemessen. Ein Schema der Durchstrahlung der extrudierten Proben ist in Abbildung 12 gezeigt. Die Platten wurden bei einem Kippwinkel  $\alpha_{Kipp}$  von  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $40^\circ$  durchstrahlt.



**Abbildung 12:** Schema zur Charakterisierung der Strukturorientierung und Morphologie an extrudierten Platten mit TEM und SAXS; Hinweis: Das Koordinatensystem findet sich in den TEM-Aufnahmen und 2D-Streubildern in der Auswertung wieder.

Die 2D-Streubilder wurden auf Hintergrundstreuung und Absorption korrigiert (Ausnahme: extrudierte Proben) und mittels Fit 2D- bzw. ImageJ-Software weiter ausgewertet, wobei die Intensität als Funktion des Streuvektors  $q$  ermittelt wurde. Für isotrope Proben wurden die Streukurven ( $I(q)$ ) über eine azimutale Mittelung der kreisförmigen Reflexe erstellt. Bei orientierten Proben wurde die Streuintensität im entsprechenden Winkelbereich gemittelt. Der Streuvektor  $\vec{q}$  (weiterhin mit  $q$  bezeichnet) ist definiert als:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad \text{Gl. 3.3.}$$

mit  $\lambda$  der Wellenlänge der Strahlung und  $\theta$  dem Streuwinkel. Der Winkel der gestreuten Strahlung ist vom Netzebenenabstand  $d_{(hkl)}$  abhängig und wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Gl. 3.4.}$$

aus Gl. 3.3 und Gl. 3.4 kann der Netzebenenabstand  $d$  (bzw. die Langperiode  $d_0$ ) berechnet werden:

$$d_0 = \frac{2\pi}{q} \quad \text{Gl. 3.5.}$$

Die Intensität des gestreuten Röntgenstrahls enthält zwei für die BCP-Mikrostruktur charakteristische Größen: 1) den Strukturfaktor und 2) den Formfaktor. Auf das Herleiten der Größen und Gleichungen soll an dieser Stelle verzichtet werden. Details sind in [2, 108] zu finden. Der Strukturfaktor beschreibt die Art der periodischen Strukturen (Morphologien: LAM, GYR, HPC, BCC) und der Formfaktor die Form einer einzelnen Domäne. Das heißt, der Strukturfaktor ist für das Auftreten von Reflexen bei bestimmten  $q$ -Werten verantwortlich und der Formfaktor gibt Auskunft über die relative Intensität der Reflexe [106]. In Tabelle 3 sind die Peak-Positionen der Bragg-Reflexe für die Gleichgewichtstrukturen von Diblockcopolymeren aufgelistet.

**Tabelle 3:** Peak-Positionen der Bragg-Reflexe für verschiedene Morphologien nach Hamley [108]

Strukturen	Verhältnis $q/q_0$
LAM	1,2,3,4,5,...
HPC	$1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \sqrt{12}, \dots$
BCC	$1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \dots$
FCC	$1, \sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}, \sqrt{12/3}, \sqrt{16/3}, \dots$
gyroid	$1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{11/3}, \dots$

Beispielsweise zeigen sich im SAXS-Experiment für eine lamellare Morphologie (LAM) ganzzahlige Vielfache des Reflexes erster Ordnung 1:2:3:4. Eine hexagonal zylindrische

Struktur weist Reflexe in der Reihenfolge  $1: \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9}$  auf. Der Reflex bei der Position  $\sqrt{4}$  fällt meist mit dem Minimum des Formfaktors der Zylinder zusammen und wird somit unterdrückt [16]. Für stark phasenseparierte Systeme bzw. für orientierte Blockcopolymere mit einkristallähnlicher Struktur ist eine Vielzahl von Reflexen nachweisbar. Für schwach phasenseparierte Blockcopolymere treten meist nur wenige Reflexe auf, so dass weitere Untersuchungsmethoden, wie beispielsweise TEM, zur eindeutigen Identifizierung der Morphologie herangezogen werden müssen [108].

### **3.5. Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)**

Die Dynamisch-Mechanische Analyse diente zur Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens und zur Bestimmung der dynamischen Glasübergänge ( $\alpha$ -Relaxationen, bei 1 rad/s) der Blockcopolymere. Die DMA wurde mit einem ARES-Rheometer LS2 (TA Instruments) an Probekörpern mit den Abmessungen von  $30 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$  bzw.  $30 \times 8 \times 0,5 \text{ mm}^3$  im Torsionsmodus am Institut für Materialwissenschaften und Werkstofftechnologie in Jena realisiert. Die Untersuchungen wurden im linear-viskoelastischen Bereich ( $\gamma=0,05 \%$ ) bei einer Frequenz von 1 rad/s und einer Heizrate von 3 K/min im Temperaturbereich von  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Speichermodul ( $G'$ ), Verlustmodul ( $G''$ ) und Dämpfungsfaktor ( $\tan\delta$ ) wurden als Funktion der Temperatur bestimmt.

### **3.6. Mechanische Charakterisierung**

#### **3.6.1. Zugversuche**

Die Zugversuche wurden mit einer Universalprüfmaschine Z010 (Zwick/Roell) in Anlehnung an DIN EN ISO 527 bei Raumtemperatur ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min durchgeführt. Der E-Modul wurde bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min im linear elastischen Bereich bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten an Prüfkörpern des Typs 5A mit den Abmessungen  $80 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$  sowie an kleinen Prüfkörpern ( $20 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$ ). Die Prüfkörper wurden mittels hydraulischer Klemmen eingespannt, die ein Rutschen der Proben verhindern. Ein Makro-Extensometer der Fa. Zwick/Roell erlaubte eine genaue Bestimmung der Dehnung, indem die Verlängerung im parallelen Teil der Zugprüfstäbe gemessen wurde. Mittels Bestimmung der Verlängerung und der gemessenen Kraft wurden die technische Dehnung ( $\epsilon$ ) und technische Spannung ( $\sigma$ ) in Bezug auf den Ausgangszustand der Proben berechnet. Das Deformationsverhalten der kleinen Prüfkörper wurde mit einer CCD-Kamera (Aramis, GOM mbH) aufgenommen.

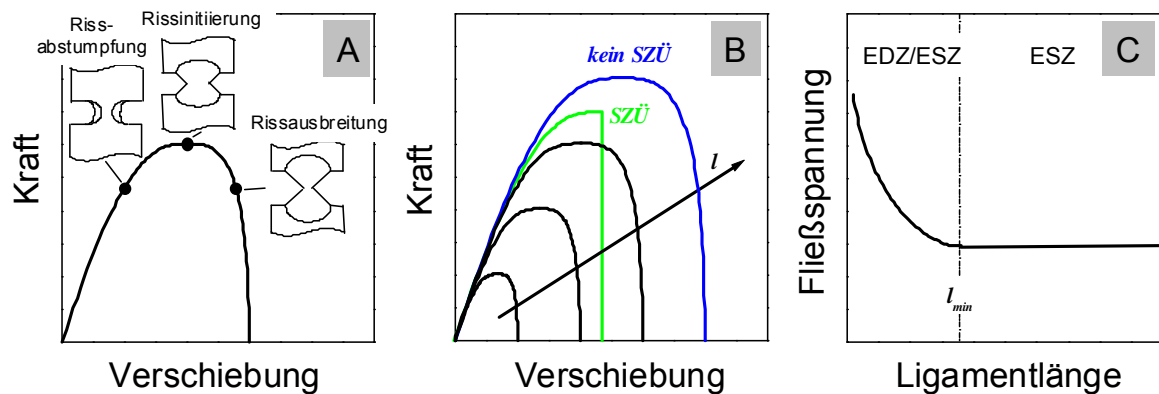
### 3.6.2. Bruchmechanik, Konzept der wahren Brucharbeit und Rissskinetik

Die Anwendung bruchmechanischer Konzepte zur Abschätzung der Versagenssicherheit bzw. als Bewertungsmethode für die Werkstoffentwicklung setzt voraus, dass das Versagen durch Bruch auf das Entstehen von Rissen und deren Ausbreitung im Material zurückzuführen ist [112]. Häufig wird zwischen der linear-elastischen Bruchmechanik, welche die lineare Elastizitätstheorie voraussetzt, und der nichtlinear-elastischen Bruchmechanik unterschieden. Letztere beschreibt Bruchvorgänge basierend auf unelastischem Materialverhalten. Hier soll kurz auf Methoden der nichtlinear-elastischen Bruchmechanik, das heißt, auf die Fließbruchmechanik und die Post-Yield-Bruchmechanik, eingegangen werden, da die untersuchten Materialien duktilen Verhalten und somit relativ hohe plastische, nichtlinear-elastische Verformungen aufwiesen. Da die plastische Zone vor der Rissspitze im Vergleich zur Proben- und Rissabmessung nicht ausreichend klein ist, kann die linear-elastische Bruchmechanik nicht verwendet werden. Die Bewertung bruchmechanischer Parameter für sprödartige Materialien ist in der vorliegenden Arbeit nicht relevant.

In der Fließbruchmechanik haben das J-Integral-Konzept und die Charakterisierung der Rissspitzenöffnung (CTOD-Konzept) große Bedeutung erlangt. Das J-Integral-Konzept lässt eine energetische Interpretation des Bruchverhaltens zu, da hier sowohl Kraft- als auch Verformungsmesswerte Berücksichtigung finden. Das CTOD-Konzept beruht auf der Annahme, dass bei duktilem Werkstoffverhalten der Bruchvorgang von der plastischen Verformung vor der Rissspitze bestimmt wird. Ein Maß für den Deformationszustand an der Rissspitze ist die Aufweitung der selbigen, die als Rissspitzenöffnungsverschiebung oder Rissöffnung  $\delta$  bezeichnet wird [112]. Die Risswiderstandskurven der Fließbruchmechanik stellen den Zusammenhang zwischen den bruchmechanischen Beanspruchungsparametern  $J$  bzw.  $\delta$  und der stabilen Rissausbreitung  $\Delta a$  dar [113]. Die R-Kurve charakterisiert den Risswiderstand im duktilen Versagensbereich. Mit  $J$ - $\Delta a$ - bzw.  $\delta$ - $\Delta a$ -Kurven können die Risstadien Rissabstumpfung, Risseinleitung und stabile Rissausbreitung ermittelt werden [113]. Einschränkungen der Konzepte können für hoch-duktilen Materialien auftreten, da die plastische Zone vor der Rissspitze nicht beliebig groß sein darf. Das plastische Verhalten sollte vielmehr auf den Bereich um die Rissspitze lokalisiert sein und maßgeblich durch das umgebende, elastische Spannungsfeld bestimmt werden [112].

Zur Beschreibung von hoch-duktilen Materialien und dünnen Filmen bzw. Platten dient das Konzept der wahren Brucharbeit (Essential-Work-of-Fracture, EWF), welches auf der Post-Yield-Bruchmechanik basiert. Auf Grund der relativ einfachen Versuchsdurchführung wurde diese Methode nach deren Übertragung von metallischen Werkstoffen auf Polymere durch Mai und Cotterell [114] vielfach für Polymerwerkstoffe angewandt, was sich in zahlreichen Publikationen (>200) und in einem Normvorschlag der ESIS [115] widerspiegelt. Vorausgegangene Untersuchungen an nanostrukturierten Blockcopolymeren, Blends und Nanokompositen zeigten, dass über das EWF-Konzept eine einfache und praxisrelevante Bewertung der Risszähigkeit von duktilen Materialien möglich ist [8, 104, 116, 117]. Das

Konzept setzt voraus, dass die Rissinitiierung erst nach Durchplastifizierung des Bereichs zwischen der Kerbe und der Prüfkörperberandung bzw. zwischen den Kerben (=Ligament) auftritt. Neben der vollständigen Plastifizierung des Ligamentbereichs vor Beginn der Rissausbreitung wird für eine gültige Anwendung des EWF-Konzeptes die Selbstähnlichkeit der Kraft-Verformungs-Diagramme vorausgesetzt. Das heißt, es müssen unabhängig von der Ligamentlänge die gleichen Bruchprozesse auftreten. Neben einer visuellen Kontrolle der Diagramme wird überprüft ob die maximale Kraft proportional zur Ligamentlänge ist. Des Weiteren haben die Gleichungen 3.6 und 3.7 nur volle Gültigkeit, wenn ein ebener Spannungszustand vorliegt. Dies kann durch die Auftragung der Fließspannung gegen die Ligamentlänge nach den Kriterien von Williams und Rink [118] überprüft werden. Die Gültigkeitsbedingungen des EWF-Konzeptes sind schematisch in Abbildung 13 und für eine ausgewählte Probe in Abbildung 24 und 25 in Kapitel 4.4.1 dargestellt.



**Abbildung 13:** Gültigkeitsbedingungen des EWF-Konzeptes: A) Vollständige Plastifizierung des Ligamentbereichs vor der Rissinitiierung, B) Selbstähnlichkeit der Kraft-Verschiebungs-Diagramme und C) Prüfung des ebenen Spannungszustandes (Fließspannung ist unabhängig von der Ligamentlänge.)

Sind die Voraussetzungen für die Anwendung erfüllt, kann die gesamte in der plastischen Zone dissipierte Brucharbeit  $W$  in eine Komponente  $W_e$ , welche einer inneren bzw. Bruchprozesszone zugeordnet wird, und eine Komponente  $W_p$ , welche einer äußeren bzw. plastischen Zone zugeschrieben wird, aufgeteilt werden (siehe Abbildung 14A). Unter Berücksichtigung, dass  $W_e$  einer neuen Bruchfläche ( $B \cdot l$ ) und  $W_p$  dem Volumen ( $B \cdot l^2$ ) der gesamten plastischen Arbeit zugeordnet werden kann, ergibt sich folgende Beziehung:

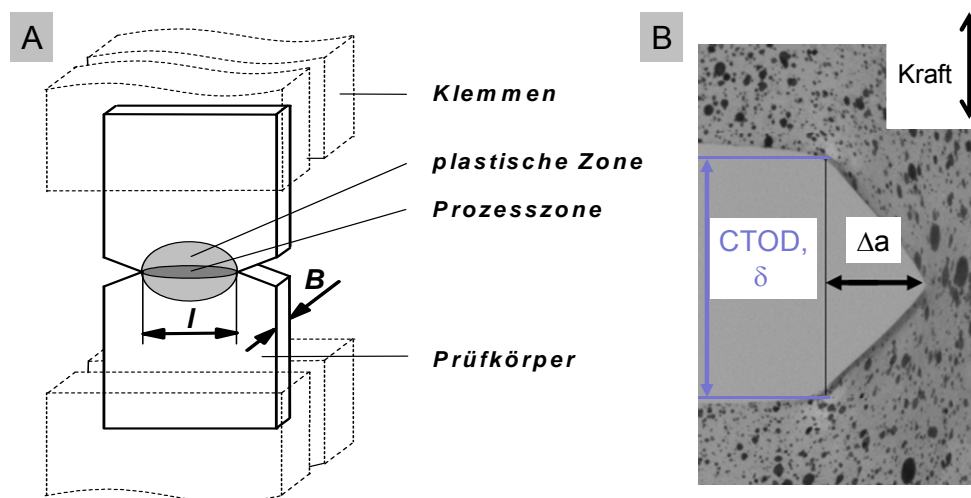
$$W = W_e + W_p = w_e \cdot B l + \beta w_p \cdot B l^2 \quad \text{Gl.3.6.}$$

Wird durch die Ligamentfläche  $B \cdot l$  (Probendicke  $\cdot$  Ligamentlänge) dividiert, ergibt sich die spezifische Brucharbeit  $w_f$ :

$$w_f = w_e + \beta w_p \cdot l \quad \text{Gl.3.7.}$$

wobei  $\beta$  ein Formfaktor der plastischen Zone und abhängig von deren Geometrie ist.

Auf Grund der Ausbreitung des Risses in der inneren Zone kommt  $w_e$  die Bedeutung einer rissvorantreibenden Kraft zu, ähnlich wie bei der physikalischen Rissinitiation bei Gültigkeit des J-Integral-Konzeptes. Das Produkt  $\beta w_p$ , auch „Non-Essential-Work-of-Fracture“ genannt, ist die in der plastischen Zone verrichtete Arbeit und stellt ein Maß für den Widerstand gegen Rissausbreitung dar. Ein Zusammenhang zwischen J-Integral- und EWF-Konzept mit  $w_e=J_c$  und  $4\beta w_p=dJ/da$  wurden durch Mai und Powell [119] festgestellt und in mehreren Arbeiten belegt [120]. Eine Veröffentlichung von Williams und Rink aus dem Jahr 2007 gibt einen sehr guten Überblick über die Gültigkeitsbedingungen, die experimentelle Durchführung des EWF-Konzeptes sowie über die Zusammenhänge zum J-Integral-Konzept der Fließbruchmechanik [118]. Letzteres wurde ebenfalls in theoretischen Arbeiten diskutiert [121]. Trotz einer Vielzahl experimenteller Arbeiten ist der physikalische Hintergrund, das heißt der Zusammenhang der EWF-Parameter zur molekularen Struktur noch nicht komplett geklärt, aber auf dem besten Wege verstanden zu werden, was an Arbeiten von Chen und Wu [122] deutlich wird.



**Abbildung 14:** A) Darstellung eines doppelseitig gekerbten Prüfkörpers mit plastischer Zone sowie Bruchprozesszone ( $l$ -Ligamentlänge,  $B$ -Probendicke) und B) Ermittlung von CTOD und der Rissausbreitung  $\Delta a$

Die bruchmechanischen Untersuchungen erfolgten an doppelseitig gekerbten (engl.: Double-Edge Notched Tension, DENT) Prüfkörpern mit einer Probengeometrie  $80 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$  bzw.  $60 \times 15 \times 0,5 \text{ mm}^3$  (für Extrudate). Die Probekörper wurden aus den gepressten bzw. extrudierten Platten herausgeschnitten. Die identischen Prüfkörper wurden mit einer scharfen Rasierklinge (Rissspitzenradius= $0,2 \mu\text{m}$ ) in einer Notchvis-Kerbmaschine (Ceast) doppelseitig gekerbt. Für jede Zusammensetzung wurden mindestens acht Proben mit unterschiedlichen Ligamentlängen von 2 bis 10 mm angefertigt. Die uniaxiale Belastung der DENT-Prüfkörper erfolgte an einer Universalprüfmaschine Z010 (Zwick/Roell) bei geringen Prüfgeschwindigkeiten (1 mm/min bzw. 5 mm/min für die extrudierten Proben) bis zum Bruch der Proben. Die Einspannlänge wurde so gewählt, dass die Entwicklung und Ausbreitung der

plastischen Zone ungehindert erfolgen konnte. Im Anschluss an den Versuch wurden die Ligamentlängen mit einem Lichtmikroskop vermessen. Aus den Kraft-Verformungs-Diagrammen wurde die Brucharbeit berechnet, auf die Ligamentfläche normiert und gegen die gemessene Ligamentlänge aufgetragen. Mittels eines Geradenfits wird  $w_e$  als Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ermittelt.  $\beta w_p$  ist der Anstieg dieser Geraden.

Parallel zur uniaxialen Belastung der Prüfkörper wurden zur Ermittlung des Dehnungsfeldes und der Rissausbreitungskinetik Bilder vom Deformationszustand der Proben in regelmäßigen Zeitintervallen mit einer CCD-Kamera (1024 x 1248 Pixel) aufgenommen. Vorbereitend wurden die DENT-Prüfkörper mit einer schwarzen, elastischen Farbe besprüht, um ein stochastisches Grauwertmuster zu erhalten. Die Dehnungen wurden nach dem Versuch über eine Grauwertkorrelationsanalyse der Deformationszustände mittels ARAMIS-Software (ARAMIS, GOM mbH) berechnet. Anhand der Dehnungsverteilungsbilder kann das Gültigkeitskriterium des EWF-Konzeptes - die vollständige Plastifizierung - überprüft werden. Die Kamerabilder wurden gleichzeitig dazu genutzt, um die Rissausbreitungskinetik zu beurteilen sowie Risswiderstandskurven nach der Einprobenmethode zu konstruieren. Die Aufnahme der  $J_R$ - bzw.  $\delta_R$ -Kurven erfordert die experimentelle Bestimmung der belastungsabhängigen  $J-\Delta a$ - bzw.  $\delta-\Delta a$ -Wertepaare. In den aufgenommen Bildern wurde deshalb die Rissausbreitung  $\Delta a$  und die Risspitzenöffnungsverschiebung  $\delta$  ausgemessen und der Fläche unter der Kraft-Verlängerungs-Kurve zum jeweiligen Zeitpunkt zugeordnet. Das J-Integral wurde mit folgender Formel berechnet [116, 123]:

$$J = \frac{\eta U}{B(W_b - a_0)} \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$\eta = -0,06 + 5,99 \left( \frac{a_0}{W_b} \right) - 7,42 \left( \frac{a_0}{W_b} \right)^2 + 3,29 \left( \frac{a_0}{W_b} \right)^3 \quad \text{Gl. 3.9}$$

Dabei ist  $\eta$  ein geometrieabhängiger Faktor für DENT-Prüfkörper,  $a_0$  ist die initiierte Risslänge,  $B$  die Probendicke,  $W_b$  die Probenbreite und  $U$  die Deformationsenergie [123].

### 3.7. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Beurteilung der Bruchmechanismen wurden die Bruchflächen ausgewählter Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs Leo 435 VP am Institut für Materialwissenschaften und Werkstofftechnologie in Jena untersucht. Im Vorfeld wurden die Proben mit einer Leitsilberemulsion auf den Probentellern fixiert und mit einem dünnen Gold- bzw. Platinfilm besputtert, um eine gute Leitfähigkeit zu gewährleisten. Die REM-Aufnahmen wurden bei einer Kathodenspannung von 5-15 kV erstellt, um eine Schädigung der Probenoberfläche zu vermeiden.

## 4. Deformations- und Bruchverhalten von PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren – Variation der S/B-Zusammensetzung

Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Di- und Triblockcopolymeren auf Basis von Styrol und Butadien (PS-PB, PS-PB-PS) bzw. Styrol und Isopren (PS-PI, PS-PI-PS) sind weitestgehend untersucht und verstanden. In den letzten Jahren wurden durch die Weiterentwicklung der anionischen Polymerisation neue Konzepte zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften basierend auf der Modifikation der molekularen Kettenstruktur entwickelt. Der Ersatz des reinen PB-Blockes durch ein Gradientencopolymer aus Styrol und Butadien [9, 63] beziehungsweise durch einen statistischen Copolymerblock mit geringen Styrolanteilen hat für PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren zu einer Erhöhung der Steifigkeit und Festigkeit bei gleichzeitigem Erhalt der Zähigkeit geführt. Bisher gibt es aber keine systematischen Untersuchungen zur Morphologieausbildung und dem mechanischen sowie bruchmechanischen Verhalten von PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren mit hohen Styrolanteilen (>50 M.-%) im P(S-co-B)-Block. Im folgenden Kapitel werden die Zusammenhänge zwischen Morphologie, Phasenmischbarkeit und den mechanischen sowie bruchmechanischen Eigenschaften von PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren mit Styrolanteilen von 30 bis 80 M.-% im P(S-co-B)-Block diskutiert. Die Schemata in Abbildung 15 zeigen die untersuchten Triblockcopolymeren mit einem Blockaufbau von 20-60-20 und 30-40-30. Die molekularen Charakteristika sind in Kapitel 3, Tabelle 1 dargestellt.



**Abbildung 15:** Schemata der untersuchten Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 (links) und 30-40-30 (rechts); Die S/B-Zusammensetzung im Mittelblock wurde variiert.

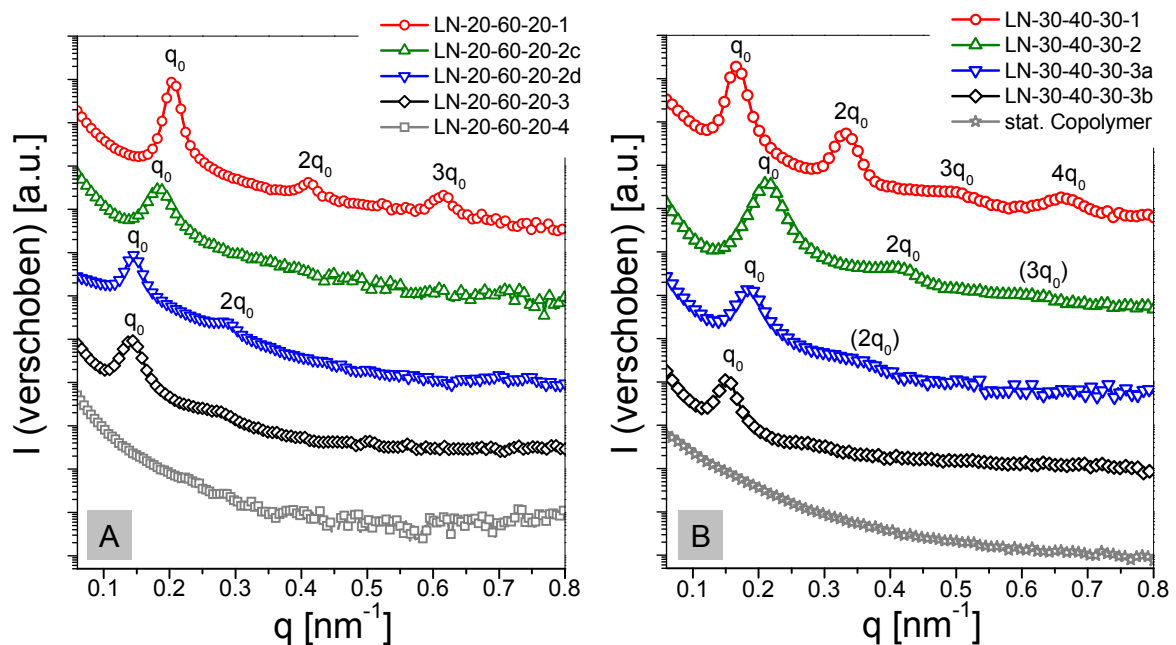
### 4.1. Morphologie

Alle untersuchten Proben waren transparent und mit Ausnahme der Proben LN-20-60-20-2a sowie LN-20-60-20-4 weisen die 2D-SAXS-Streubilder der Blockcopolymeren mindestens einen Reflex auf. Folglich sind die Blockcopolymeren außer LN-20-60-20-2a und LN-20-60-20-4 phasensepariert. Die kreisförmigen Reflexe bei den Lösungsfilmen sind charakteristisch für eine isotrope Struktur, während einige gepresste Proben sichelförmige Reflexe zeigen. Diese deuten auf eine geringe Vorzugsorientierung der Strukturen, welche durch die Scherkräfte beim Pressprozess induziert wurden, hin. Die Reflexlagen der Lösungsfilme und gepressten Proben sind vergleichbar, so dass sich unabhängig von der Herstellungsmethode ähnliche Morphologien ausbilden. Der Vergleich von TEM-Aufnahmen bestätigt dies (hier



nicht gezeigt). Im Folgenden werden deshalb nur die Morphologien der Lösungsfilme diskutiert.

Die SAXS-Untersuchungen sind in Form der Auftragung der Streuintensität  $I$  gegen den Streuvektor  $q$  für die untersuchten Blockcopolymeren in Abbildung 16 dargestellt. Triblockcopolymeren mit weniger als 50 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock (LN-30-40-30-1, LN-30-40-30-2 und LN-20-60-20-1) weisen Streukurven mit mindestens drei Reflexen  $q_0$ ,  $q_1$ ,  $q_2$  mit einer Reflexlage im Verhältnis von 1:2:3 auf. Das Reflex-Verhältnis ist typisch für lamellare Strukturen [108]. Die TEM-Aufnahmen für LN-30-40-30-1 und LN-20-60-20-1 in Abbildung 17A und E zeigen eine für isotrope Proben typische Kornstruktur bestehend aus unterschiedlich orientierten, lamellaren Körnern und bestätigen somit die SAXS-Ergebnisse. Die TEM-Aufnahme von LN-30-40-30-2 in Abbildung 17F weist eine Morphologie ähnlich einer perforierten Lamellenstruktur (HPL) auf. Diese Struktur gilt als metastabil und befindet sich im Phasendiagramm zwischen Zylindern und Lamellen [36]. Eine eindeutige Identifizierung der HPL-Struktur mit SAXS war nicht möglich, da keine weiteren strukturtypischen Reflexe im Streudiagramm auftraten. Der eindeutige Nachweis dieser Struktur und die Abgrenzung zu einer rein lamellaren Struktur ist schwierig, wenn keine regelmäßige hexagonale Anordnung der Perforationen vorliegt [37].

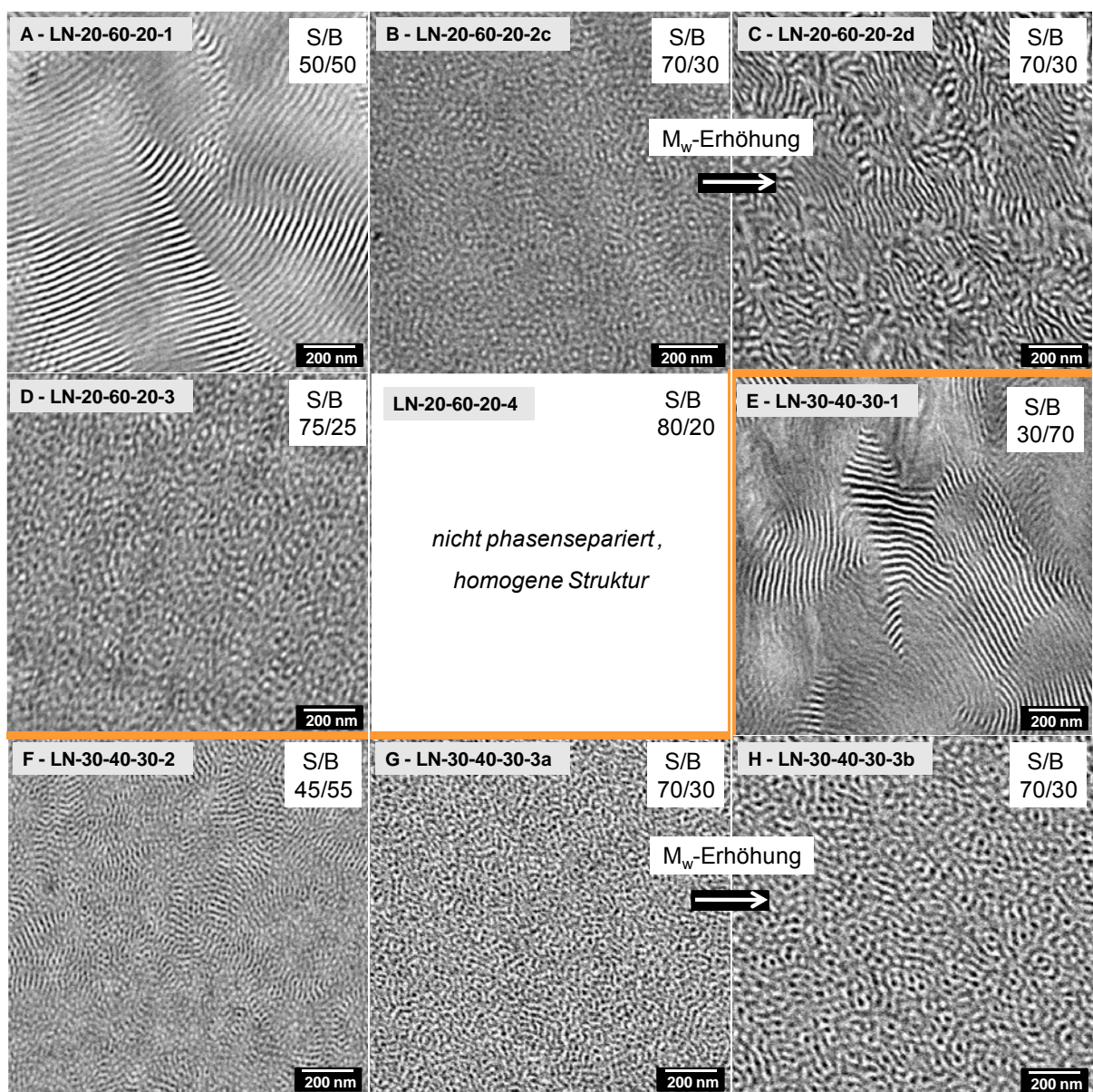


**Abbildung 16:** Synchrotron-SAXS-Streukurven der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren (Lösungsfilme mit Toluol): Intensität ( $I$ ) als Funktion des Streuvektors ( $q$ ) für die Blockarchitektur A) 20-60-20 und B) 30-40-30 sowie das statistische Copolymer; Die Streukurven sind vertikal verschoben.

Die Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Mittelblock bis zu 70 M.-% bei einem  $M_w \approx 190$  kg/mol (LN-20-60-20-2c, LN-30-40-30-3a) resultiert in der Ausbildung von schwach phasen-separierten Morphologien. In den TEM-Aufnahmen in Abbildung 17B und G ist jeweils eine

ungeordnete, wurmartige Morphologie erkennbar. Die fehlende Fernordnung wird durch das Auftreten von nur einem Reflex ( $q_0$ ) in den Streukurven in Abbildung 16 bestätigt.

Die Molmassenerhöhung bis zu  $M_w \approx 290$  kg/mol bei einem konstanten Styrolanteil von 70 M-% im S/B-Mittelblock führt bei der Blockarchitektur 20-60-20 (LN-20-60-20-2d) zur Ausbildung einer lamellaren Morphologie (siehe TEM-Aufnahme in Abbildung 17C). Im Vergleich zu den bereits diskutierten lamellaren Blockcopolymeren ist die Fernordnung und die Korngröße deutlich reduziert. Die Streukurve weist zwei signifikante Reflexe in der Abfolge 1:2 auf (Abbildung 16A). Für die Blockarchitektur 30-40-30 (LN-30-40-30-3b) bildet sich trotz der Erhöhung der molaren Masse auf  $M_w \approx 290$  kg/mol keine lamellare Morphologie aus. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 17H zeigt eine wurmartige Morphologie.



**Abbildung 17:** TEM-Aufnahmen der lokalen Morphologie für die PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren (Lösungsfilme mit Toluol) mit Blockarchitektur 20-60-20 (A-D) und 30-40-30 (E-H).

Die Erhöhung der Molmasse für beide Blockarchitekturen resultierte in einem deutlichen Anstieg der Langperiode  $d_0$  und ist in Tabelle 4 dargestellt.

Mit der Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Mittelblock auf 75 M.-% bei einem  $M_w \approx 290$  kg/mol für die Blockarchitektur 20-60-20 (LN-20-60-20-3) bildet sich wiederum eine schwach geordnete, wurmartige Morphologie aus (siehe Abbildung 17D). Ab einem Styrolanteil von 80 M.-% (LN-20-60-20-4) treten im SAXS-Streudiagramm keine Reflexe mehr auf. Das heißt, bei hohen Styrolanteilen  $\geq 80$  M.-% im statistischen Copolymer-Mittelblock findet keine Phasenseparation statt. In den DSC- und DMA-Untersuchungen trat für dieses Blockcopolymer nur ein Glasübergang auf, während die phasenseparierten Blockcopolymerer zwei Glasübergänge aufweisen (Tabelle 4 bzw. Abschnitt 4.2).

**Tabelle 4:** Morphologische Eigenschaften der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymerer

Probenbezeichnung	Morphologie	Langperiode <sup>*1</sup> [nm]	PS-Domänengröße <sup>*2</sup> [nm]	$T_{g-S/B}$ <sup>*3</sup> [°C]	$T_{g-PS-reich}$ <sup>*3</sup> [°C]
LN 20-60-20-1	LAM	30,6	10	-41	81
LN 20-60-20-2a	nicht phasensepariert	-	-	18	
LN 20-60-20-2b	schwach geordnet, wurmartig	29,4	11,8	10	53
LN 20-60-20-2c	schwach geordnet, wurmartig	34,2	13,7	15	54
LN 20-60-20-2d	LAM	43,2	17,3	-7	62
LN 20-60-20-3	schwach geordnet, wurmartig	44,3	17,7	22	58
LN 20-60-20-4	nicht phasensepariert	-	-	55	
stat. Copolymer	nicht phasensepariert	-	-	17	
LN 30-40-30-1	LAM	37,8	22,7	-63	88
LN 30-40-30-2	HPL	29,5	17,7	-52	80
LN 30-40-30-3a	schwach geordnet, wurmartig	33,8	20,3	19	50
LN 30-40-30-3b	schwach geordnet, wurmartig	41,4	24,8	11	80
LN-10-40-50	LAM	52,5	26,3	27	86

\*1 Die Langperiode  $d_0$  (hier auch als Domänengröße bezeichnet) wurde aus dem  $q_0$ -Streureflex der SAXS-Untersuchungen bestimmt. \*2 Die PS-Domänengröße wurde mit der PS-Außenblocklänge und  $d_0$  berechnet. \*3 Die dynamischen Glasübergangstemperaturen wurden aus den Maxima der Verlustmoduli  $G''$  der DMA-Messungen (1 rad/s) ermittelt.

Die Stärke der Phasenseparation und die Morphologie in Blockcopolymeren wird durch das Produkt  $\chi N$  bestimmt [33]. Der Parameter  $\chi$  wird hier auf Grund des statistischen Copolymer-Mittelblockes mit  $\chi_{eff}$  bezeichnet und beschreibt die effektive Wechselwirkung zwischen den PS-Außenblöcken und dem S/B-Mittelblock. Verringert sich  $\chi_{eff}$ , so wird das Phasenverhalten der Blockcopolymerer zunehmend vom entropischen Term, der umgekehrt proportional zu  $N$

ist, bestimmt. Durch die Erhöhung des Polymerisationsgrades kann der Verlust an Enthalpie kompensiert werden. Der Einfluss des Polymerisationsgrades  $N$  bei einem konstanten S/B-Verhältnis (70/30) und damit relativ konstantem  $\chi_{eff}$  wurde bereits für gepresste Proben diskutiert und resultierte mit Erhöhung von  $N$  in einer Morphologieänderung von einer nicht phasenseparierten zu einer schwach geordneten bis hin zu einer lamellaren Struktur [124, 125]. Somit wird bei konstanter Außenblockzusammensetzung die Morphologie durch das Produkt  $\chi_{eff}N$  bestimmt.

Mayes und de la Cruz [40] zeigten, dass der kritische Wert für die Phasentrennung für lamellare Triblockcopolymeren  $(\chi_{eff}N)_{crit}=18$  ist. Generell liegen die berechneten  $\chi_{eff}N$ -Werte für die untersuchten Triblockcopolymeren im Bereich von  $17 < \chi_{eff}N < 60$  (siehe Tabelle 1). Die Proben LN-20-60-20-4 und LN-20-60-20-2a mit einem berechneten  $\chi_{eff}N \approx 17$  sind in Übereinstimmung mit dem kritischen, berechneten Wert im nicht phasenseparierten Zustand. Für die Blockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 resultiert die schrittweise Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Mittelblock in einer Abnahme von  $\chi_{eff}$  und somit in einer Umwandlung von Lamellen (S/B=50/50,  $\chi_{eff}N \approx 30$ ) zu einer schwach geordneten, wurmartigen Morphologie (S/B=70/30,  $\chi_{eff}N \approx 21$ ; S/B=75/25,  $\chi_{eff}N \approx 25$ ) in einen nicht phasenseparierten Zustand (S/B=80/20,  $\chi_{eff}N \approx 17$ ). Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei BCPen mit Blockarchitektur 30-40-30 beobachtet werden, bei denen eine Änderung von Lamellen zu einer HPL-ähnlichen und schließlich zu einer schwach geordneten, wurmartigen Morphologie mit einer Verringerung von  $\chi_{eff}N$  bei Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Block auftrat. Trotz ähnlicher  $\chi_{eff}N$ -Werte kann sich bei 70 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock für die Blockarchitektur 30-40-30 keine lamellare Morphologie ausbilden, während für die Blockarchitektur 20-60-20 eine lamellare Struktur mit reduzierter Fernordnung vorzufinden ist. Diese Unterschiede deuten auf einen Einfluss der PS-Außenblocklänge auf die Strukturausbildung hin. Mayes und Mitarbeiter zeigten, dass für Triblockcopolymeren das Phasendiagramm auf Grund der Streckung des Mittelblocks im Vergleich zu Diblockcopolymeren stark asymmetrisch ist (siehe 2.3, Abbildung 7) [40]. Neben diesen Aspekten können auch geringfügige Schwankungen in der molekularen Zusammensetzung bzw. die Polydispersität (hier:  $M_w/M_n < 1,3$ ) die Mikrophasenseparation beeinflussen [126].

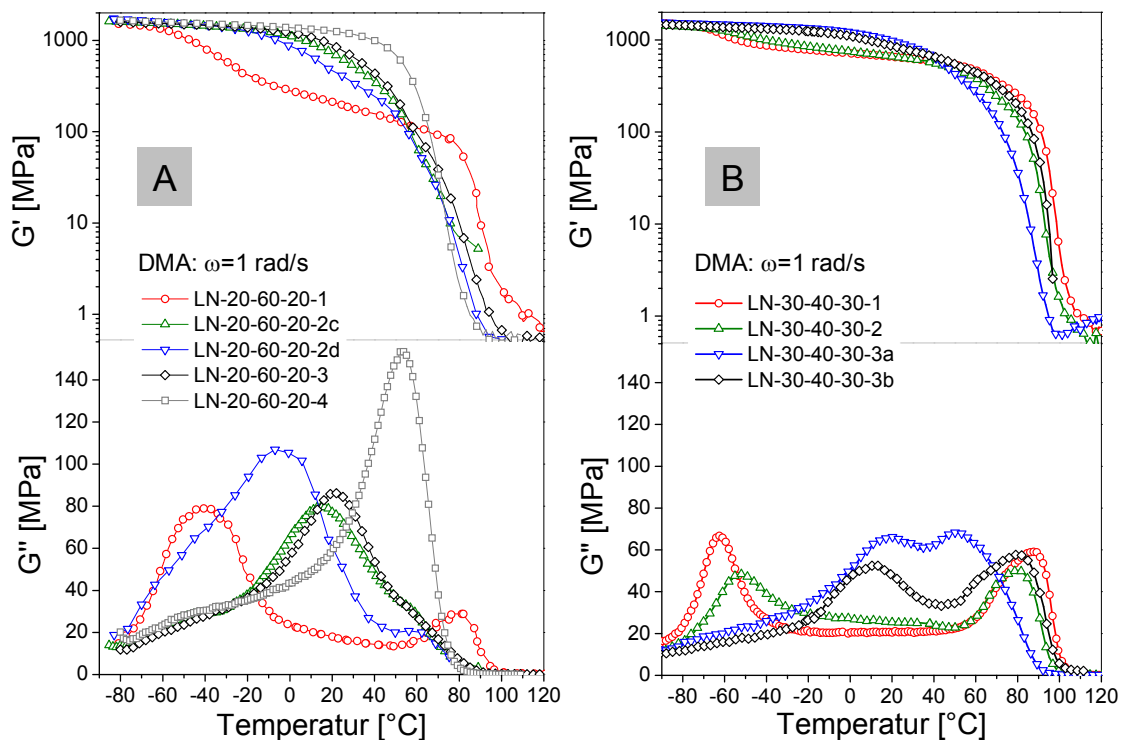
Zur Einordnung der Blockcopolymeren in klassische Phasendiagramme wird üblicherweise der Phasenanteil herangezogen. Die untersuchten Triblockcopolymeren weisen einen Gesamtstyrolanteil von  $\phi_{PS} \geq 0,7$  auf, so dass nach dem Phasendiagramm für Triblockcopolymeren [40] abhängig  $\chi_{eff}N$  typischerweise Zylinder oder Kugeln zu erwarten sind. Da in den untersuchten Triblockcopolymeren bei  $\phi_{PS} \geq 0,7$  und  $\chi_{eff}N \geq 28$  auch lamellare Strukturen auftreten, erscheint es sinnvoll, dass für die Einordnung der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren in Phasendiagramme nur der PS-Außenblockanteil und nicht der gesamte Styrolanteil heranzuziehen ist. Entsprechend des PS-Außenblockanteils von 40 bzw. 60 M.-% können demnach abhängig von  $\chi_{eff}N$  lamellare Morphologien auftreten [40].



Das heißt, über die Berechnung der Segregationsstärke  $\chi_{eff}N$  und den PS-Außenblockanteil ist eine Abschätzung der Morphologien für PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren möglich.

#### 4.2. Phasenmischbarkeit und dynamische Glasübergänge

Zur Charakterisierung der Phasenmischbarkeit und der dynamischen Glasübergänge ( $\alpha$ -Relaxation, des Weiteren einfach als Glasübergang bezeichnet) wurde das dynamisch-mechanische Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Kreisfrequenz von  $\omega=1$  rad/s bestimmt. Prinzipiell zeigten die DMA- und auch DSC-Untersuchungen, dass in den phasenseparierten Triblockcopolymeren zwei Glasübergänge auftreten. Ein Glasübergang charakteristisch für die PB-reiche-Phase ( $T_{g-S/B}$ ), welcher durch die S/B-Zusammensetzung im Mittelblock bestimmt wird, und einer für die PS-reiche Phase ( $T_{g-PS-reich}$ ), charakteristisch für die PS-Außenblöcke. Der Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  sind als Funktion der Temperatur in Abbildung 18 für die Triblockcopolymeren mit der Blockarchitektur 20-60-20 (A) und 30-40-30 (B) dargestellt.

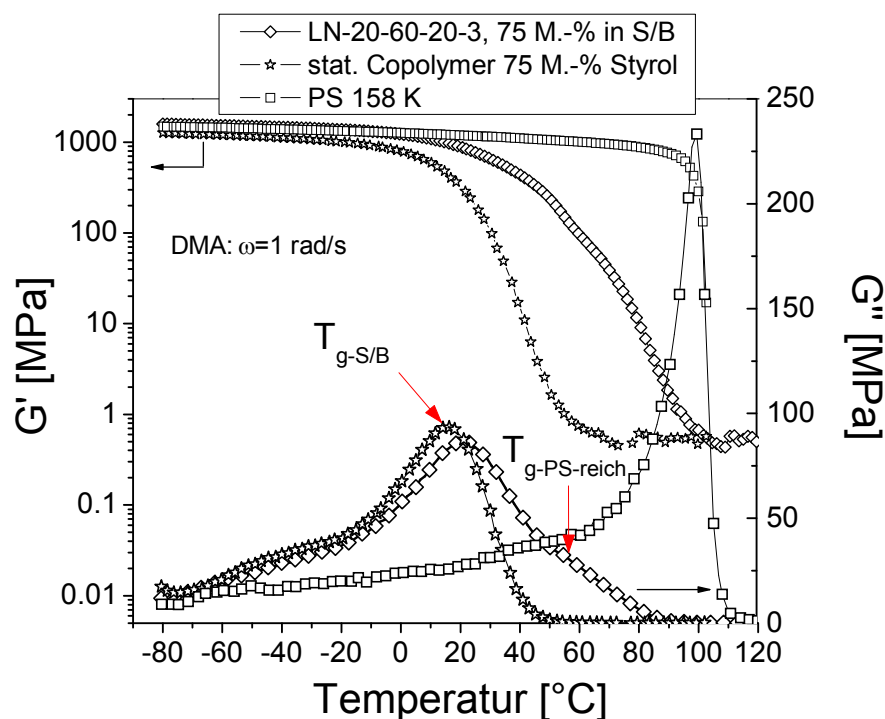


**Abbildung 18:** Dynamisch-mechanisches Verhalten der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren: Speichermodul ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) als Funktion der Temperatur für A) die Blockarchitektur 20-60-20 sowie B) die Blockarchitektur 30-40-30

Der Speichermodul  $G'$  reduziert sich mit Temperaturerhöhung und verringert sich stärker mit dem Beginn des Glasübergangs der S/B-Phase. Der Abfall von  $G'$  beim Glasübergang der S/B-Phase ist für die Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 ausgeprägter als für die BCPe mit Blockarchitektur 30-40-30 auf Grund des größeren Weichphasenanteils (S/B)

für Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20. Die zweite drastische Reduzierung von  $G'$  mit der Temperatur erfolgt beim Glasübergang der PS-Phase.

In der Auftragung des Verlustmoduls  $G''$  gegen die Temperatur sind die zwei lokalen Maxima Indikatoren für  $T_{g-S/B}$  und  $T_{g-PS-reich}$ . Die Glasübergangstemperatur der PS-reichen Phase ist bei den Proben LN-20-60-20-2b (hier nicht gezeigt), LN-20-60-20-2c und LN-20-60-20-3 nur durch einen schulterförmigen Peak gekennzeichnet. Dies wird deutlich beim Vergleich von LN-20-60-20-3 mit 75 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock mit dem statistischen Copolymer und dem reinen Polystyrol in Abbildung 19. Oberhalb von 35 °C bildet sich bei LN-20-60-20-3 ein schulterförmiger Peak in der  $G''$ -Temperatur-Kurve, welcher charakteristisch für die PS-Phase ist, aus.



**Abbildung 19:** Dynamisch-mechanisches Verhalten:  $G'$  und  $G''$  für das statistische Copolymer mit 75 M.-% Styrol, reines Polystyrol und das Triblockcopolymer mit 75 M.-% Styrol im S/B-Block

Die nicht phasenseparierten Proben mit  $\chi_{eff}N \approx 17$  (LN-20-60-20-2a, LN-20-60-20-4) weisen nur eine charakteristische Glasübergangstemperatur auf, was auf eine nahezu vollständige Mischbarkeit des S/B-Mittelblocks mit den PS-Außenblöcken hindeutet. Auf Grund der vorhandenen Butadien-Kettensegmente ist die Glasübergangstemperatur der Hartphase im Vergleich zum reinen PS mit  $T_{g-PS} = 100$  °C zu tieferen Temperaturen (LN-20-60-20-2a:  $T_{g-PS-reich} = 18$  °C; LN-20-60-20-4:  $T_{g-PS-reich} = 55$  °C) verschoben.

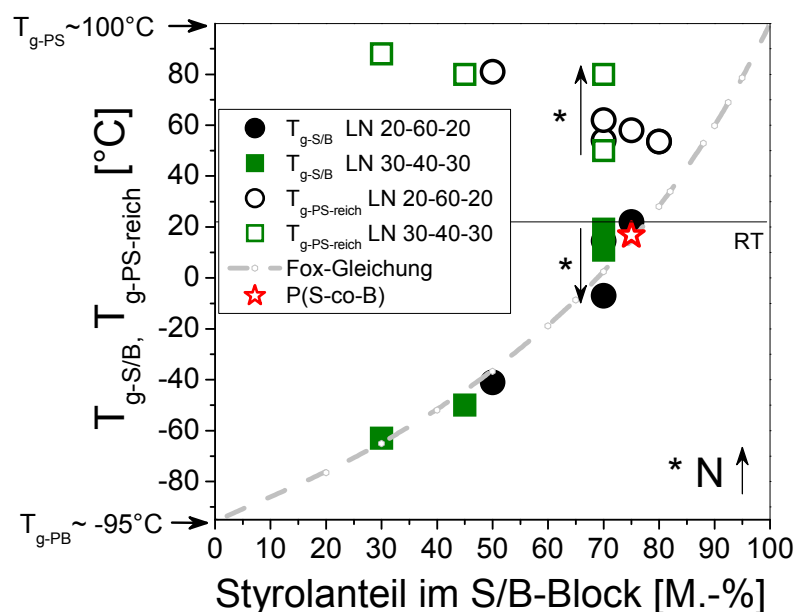
Für die phasenseparierten Triblockcopolymeren steigt  $T_{g-S/B}$  kontinuierlich mit der Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Mittelblock, während  $T_{g-PS-reich}$  abnimmt (Abbildung 20, Tabelle 4).

Unter der Annahme, dass Butadien und Styrol in vollem Umfang in der S/B-Phase miteinander gemischt sind, kann  $T_{g-S/B}$  mit der Fox-Gleichung (bzw. Gordon-Taylor-Gleichung) abgeschätzt werden. Die Fox-Gleichung wurde bereits erfolgreich zur

Beschreibung des Glasübergangs für mischbare Polymerblends und Copolymere verwendet [7, 127]:

$$\frac{1}{T_{g-PS/PB}} = \frac{w_{PS}}{T_{g-PS}} + \frac{w_{PB}}{T_{g-PB}} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Die Variablen  $w_{PS}$  sowie  $w_{PB}$  sind die Massenanteile (hier: die Monomere Styrol und Butadien) und  $T_{g-PS}$  (373 K) sowie  $T_{g-PB}$  (176 K) sind die Glasübergangstemperaturen der reinen PS- bzw. PB-Phase. Abbildung 20 zeigt, dass bei niedrigen Styrolanteilen und bei geringer Molmasse die experimentell bestimmten  $T_{g-S/B}$  (DMA, Maxima aus  $G''$ ) in erster Näherung mit denen aus der Fox-Gleichung berechneten korrelieren.



**Abbildung 20:** Auftragung der dynamischen Glasübergangstemperaturen ( $T_{g-PS-reich}$  und  $T_{g-S/B}$  bestimmt aus den Maxima  $G''$ , DMA bei  $\omega=1$  rad/s) gegen den Styrolanteil im S/B-Mittelblock der Triblockcopolymeren sowie der Vergleich mit der Fox-Gleichung (Die Pfeile kennzeichnen die Erhöhung von  $N$ .)

Bei Styrolanteilen  $\geq 70$  M.-% und hohen molaren Massen weichen die experimentellen  $T_{g-S/B}$  stärker von der Fox-Gleichung ab. Diese Abweichungen sind möglicherweise auf eine partielle Mischbarkeit der PS-Phase mit der S/B-Phase zurückzuführen. Bei hohen Styrolanteilen im S/B-Block verringert sich die Segregationsstärke ( $\chi_{eff}$ -Reduzierung). Somit ist die Verträglichkeit zwischen den Phasen höher, so dass an der Phasengrenzfläche eine partielle Mischbarkeit von Styrol- und Butadiensegmenten stattfinden kann. Diese Mischbarkeit resultiert neben der Abweichung der experimentellen  $T_{g-S/B}$  zur Fox-Gleichung in einer deutlichen Reduzierung von  $T_{g-PS-reich}$ . Die Glasübergangstemperaturen der PS-Hartphase der Triblockcopolymeren sind mindestens um 10 K geringer als die des Polystyrols 158 K mit  $T_{g-PS}=100$  °C. Mit Zunahme des Styrolanteils im S/B-Mittelblock verringert sich

sukzessive  $T_{g-PS-reich}$  für beide Blockarchitekturen. Beispielweise reduziert sich  $T_{g-PS-reich}$  von 88 °C für LN-30-40-30-1 (S/B 30/70) auf 50 °C für LN-30-40-30-3a (S/B 70/30) (siehe Abbildung 20A). Die Erhöhung von  $N$  bei konstantem S/B-Verhältnis von 70/30 (LN-30-40-30-3b) verringert die Phasemischbarkeit und resultiert in einer Verschiebung von  $T_{g-PS-reich}$  zu höheren Temperaturen ( $T_{g-PS-reich}=80^{\circ}\text{C}$ ). Die Pfeile in Abbildung 20 kennzeichnen den Anstieg von  $N$ .

Gronski und Mitarbeiter wiesen für PI-P(I-co-S)-PS-Triblockcopolymeren ebenfalls eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur der PS-Phase nach [101]. Aus der Modellierung der DMA-Daten wurde geschlussfolgert, dass die Erniedrigung von  $T_{g-PS}$  eine Folge der Erweichung der harten Phase durch die Ausbildung einer breiten Phasengrenzfläche und der damit einhergehenden Reduzierung des Hartphasenanteils ist. Bei Gronski et al. erfolgte eine Variation der Phasengrenzfläche über die Variation der P(I-co-S)-Blocklänge [101]. In den hier untersuchten PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren resultiert die Styrolerhöhung im S/B-Block in der stärkeren Phasemischbarkeit und somit in der Verbreiterung der Phasengrenzfläche. In den DMA-Untersuchungen deutet neben der Erniedrigung von  $T_{g-PS-reich}$  die starke Verbreiterung der Glasübergangsbereiche für die phasenseparierten Blockcopolymeren auf eine erhöhte Phasemischbarkeit und das Vorhandensein einer breiten Phasengrenzfläche hin.

Semenov publizierte eine Theorie mit der die Langperiode und die Breite der Grenzfläche  $a_l$  für stark segregierte, symmetrische Diblockcopolymeren mit dem Polymerisationsgrad  $N_D$  sowie mit dem Wechselwirkungsparameter  $\chi$  beschrieben werden kann [31]:

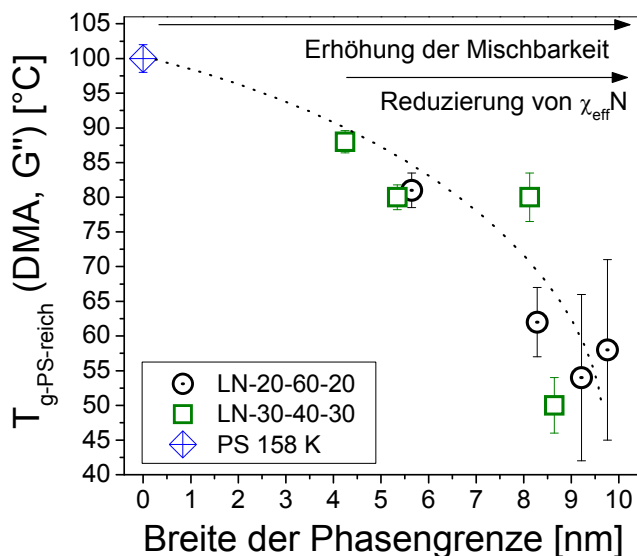
$$a_l = \left[ 2b / \sqrt{6\chi} \right] \cdot \left[ 1 + 1,34 / (\chi N_D)^{1/3} \right] + \text{Fluktuations-Korrektur} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die Gleichung enthält neben  $N_D$  und  $\chi$  die gemittelte statistische Segmentlänge  $b$  ( $b=0,6703$ ). Die Theorie von Semenov wurde verwendet, um die Phasengrenzfläche für die hier untersuchten Triblockcopolymeren abzuschätzen. Da die Gleichung für Diblockcopolymeren gilt, wurde für die Berechnung die Hälfte des Polymerisationsgrades der Triblockcopolymeren ( $N/2=N_D$ ) herangezogen. Der Wechselwirkungsparameter  $\chi$  wurde durch den berechneten  $\chi_{eff}$  ersetzt. Streng genommen hat die Gleichung nur Gültigkeit für lamellare Diblockcopolymeren im SSL, so dass die realen Breiten der Phasengrenzfläche für die Triblockcopolymeren im WSL und ISL von den berechneten abweichen können.

Die Werte für die Breite der Phasengrenzfläche liegen im Bereich von 4,2 bis 9,8 nm und sind typisch für schwach phasenseparierte Blockcopolymeren [26, 128]. Prinzipiell nimmt die Breite der Phasengrenzfläche mit steigendem Styrolanteil im S/B-Mittelblock zu. Die Auftragung von  $T_{g-PS-reich}$  gegen die Breite der Phasengrenze in Abbildung 21 offeriert einen tendenziellen Zusammenhang zwischen der Hartphasenerweichung und der abgeschätzten Phasengrenzfläche. Mit Verbreiterung der Phasengrenzfläche erniedrigt sich die Glasübergangstemperatur der Hartphase deutlich.



Die Glasübergangstemperaturen der untersuchten PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren werden somit signifikant durch die Phasenmischbarkeit und die Phasengrenze bestimmt. Eine Steuerung dieser Parameter ist über die S/B-Zusammensetzung des statistischen Copolymer-Mittelblockes ( $\chi_{eff}$ ) und die molare Masse (in Form von  $N$ ) der Blockcopolymeren möglich.



**Abbildung 21:** Einfluss der Breite der Phasengrenze auf die Erweichung der PS-reichen Hartphase in Form von  $T_{g-PS-reich}$  ( $G''$ , DMA) in den PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren

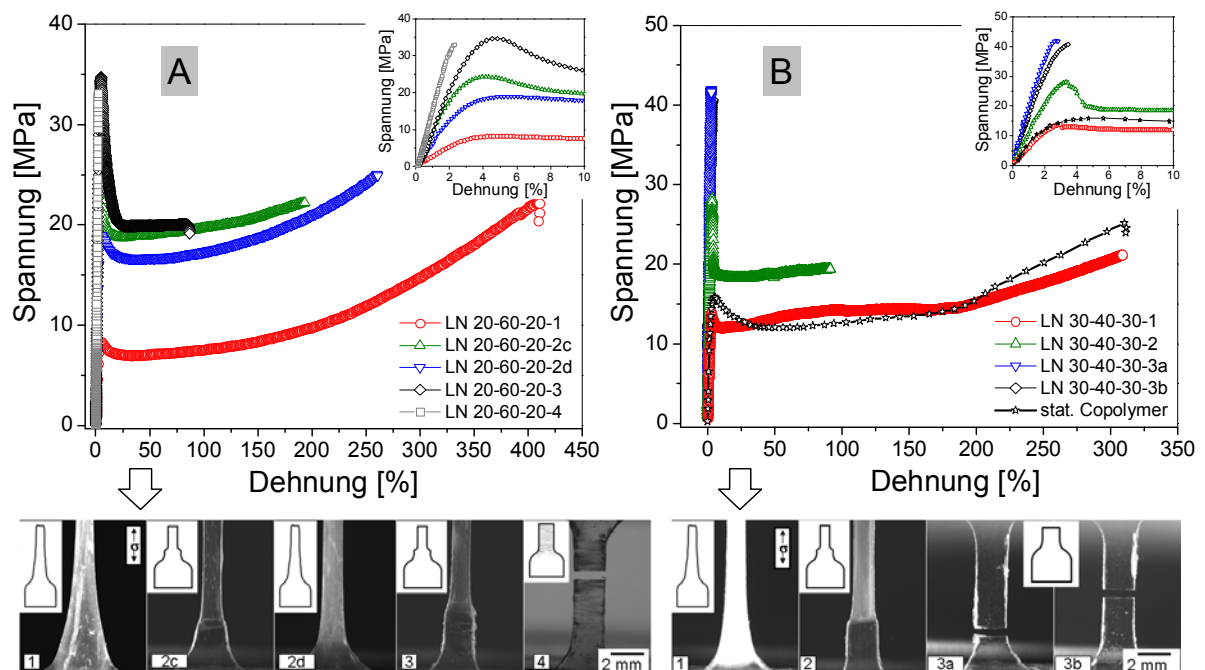
### 4.3. Mechanisches Verhalten

#### 4.3.1. Einfluss der S/B-Mittelblock-Zusammensetzung

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Blockcopolymeren in Abbildung 22 machen deutlich, dass signifikante Unterschiede im mechanischen Verhalten auftreten, obwohl die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben nicht stark variiert. Mit zunehmendem Styrolanteil im S/B-Mittelblock ändert sich das Deformationsverhalten der Triblockcopolymeren unabhängig von der Blockarchitektur von duktil zu semi-duktil bis hin zu sprödartig. Die Blockcopolymeren mit lamellarer Morphologie zeigen ein duktileres Verhalten mit signifikanter Dehnverfestigung, während die Blockcopolymeren mit schwach geordneten, wurmartigen Strukturen semi-duktil oder sprödartig versagen. Die nicht phasenseparierten Proben weisen sprödes Materialverhalten auf. Eine Ausnahme bildet das statistische Copolymer, welches auf Grund des Butadienanteils von 25 M.-% duktil ist und hohe Bruchdehnungen aufweist. Der E-Modul ist im Vergleich zu den phasenseparierten Blockcopolymeren aber geringer.

Das duktile und semi-duktilere Verhalten ist durch eine ausgeprägte Streckgrenze in den Spannungs-Dehnungs-Kurven gekennzeichnet. Auf nanoskaliger Ebene erfolgt nach Erreichen der Streckspannung das lokale Aufbrechen der PS-Domänen [80]. Dem

Spannungsabfall folgt ein Spannungsplateau, in dem eine Orientierung der PB-Polymerketten und eine teilweise Orientierung der PS-Ketten in Deformationsrichtung stattfindet [129]. Für die untersuchten Triblockcopolymeren erhöhen sich die Streckspannung sowie das Plateau mit zunehmendem Styrolanteil im S/B-Mittelblock auf Grund des Anstiegs der Glasübergangstemperatur der Weichphase durch den Einbau von Styrolsegmenten in das statistische Copolymer. Die Mobilität der PB-Kettensegmente ist durch das Vorhandensein der Styrol-Segmente eingeschränkt. Mit steigendem Styrolanteil verschiebt sich  $T_{g-S/B}$  in Richtung Raumtemperatur (siehe Abbildung 20).

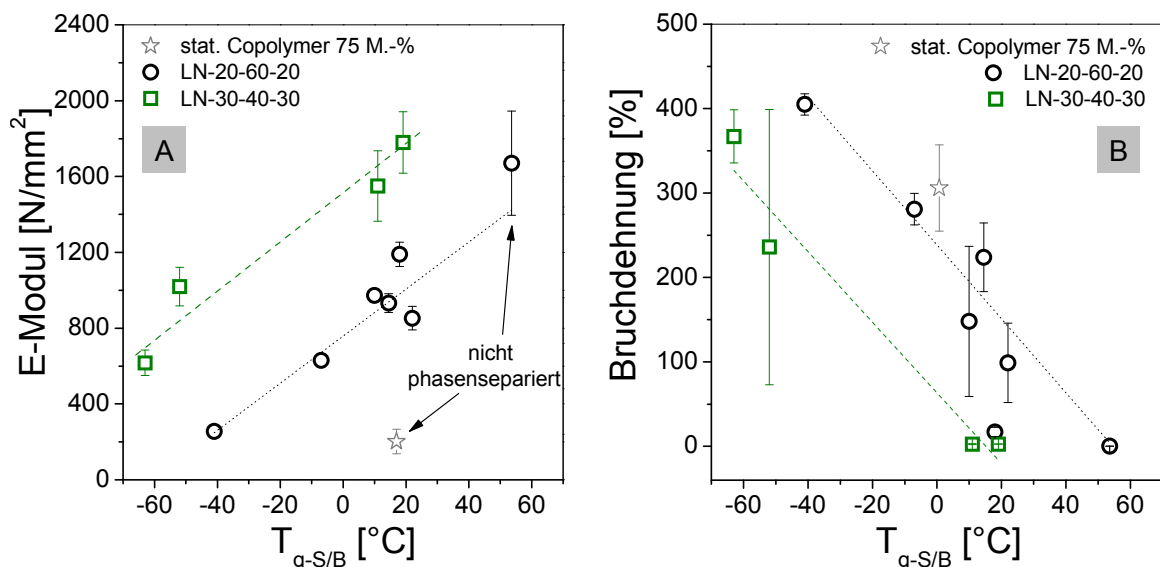


**Abbildung 22:** Spannungs-Dehnungs-Diagramme und Deformationsbilder für die PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur A) 20-60-20 und B) 30-40-30

Eine Dehnverfestigung, das heißt ein erneuter Anstieg der Spannung mit fortschreitender Dehnung, trat interessanterweise nur bei Blockcopolymeren mit lamellarer Morphologie auf (LN-20-60-20-1, LN-20-60-20-2d und LN-30-40-30-1). Im Bereich der Dehnverfestigung findet neben der starken PB-Kettenstreckung eine starke Streckung der PS-Kettensegmente und somit eine plastische Deformation der PS-Domänen statt [129]. Das bedeutet, dass auch bei hohen Styrolanteilen ein Deformationsmechanismus in lamellaren PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren existiert, der eine effektive Spannungsübertragung zwischen der Weich- und Hartphase realisiert, so dass eine lokale Orientierung der PS-Kettensegmente in der Hartphase erfolgen kann.

Die BCPe mit schwach geordneter, wurmartiger Morphologie weisen eine signifikante Streckgrenze auf, welche von einem Spannungsplateau gefolgt wird (LN-30-40-30-2, LN-20-60-20-2c, LN-20-60-20-3), oder sie versagen sprödeartig (LN-30-40-30-3a, LN-30-40-30-3b). Die Materialien mit ausgeprägter Streckgrenze, aber ohne Dehnverfestigungsbereich,

werden hier als semi-duktil bezeichnet. Bei diesen Proben findet parallel zum Spannungsabfall nach Erreichen der Streckgrenze eine lokale Einschnürung statt. Diese Einschnürung wandert durch den parallelen Teil bis der Bruch erfolgt (siehe Deformationsbilder Abbildung 22, unten). Eine Dehnungsverfestigung war nicht zu beobachten, so dass bei hohen Dehnungen keine Orientierung der PS-Kettensegmente in Deformationsrichtung stattfindet. Die Verformung wird durch das „Fließen“ der Weichphase bestimmt [129]. Die Deformationsbilder der Triblockcopolymeren mit schwach geordneten Morphologien und sprödartigem Verhalten weisen keine „Craze“-ähnlichen Strukturen auf, wie sie beim nicht phasenseparierten Triblockcopolymer LN-20-60-20 beobachtet wurden. Die Auftragung der E-Moduli gegen  $T_{g-S/B}$  (aus der DMA) in Abbildung 23A zeigt ebenso wie die Streckspannung eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur der S/B-Phase unabhängig von der Blockarchitektur. Die Triblockcopolymeren mit längeren PS-Außenblöcken (30-40-30) weisen prinzipiell bei vergleichbarer S/B-Zusammensetzung höhere E-Moduli auf als die Blockarchitektur 20-60-20. Das bedeutet, dass die Steifigkeit sowie die Festigkeit der phasenseparierten Triblockcopolymeren neben der Zusammensetzung der S/B-Phase und deren Glasübergangstemperatur von der PS-Außenblocklänge bestimmt werden.



**Abbildung 23:** Mechanisches Verhalten der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren: A) E-Modul und B) Bruchdehnung als Funktion der dynamischen Glasübergangstemperatur der S/B-Phase ( $T_{g-S/B}$ ;  $G''$  aus der DMA)

Die Abhängigkeit der Bruchdehnung von  $T_{g-S/B}$  in Abbildung 23B zeigt, dass sich mit zunehmender  $T_{g-S/B}$  und auch mit steigendem Styrolanteil die Werte der Bruchdehnung verringern. Für beide Blockarchitekturen findet ein semi-duktil zu sprö-Übergang bei einem kritischen Styrolanteil im S/B-Mittelblock statt. Für die Blockarchitektur 20-60-20 tritt selbst bei 75 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock (i.e. gesamter Polystyrolanteil: 85 M.-%) semi-duktiler Verhalten mit einer ausgeprägten Streckgrenze und Streckspannung von  $\sigma_y \approx 35$  MPa auf. Die

Bruchdehnung beträgt ca. 100 %. Eine weitere Erhöhung des Styrolanteils im Mittelblock auf 80 M.-% und die fehlende Phasenseparation bei einem Gesamtanteil an Polystyrol von 88 M.-% resultiert unter Zugbelastung in einem sprödartigen Verhalten. In der optischen Aufnahme des Bruches von LN-20-60-20-4 in Abbildung 22A-4 ist die Ausbildung von Crazes, die senkrecht zur Deformationsrichtung liegen, ersichtlich. Das Deformationsverhalten ähnelt dem des reinen Polystyrols.

Die phasenseparierten Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 30-40-30 weisen, unabhängig von der molaren Masse, Sprödbbruch bereits bei Styrolanteilen von 70 M.-% im S/B-Mittelblock auf (siehe Abbildung 23). Makroskopisch ersichtliche Craze-Strukturen wie bei LN-20-60-20-4 wurden nicht beobachtet.

Eine Variation des Polymerisationsgrades  $N$  (bzw. der molaren Masse) bei konstanter S/B-Zusammensetzung kann allerdings in einer Änderung der Glasübergangstemperaturen sowie der Phasenmischbarkeit und somit auch in einer Veränderung der Steifigkeit, Festigkeit und Bruchdehnung der Triblockcopolymeren resultieren. Der Einfluss des Polymerisationsgrades  $N$  auf das mechanische Verhalten wurde bereits in [124] für gepresste Proben diskutiert, so dass hier nur kurz auf das Verhalten für Lösungsfilme eingegangen wird. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Lösungsfilme entspricht qualitativ dem der gepressten Platten, wohingegen sich die Absolutwerte des E-Moduls, der Streckspannung und der Bruchdehnung geringfügig unterscheiden. Solche herstellungsbedingten Abweichungen der mechanischen Kennwerte wurden bereits für andere Blockcopolymermaterialien gefunden und sind auf Unterschiede in der Mikro- und Kornstruktur zurückzuführen [130, 131].

Die Erhöhung der molaren Masse bzw. des Polymerisationsgrades  $N$  bei Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 bei konstantem Styrolanteil von 70 M.-% im S/B Block resultiert in einer signifikanten Erhöhung der Bruchdehnung. Bei  $N \leq 1730$ , d.h. im Fall von LN-20-60-20-2a, ist das mechanische Verhalten unter Zugbeanspruchung sprödartig, da das Triblockcopolymer keine mikrophasenseparierte Struktur aufweist. Die Erhöhung von  $N \geq 1830$  resultiert in schwach geordneten, wurmartigen Morphologien und somit in einem semi-duktilen Verhalten (LN-20-60-20-2b,  $M_w \approx 149$  kg/mol; LN-20-60-20-2c,  $M_w \approx 187$  kg/mol) mit Bruchdehnungen mit bis zu  $\leq 220$  %. Ab einem kritischen Polymerisationsgrad  $N \geq 2650$  ( $M_w \approx 290$  kg/mol) bildet sich eine lamellare Morphologie aus, welche in einem duktilen Spannungs-Dehnungs-Verhalten mit signifikanter Dehnverfestigung und Bruchdehnungen  $> 280$  % resultiert (LN-20-60-20-2d). Ein vom  $M_w$  abhängiger spröde-zu-semi-duktil Übergang wurde auch für Triblockcopolymeren mit 75 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock festgestellt. Proben mit einer molaren Masse von  $M_w \leq 228$  kg/mol versagten spröde, während LN-20-60-20-3 mit  $M_w \approx 290$  kg/mol semi-duktilen Verhalten aufweist. Das zeigt, dass mit steigendem Styrolanteil im S/B-Block der spröde-zu-semi-duktil Übergang bei den Triblockcopolymeren zu höheren Molmassen verschoben wird. Eine

weitere Erhöhung von  $M_w$  bei Triblockcopolymeren (20-60-20) mit 80 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock könnte somit auch in semi-duktilen Verhalten resultieren, wenn im Material eine Mikrophasenseparation stattfindet.

#### 4.3.2. Einfluss des PS-Außenblockanteils

Die Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 weisen bei vergleichbarem Styrolanteil im S/B-Mittelblock höhere Bruchdehnungen, aber niedrigere Streckspannungen und E-Moduli als BCPs mit der Blockarchitektur 30-40-30 auf (siehe Abbildung 22, 23A und Tabelle 5). Das mechanische Verhalten der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren kann durch die Variation der äußeren PS-Blocklänge modifiziert werden. In vorangegangenen Arbeiten wurde mit der Erhöhung des PS-Außenblockanteils von 32 bis zu 50 M.-% bei einem S/B-Verhältnis von 50/50 im Mittelblock eine sechsfache Erhöhung der Streckspannung und ein zehnfacher Anstieg des E-Moduls festgestellt, wobei die Werte für die Bruchdehnungen bei  $\approx 380\%$  lagen [7]. In der vorliegenden Arbeit resultiert die Erhöhung des PS-Außenblockanteils von 40 M.-% für LN-20-60-20-1 auf 60 M.-% in LN-30-40-30-2 bei einem nahezu konstanten S/B-Verhältnis von 50/50 in einer vierfachen Erhöhung des Elastizitätsmoduls und der Streckspannung. Diese Ergebnisse bestätigen tendenziell die früheren Beobachtungen, dass längere PS-Außenketten den Widerstand gegenüber plastischer Deformation erhöhen, was auf eine größere Anzahl an effektiven Verschlaufungen (entanglements) zwischen den PS-Ketten zurückzuführen ist [7]. Generell wird die Bildung von Kettenverschlaufungen in den untersuchten Triblockcopolymeren stark begünstigt, da die Molmasse der PS-Außenblöcke deutlich höher als die kritische Molmasse ( $M_e$ ) zur Bildung physikalischer Verschlaufungen ist (für PS:  $M_e \approx 17500$  g/mol [132]). Die Außenblocklänge spiegelt sich ebenfalls in der Größe der PS-Domänen wieder (siehe Tabelle 4).

Während sich bei einer konstanten S/B-Mittelblock-Zusammensetzung der E-Modul und die Streckspannung deutlich erhöhen, nimmt die Bruchdehnung mit Erhöhung der PS-Außenblocklänge ab. In den Blockcopolymeren mit einem S/B-Verhältnis von nahezu 50/50 verringert sich die Bruchdehnung von  $\approx 405\%$  (LN-20-60-20-1) auf  $\approx 236\%$  (LN-30-40-30-2). Die Proben weisen allerdings noch eine hohe Duktilität bei gleichzeitig hoher Steifigkeit und Festigkeit auf. In Triblockcopolymeren mit einem S/B-Verhältnis von 70/30 reduziert sich die Bruchdehnung von  $\approx 224\%$  (LN-20-60-20-2c) auf  $\approx 2,5\%$  (LN-30-40-30-3a) bzw. bei höherer molarer Masse von  $\approx 280\%$  (LN-20-60-20-2d) auf  $\approx 2,7\%$  (LN-30-40-30-3b). Unabhängig von der Molmasse führt die Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Block auf 70 M.-% für die Blockarchitektur 30-40-30 zu einem spröden Versagen ohne signifikante plastische Deformationen. Das Deformationsverhalten dieser Triblockcopolymeren wird durch eine diskontinuierliche glasartige PS-Matrix ( $\approx 60$  M.-%) dominiert. Bei Belastung wird vorwiegend die PS-Phase deformiert, was in einem für PS typischen sprödeartigen Versagen resultiert. Ausgeprägte Craze-Strukturen, wie für das nicht phasenseparierte LN-20-60-20-4 beobachtet, waren nicht zu erkennen. Möglicherweise verhindern die weichen Inklusionen

(S/B-Phase) in der PS-Matrix die Ausbildung von makroskopischen Crazes. Das sprödartige Verhalten mit ausgeprägten Craze-Strukturen für LN-20-60-20-4 mit einem Styrolanteil von 80 M.-% im S/B-Block ist auf die vollständige Mischbarkeit der Phasen und auf das Fehlen einer mikrophasenseparierten Struktur zurückzuführen.

**Tabelle 5:** Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften: E-Modul, Streckspannung, Bruchdehnung, Widerstand gegen Rissausbreitung  $\beta w_p$  (spezifische plastische Arbeit) und Widerstand gegen Rissinitiation  $w_e$  der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren

Probenbezeichnung	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Streckspannung [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchdehnung [%]	$\beta w_p$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$w_e$ [N/mm]
LN 20-60-20-1	255 ± 13	8,3 ± 0,5	405 ± 13	5,8 ± 1,2	35,0 ± 7,7
LN 20-60-20-2a	1190 ± 64	31,7 ± 1,5	17 ± 6	0,09 ± 0,24	0,2 ± 0,1
LN 20-60-20-2b	973 ± 34	27,3 ± 0,9	148 ± 89	5,7 ± 0,7	17,0 ± 4,5
LN 20-60-20-2c	932 ± 49	26,5 ± 0,5	224 ± 41	5,4 ± 0,3	12,8 ± 2,0
LN 20-60-20-2d	630 ± 18	19,0 ± 0,4	281 ± 19	8,8 ± 0,7	9,6 ± 4,3
LN 20-60-20-3	853 ± 62	34,9 ± 0,9	98,8 ± 47,0	5,2 ± 0,4	18,5 ± 3,0
LN 20-60-20-4	1670 ± 275	-	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,09	0,1 ± 0,06
stat. Copolymer	202 ± 65	15,9 ± 1,2	306 ± 51	8,0 ± 1,0	7,0 ± 6,6
LN 30-40-30-1	617 ± 67	15,6 ± 1,9	367 ± 31	4,5 ± 0,6	10,8 ± 4,0
LN 30-40-30-2	1020 ± 102	28,6 ± 1,1	236 ± 163	4,0 ± 0,6	8,0 ± 4,0
LN 30-40-30-3a	1780 ± 162	-	2,5 ± 0,2	0,6 ± 0,2	3,2 ± 1,3
LN 30-40-30-3b	1550 ± 186	-	2,7 ± 0,6	0,1 ± 0,07	0,05 ± 0,04

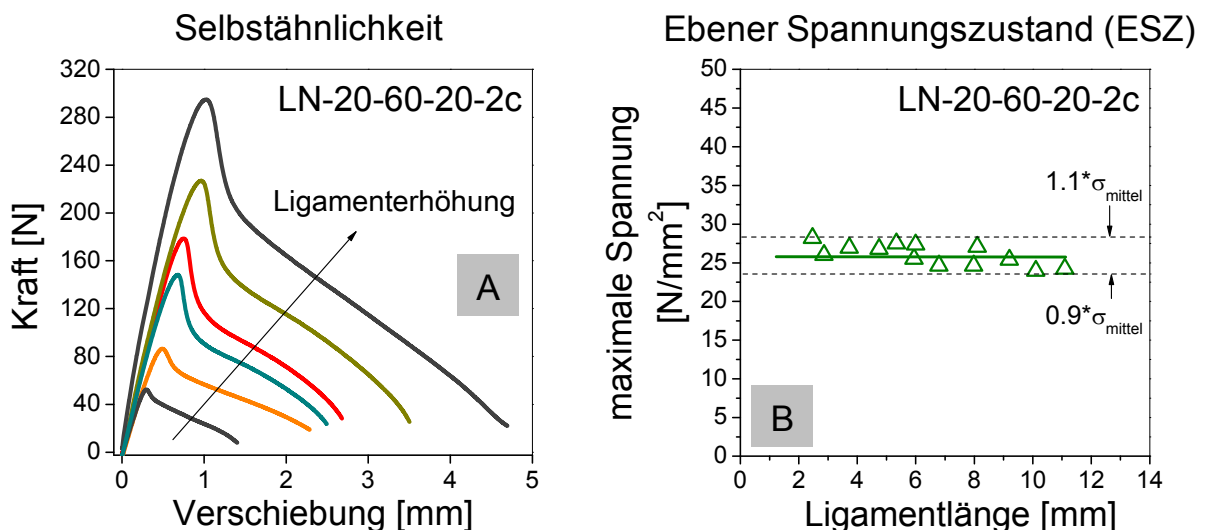
Mit dem Modell von Kerner wurden die E-Moduli für die Blockcopolymeren basierend auf den E-Moduli der Homopolymere PS und PB berechnet. Das Modell eignet sich für die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von zweiphasigen Systemen, bei denen die Minoritätsphase in einer kontinuierlichen Matrix dispergiert ist. Eine gute Adhäsion zwischen den Phasen wird vorausgesetzt [15]. Es zeigte sich, dass die berechneten E-Moduli der spröden Proben (LN-30-40-30-3a, LN-30-40-30-3b, LN-20-60-20-2a und LN-20-60-20-4) in guter Näherung mit den experimentellen Werten übereinstimmten. Details zu den Berechnungen sind in [133] zu finden. Diese Übereinstimmung macht deutlich, dass bei langen PS-Außenblöcken, hohen Styrolanteilen bzw. fehlender Phasenseparation die elastischen Eigenschaften durch die glasartige PS-Matrix bestimmt werden. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 17, Seite 44 zeigen für die spröden, phasenseparierten Triblockcopolymeren eine PS-Matrix mit S/B-Einlagerungen und bestätigen somit das durch die PS-Phase dominierende Verhalten. Die S/B-Einlagerungen in den phasenseparierten Triblockcopolymeren können möglicherweise als Stopper für makroskopische Crazes fungieren.

Während die spröden Triblockcopolymeren in guter Näherung mit einfachen Modellen, wie der Kerner-Gleichung, beschrieben werden konnten, trifft dies auf die duktilen und semi-duktilen Triblockcopolymeren mit Gesamtstyrolanteilen <86 M.-% nicht zu. Die komplexen Morphologien sowie das Phasenverhalten finden keine Berücksichtigung in den Modellen, so dass eine Vorhersage der Eigenschaften nicht zufriedenstellend getroffen werden kann.

#### 4.4. Bruchverhalten

##### 4.4.1. Konzept der wahren Brucharbeit

In vorausgegangenen Arbeiten [8, 116] stellte man fest, dass die nanoskaligen Strukturen der Blockcopolymeren signifikant die Rissinitiierung und das Rissausbreitungsverhalten beeinflussen, so dass auch in dieser Arbeit speziell die bruchmechanischen Eigenschaften untersucht werden. Das Bruchverhalten wurde an doppelseitig gekerbten Prüfkörpern mit dem Konzept der wahren Brucharbeit (Essential-Work-of-Fracture, EWF) charakterisiert. Die Anwendbarkeit des Konzeptes für Blockcopolymeren und deren Blends wurde bereits mehrfach in der Literatur [8, 116, 134] dargestellt. Die Gültigkeitsbedingungen des EWF-Konzeptes sind beispielhaft für LN-20-60-20-2c in Abbildung 24 und 25 dargestellt und des Weiteren in [8, 125] zu finden. In Anlehnung an Williams und Rink [118] wurden die Selbstähnlichkeit der Kraft-Verformungs-Diagramme und das Vorliegen des ebenen Spannungszustandes überprüft (siehe Abbildung 24).



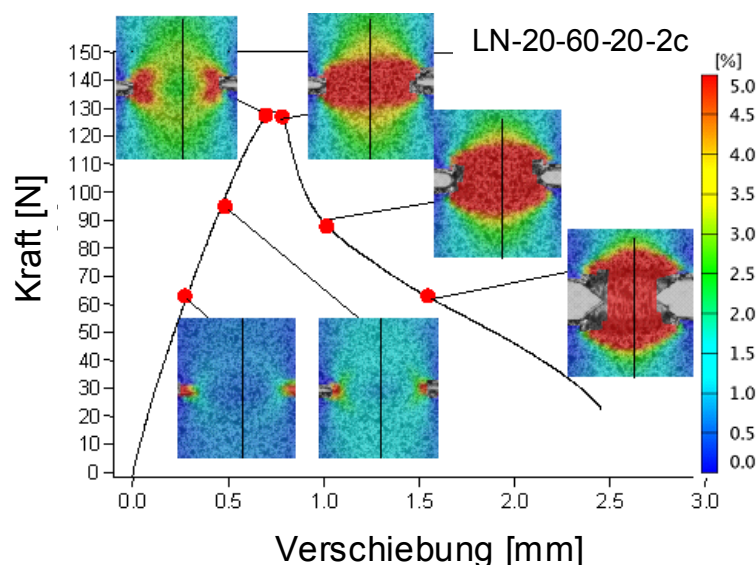
**Abbildung 24:** Darstellung der Gültigkeitsbedingungen des EWF-Konzeptes für LN-20-60-20-2c: A) Kraft-Verformungs-Kurven zur Überprüfung der Selbstähnlichkeit, B) Auftragung der Fließspannung  $\sigma$  gegen die Ligamentlänge

Die Überprüfung des plastischen Kollapses vor der Rissinitiierung erfolgte visuell und mit der Dehnungsfeldanalyse an ausgewählten Proben. Mit Aufbringung der Last treten hohe



Dehnungen lokal vor den Risspitzen auf (siehe Abbildung 25). Parallel dazu findet eine Rissöffnung statt. Die Dehnung vor den Kerben wächst mit ansteigender Kraft und eine Vereinigung der Dehnungsfelder erfolgt nach dem Erreichen der Maximalkraft, was der vollständigen Plastifizierung des Ligamentbereichs entspricht. Mit weiterer Deformation startet die Rissausbreitung. Der Riss läuft stabil ins Material und gleichzeitig erhöht sich die Dehnung im Bereich zwischen den Kerben.

Die Proben, welche bereits im Zugversuch duktiles und semi-duktilen Verhalten aufweisen, erfüllen die Gültigkeitsbedingungen des EWF-Konzeptes, so dass einer Aufspaltung der Gesamtenergie in die zwei Anteile nach Gleichung 3.6. (S. 36) nichts entgegen stand. Das Konzept hat keine Gültigkeit für die spröden Materialien, da die Gültigkeitsbedingungen nicht erfüllt waren. Hier sind andere bruchmechanische Konzepte anzuwenden, die aber nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit waren, da für die Materialentwicklung vorwiegend die zähen Materialien von Interesse sind. Für den qualitativen Vergleich mit den zähen Materialien sind die ermittelten Werte (nahezu Null) für die spröden Materialien mit in den Graphen aufgetragen.

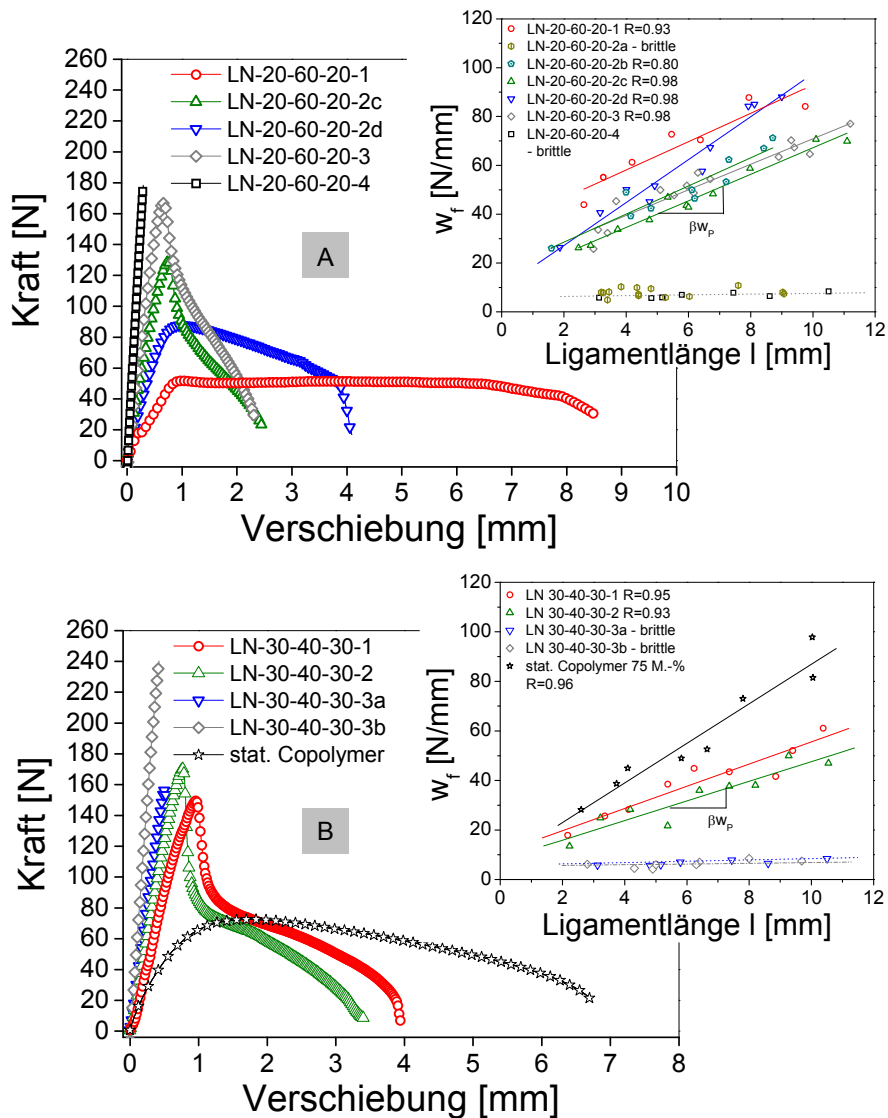


**Abbildung 25:** Kraft-Verschiebungs-Kurve mit Dehnungsfeld zur Überprüfung des plastischen Kollaps vor der Rissausbreitung

Die Kraft-Verlängerungs-Kurven für beide Blockarchitekturen in Abbildung 26A und B deuten auf eine Veränderung des Bruchverhaltens mit Erhöhung des Styrolanteils im statistischen Copolymer-Mittelblock hin. Triblockcopolymeren mit der Blockarchitektur 30-40-30 und 70 M.-% Styrol im S/B-Block (LN-30-40-30-3a, LN-30-40-30-3b) versagen ohne nennenswerte plastische Deformation vor der Risspitze sprödeartig, während für die Blockarchitektur 20-60-20 das sprödeartige Versagen erst ab einem Styrolanteil im S/B-Block von 80 M.-% (LN-20-60-20-4) auftritt. Das spröde Versagen der Probe mit Blockarchitektur 20-60-20 und 80 M.-% Styrol im S/B-Block ist auf die fehlende Phasenseparation ( $\chi_{eff}N \approx 17 < (\chi_{eff}N)_{crit}$ ) zurück-



zuführen und trat auch für das nicht phasenseparierte Triblockcopolymer mit geringem Polymerisationsgrad  $N$  (bzw. geringem  $M_w$ ) bei einem Styrolanteil von 70 M.-% Styrol im S/B-Block (LN-20-60-20-2a,  $\chi_{eff}N \approx 17 < (\chi_{eff}N)_{crit}$ ) auf. Liegt keine Phasentrennung in den Blockcopolymeren vor, so verhalten sich die Triblockcopolymeren mit hohem Styrolanteil ähnlich wie reines Polystyrol und versagen ohne nennenswerte plastische Deformationen sprödeartig.

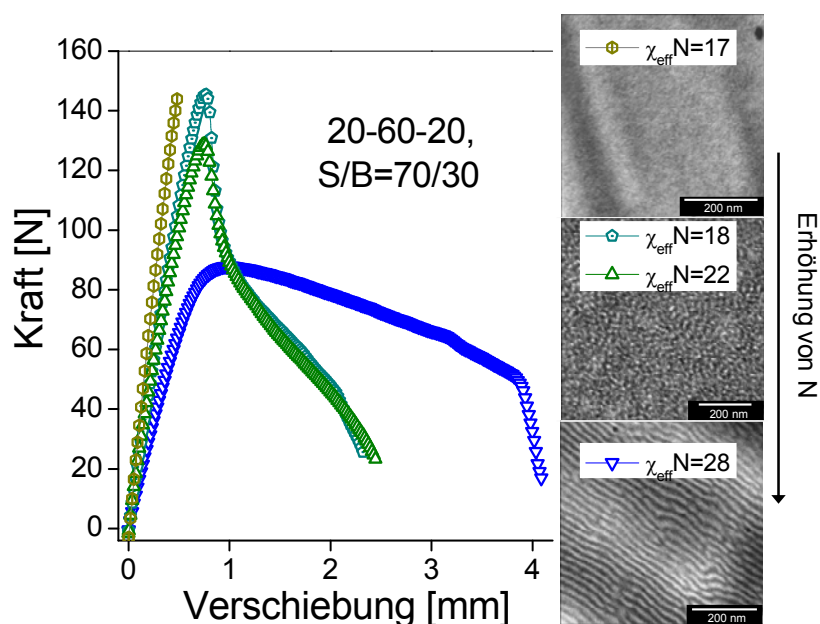


**Abbildung 26:** Bruchverhalten der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren: Kraft-Verschiebungskurven für die Blockarchitekturen A) 20-60-20 und B) 30-40-30 sowie für das statistische Copolymer mit einem Ligament von  $\approx 6$  mm; In den eingefügten Diagrammen ist die Auftragung der spezifischen Brucharbeit  $w_f$  gegen die Ligamentlänge dargestellt.

Das Verformungsverhalten der untersuchten Triblockcopolymeren mit schwach geordneten, wurmartigen Morphologien, welche im Zugversuch semi-duktilen Verhalten aufweisen, ist durch ein ausgeprägtes Kraftmaximum charakterisiert. Nach vollständiger Plastifizierung des Ligaments fällt die Kraft stark und im weiteren Verlauf kontinuierlich ab. Es findet eine stabile

Rissausbreitung statt. Bei lamellaren Triblockcopolymeren mit duktilem Verhalten steigt die Kraft kontinuierlich bis zur vollständigen Plastifizierung und nimmt nach Erreichen der Maximalkraft kontinuierlich ab. Die Verformungen bis zum Bruch sind deutlich höher als bei den Triblockcopolymeren mit wurmartigen Morphologien. Prinzipiell steigt mit Zunahme des Styrolanteils das Kraftmaximum und die maximale Verschiebung verringert sich, was auf eine Reduzierung der plastischen Deformation im Ligamentbereich hindeutet.

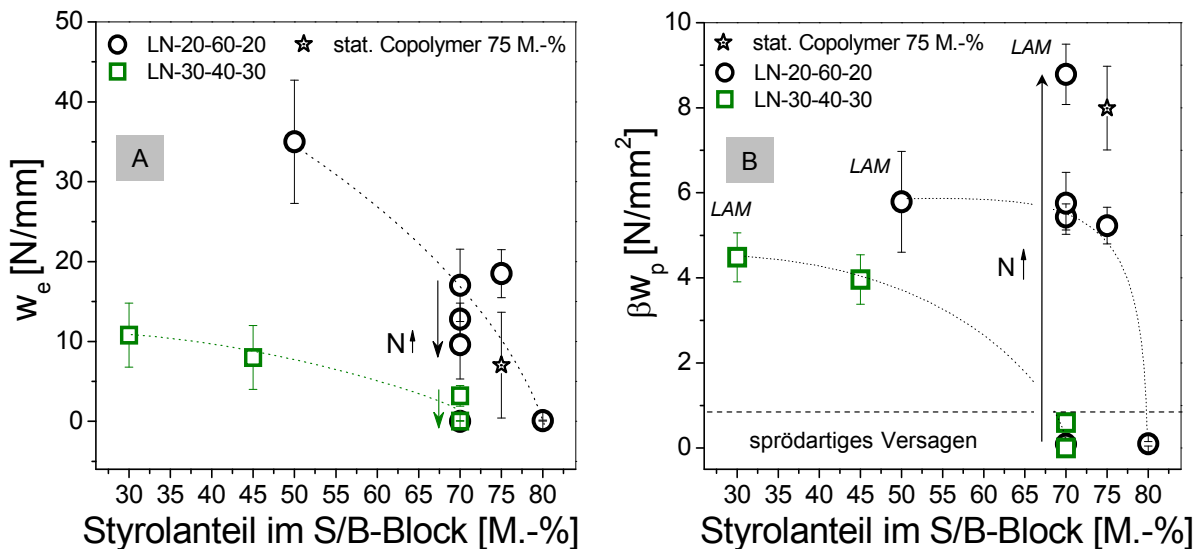
Die Abhängigkeit des Bruchverhaltens von der Stärke der Phasenseparation  $\chi_{\text{eff}}N$  ist in Abbildung 27 für eine Probenserie mit konstantem Styrolanteil im S/B-Mittelblock (70 M.-%) dargestellt. Ist die Segregationsstärke  $\chi_{\text{eff}}N$  geringer als der kritische Wert für Phasenseparation ( $\chi_{\text{eff}}N \approx 17 < (\chi_{\text{eff}}N)_{\text{crit}}$ ,  $N \leq 1730$ ) bildet sich eine homogene Struktur aus und die Proben versagen sprödeartig. Mit Erhöhung von  $\chi_{\text{eff}}N$  über den kritischen Wert für Phasenseparation ( $\chi_{\text{eff}}N \geq 18 \geq (\chi_{\text{eff}}N)_{\text{crit}}$ ,  $N \geq 1730$ ) findet eine Phasentrennung in eine schwach geordnete, wurmartige Morphologie statt. Das Bruchverhalten ist geprägt durch eine hohe Maximalkraft nach der die Kraft relativ stark abfällt. Die Rissausbreitung ist aber stabil (LN-20-60-20-2b, LN-20-60-20-2c). Die Ausbildung einer lamellaren Morphologie bei  $\chi_{\text{eff}}N \approx 28$  ( $N > 2600$ ) resultiert in einer Kraft-Verschiebungs-Kurve mit geringer Maximalkraft aber hoher Verformung, charakteristisch für eine homogene plastische Deformation vor der Risspitze.



**Abbildung 27:** Einfluss der Segregationsstärke  $\chi_{\text{eff}}N$  bzw. des Polymerisationsgrades  $N$  auf die Kraft-Verschiebungs-Kurven für Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 mit 70 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock (Ligament  $\approx 6$  mm)

Der Widerstand gegen stabile Rissinitiierung ( $w_e$ , ermittelt aus den Diagrammen in Abbildung 26) reduziert sich für beide Blockarchitekturen mit Zunahme des Styrolanteils im S/B-Mittelblock in Abbildung 27A. Besonders bei geringen Styrolanteilen ist  $w_e$  deutlich geringer für Triblockcopolymeren mit einem PS-Außenblockanteil von 60 M.-% (30-40-30) als für

Triblockcopolymeren mit einem PS-Außenblockanteil von 40 M.-% (20-60-20). Der Einfluss der PS-Außenblocklänge auf den Rissinitiierungprozess für lamellare Triblockcopolymeren wurde bereits in [8] diskutiert. Bei gleicher S/B-Blockzusammensetzung (50/50) resultierte die Erhöhung des Außenblockanteils von 40 auf 50 M.-% in einer Reduzierung von  $w_e$  um ca. 45 % [8].



**Abbildung 28:** Bruchverhalten der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren: Auftragung A) des Widerstands gegen Rissinitiierung  $w_e$  und B) des Widerstands gegen Rissausbreitung  $\beta w_p$  gegen den Styrolanteil im S/B-Mittelblock (Die Erhöhung des Polymerisationsgrades  $N$  ist in den Diagrammen mit einem Pfeil gekennzeichnet.)

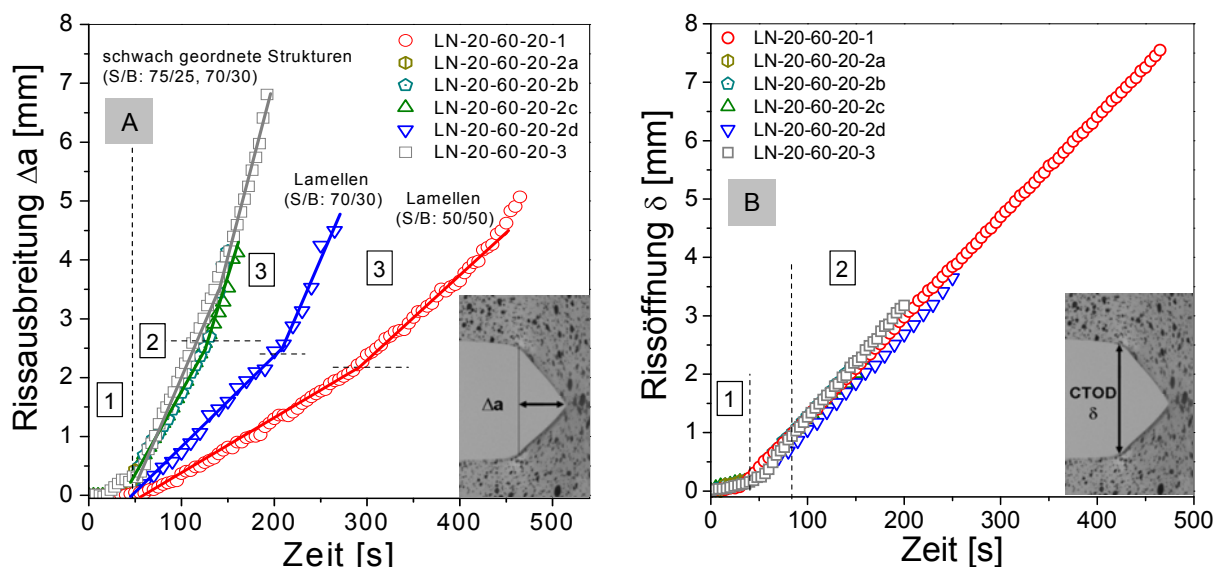
Der Widerstand gegen Rissausbreitung  $\beta w_p$  ist in Abbildung 28B gegen den Styrolanteil im S/B-Mittelblock aufgetragen. Mit steigendem Styrolanteil nimmt  $\beta w_p$  leicht ab und fällt drastisch auf null bei 70 M.-% für die Blockarchitektur 30-40-30 sowie bei 80 M.-% für die Blockarchitektur 20-60-20 bei vergleichbarer Molmasse, da die Materialien spröde ohne signifikante plastische Deformationen versagen. Der Einfluss der Erhöhung des Polymerisationsgrades  $N$  bzw. der Segregationsstärke  $\chi_{eff}N$  bei einem konstanten S/B-Verhältnis (70/30) wurde bereits für die Kraft-Verschiebungs-Diagramme diskutiert (Abbildung 27, Seite 57) und äußert sich ebenfalls in einem drastischen Anstieg von  $\beta w_p$ . Der Anstieg des Polymerisationsgrades  $N$  bei gleicher S/B-Zusammensetzung ist in den Graphen vermerkt. Generell ist  $\beta w_p$  höher für phasenseparierte Triblockcopolymeren mit einer Blockarchitektur 20-60-20 als für 30-40-30. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Staudinger und Mitarbeitern [8], die mit Erhöhung der PS-Außenblocklänge von 32 M.-% (16-68-16) zu 50 M.-% (25-50-25) bei einem konstanten S/B-Verhältnis (50/50) im Mittelblock einen deutlichen Anstieg von  $\beta w_p$  nachgewiesen haben. Allerdings ist eine weitere Erhöhung des PS-Außenblockanteils mit einem Anstieg des gesamten PS-Anteils im Blockcopolymer verbunden und kann eine Versprödung des Materials zur Folge haben, da

die Majoritätsphase durch PS gebildet wird. Eine optimale Einstellung der Bruchzähigkeit ist somit nicht nur über das S/B-Verhältnis und die Molmasse sondern auch über die PS-Außenblocklänge möglich.

Das lamellare Triblockcopolymer mit Blockarchitektur 20-60-20, mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block und hohem Polymerisationsgrad (LN-20-60-20-2d,  $N \approx 2650$ ) weist einen um 65 % höheren  $\beta w_p$ -Wert als die anderen untersuchten Triblockcopolymeren auf. Das bedeutet, dass die lamellare Struktur mit geringem Steifigkeitskontrast zwischen den Phasen und breiter Phasengrenzfläche sich günstig auf die Bruchzähigkeit auswirkt. Der direkte Einfluss der Phasengrenzfläche, welche enorm das mechanische Verhalten [26] beeinflussen kann, auf die Eigenschaften konnte in dieser Arbeit nicht herausgearbeitet werden. Experimente mit Neutronenstreuung (SANS) und der Festkörper-NMR sind notwendig.

#### 4.4.2. Rissausbreitungskinetik und Bruchmechanismen

Um Aussagen zur Kinetik der Rissausbreitung zu treffen, wurden parallel zum EWF-Versuch die Deformationszustände mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Rissausbreitung  $\Delta a$  sowie die Rissöffnung  $\delta$  konnten an den Kamerabildern, wie in den Abbildungen 29A und B veranschaulicht, ausgemessen werden. Die Rissausbreitung ( $\Delta a$ ) und Rissöffnung ( $\delta$ ) als Funktion der Zeit ist beispielhaft für Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 in Abbildung 29 dargestellt.



**Abbildung 29:** Risskinetische Untersuchungen an PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20: A) Rissausbreitung  $\Delta a$  und B) Rissöffnung (CTOD,  $\delta$ ) als Funktion der Zeit; Die Schemata zeigen die Bestimmung von  $\Delta a$  und CTOD.

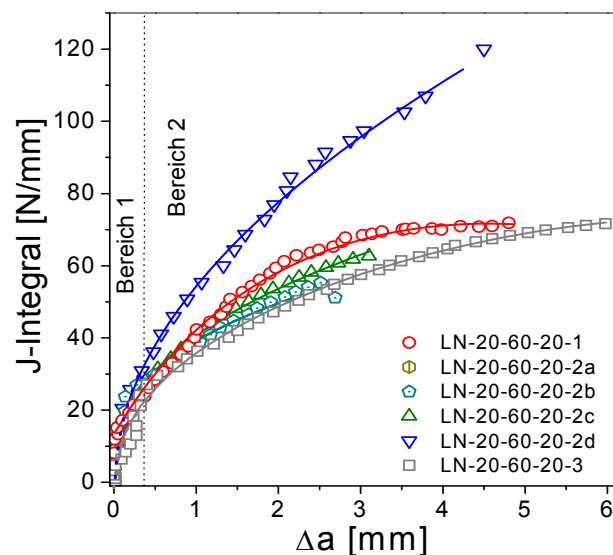
Das Rissausbreitungsverhalten der phasenseparierten Triblockcopolymeren kann in drei Bereiche eingeteilt werden:

- Bereich 1 mit geringer Rissausbreitung wird von der Rissöffnung  $\delta$  dominiert;
- Bereich 2 mit mittlerer Rissausbreitungsgeschwindigkeit und starker Rissöffnung und
- Bereich 3 mit erhöhter Rissausbreitungsgeschwindigkeit.

Das nicht phasenseparierte Triblockcopolymer versagt bereits im Bereich 1 sprödeartig. Für die phasenseparierten BCPe ist  $\Delta a$  im Anfangsbereich 1 nahezu Null und der eingebrachte Riss beginnt sich langsam zu öffnen. Die Risspitze stumpft ab. Ab 30-50 s findet für die phasenseparierten Blockcopolymer die Rissinitiierung statt, was an einer Erhöhung von  $\Delta a$  und  $\delta$  in den Diagrammen (Übergang von Bereich 1 in Bereich 2) ersichtlich ist. Die Rissausbreitung bzw. die Rissausbreitungsgeschwindigkeit für Triblockcopolymer mit lamellarer Morphologie ist im Bereich 2 deutlich geringer als für die Proben mit schwach geordneten, wurmartigen Morphologien. Das lamellare Blockcopolymer LN-20-60-20-1 weist die geringste Rissausbreitungsgeschwindigkeit auf, da der Styrolanteil im S/B-Mittelblock nur 50 M.-% beträgt. Für das lamellare Triblockcopolymer mit 70 M.-% ist die Rissausbreitungsgeschwindigkeit höher als für LN-20-60-20-1, aber bedeutend geringer als für die BCPe mit wurmartiger Morphologie. Ab einer kritischen Zeit nimmt die Rissausbreitungsgeschwindigkeit für die phasenseparierten Blockcopolymer erneut zu. Der Übergang von mittlerer zu schneller Rissausbreitung (Übergang Bereich 2 zu 3 in Abbildung 29A) beginnt für Blockcopolymer mit schwach geordneter Morphologie ab ca. 120 s und für die Blockcopolymer mit lamellarer Morphologie ab ca. 210 s bzw. 290 s. Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit im Bereich 2 und 3 ist in den lamellaren Blockcopolymer generell geringer und die Umwandlung zu einer höheren Rissausbreitungsgeschwindigkeit zeitlich verzögert. Zudem ist die Rissöffnung  $\delta$  (Abbildung 29B) für die lamellaren Triblockcopolymer am höchsten. Der zeitliche Verlauf der Rissöffnung ist aber prinzipiell für die untersuchten Triblockcopolymer vergleichbar.

Die Risswiderstandskurven *J-Integral* vs.  $\Delta a$  für die Triblockcopolymer mit Blockarchitektur 20-60-20 in Abbildung 30, welche mittels Einprobenmethode erstellt wurden, zeigen einen Übergang von geringer zu schneller Rissausbreitung (Bereich 1  $\rightarrow$  Bereich 2). Die Proben mit schwach geordneter, wurmartiger Morphologie und das lamellare Triblockcopolymer mit geringem Styrolanteil im S/B-Block (50 M.-%) zeigen ähnliche Risswiderstandskurven mit vergleichbaren *J*-Werten, während das lamellare Triblockcopolymer mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block die höchsten *J*-Werte im Bereich 2 aufweist. Der Anstieg  $dJ/d\Delta a$  als Maß für den Widerstand gegen stabile Rissausbreitung liegt für die Proben mit wurmartiger Morphologie und das lamellare Triblockcopolymer mit 50 M.-% Styrol im S/B-Block für  $\Delta a > 1,5$  mm im Bereich von 7-10 N/mm<sup>2</sup>. Das lamellare Triblockcopolymer zeigt hingegen einen deutlich höheren Wert von  $17,3 \pm 0,84$  N/mm<sup>2</sup>, was tendenziell die  $\beta W_p$ -Werte der EWF-Mehrprobenmethode (siehe Abbildung 28B, Seite 58) bestätigt. Das Triblockcopolymer LN-20-60-20-2d mit der lamellaren Morphologie und gleichzeitig hohen Styrolanteilen im S/B-Block (70/30) weist somit in den EWF-Untersuchungen und Risswiderstandskurven (*J*- $\Delta a$ ) im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben den höchsten Widerstand gegen

Rissausbreitung auf. Das verdeutlicht, dass durch die lamellare Struktur neben der Reduzierung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit auch die meiste Energie während des Bruchprozesses dissipiert werden kann. Dies kann auf einen hohen Anteil an Energiedissipation durch plastische Verformung zurückgeführt werden. Somit ist die Kombination zwischen lamellarer Morphologie und hohen Styrolanteilen im statistischen Copolymer-Block optimal, um hohe Bruchzähigkeiten zu erzielen. Das statistische Copolymer mit einem Gesamtstyrolanteil von 75 M.-% weist ebenfalls einen vergleichbar hohen  $\beta W_p$ -Wert auf. Der E-Modul sowie die Festigkeit sind aber bedeutend geringer im Vergleich zum Triblockcopolymer LN-20-60-20-2d mit lamellarer Morphologie. Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer mikrophasenseparierten Struktur, wenn hohe Steifigkeiten und Festigkeiten erzielt werden sollen.



**Abbildung 30:** Risswiderstandskurven:  $J$ -Integral vs.  $\Delta a$  für die PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20

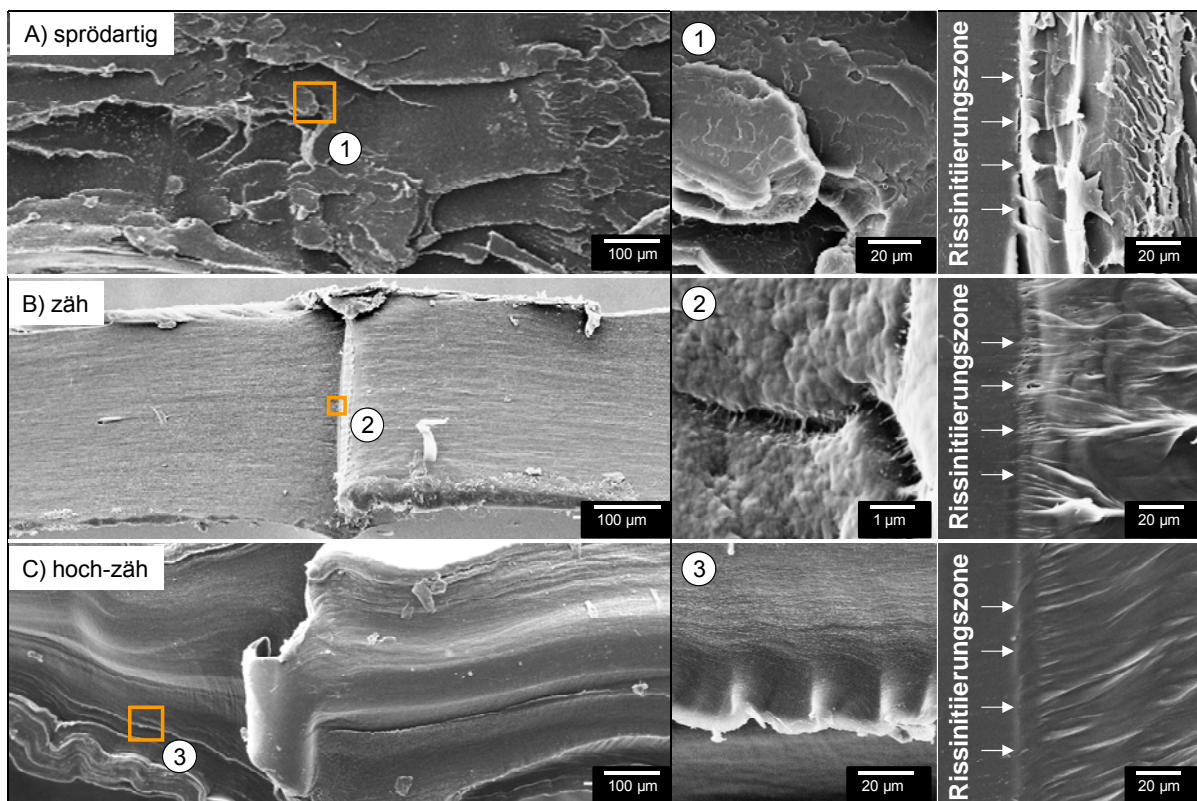
In früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe wurde festgestellt, dass  $\beta W_p$  und die R-Kurven sehr sensibel auf eine Veränderung der Morphologie [8, 135] reagieren. Blockcopolymeren mit Lamellen-Morphologie zeigten immer höhere  $\beta W_p$ -Werte als Blockcopolymeren mit zylindrischen, diskontinuierlichen oder ungeordneten Strukturen. Die vorliegende Arbeit bestätigt diese Beobachtungen und erweitert die Aussagen für Triblockcopolymeren mit hohen Styrolanteilen im statistischen Copolymer-Mittelblock.

Um die Bruchmechanismen im Detail zu verstehen, wurden die Bruchflächen mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Mit Erhöhung des Styrolanteils im statistischen Copolymer-Mittelblock wurde eine Veränderung der Bruchmechanismen festgestellt. In Abbildung 31 sind beispielhaft die Bruchflächen für spröde, semi-duktilen und duktilen Proben dargestellt. Der spröde Bruch ist gekennzeichnet durch eine raue, kantige Bruchfläche mit einzelnen Fibrillen, die auf lokal-begrenzte, duktile Deformationen hindeuten. Speziell in der Rissinitiierungszone (Abbildung 31A, rechts) deuten geringe Anteile an stark



verstrecktem Material auf eine lokale plastische Deformation und stabile Rissausbreitung im frühen Risswachstumsstadium hin.

Die Bruchflächen der Triblockcopolymeren mit schwach geordneten, wurmartigen Morphologien und zähem Verhalten weisen relative flache Bruchflächen mit stark verstrecktem Polymermaterial auf, was ein Indiz für plastische Verformungen und Scherfließen ist (Abbildung 31B). Die länglichen Hohlräume, überbrückt mit gestreckten Polymerfibrillen, in der Rissinitiierungszone und der finalen Bruchprozesszone deuten auf eine Lochbildung und Craze-Mechanismus in Bereichen mit hohen Spannungsspitzen (hydrostatischer Spannungszustand) hin [125].



**Abbildung 31:** Bruchmechanismen der PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren: REM-Untersuchungen an den Bruchflächen von A) spröden (LN-30-40-30-3a), B) zähen (LN-20-60-20-2c) und C) hoch-zähen Triblockcopolymeren (LN-20-60-20-2d); Neben einem Übersichtsbild (links) sind spezielle Details der Bruchfläche und die Rissinitiierungszone (rechts) dargestellt.

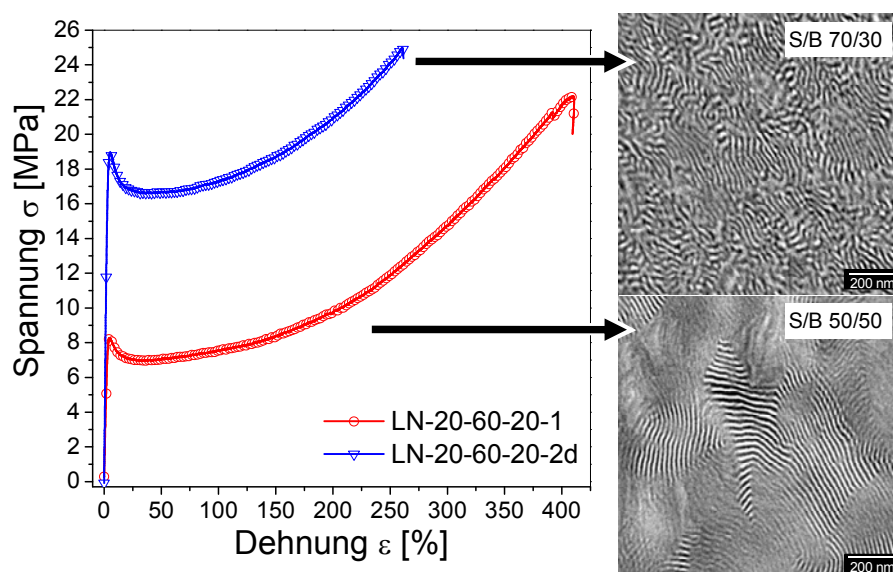
Der Rissinitiierungsprozess der hoch-zähen Blockcopolymeren mit lamellarer Morphologie ist durch ein kontinuierliches Ziehen des Polymermaterials gekennzeichnet und in Abbildung 31C an den stark orientierten Strukturen ersichtlich. Im Material treten hohe plastische Deformationen auf, die zur Reduktion der Rissausbreitungsgeschwindigkeit und Erhöhung der Bruchzähigkeit führen können. Die plastischen Deformationen in den hoch-zähen Materialien sind an den stark verformten Strukturen und Scherlippen auf den Bruchflächen

im REM-Übersichtsbild (Abbildung 31C) ersichtlich. Die Scherlippen und die plastisch deformierten Strukturen weisen auf einen Schermechanismus hin, welcher typisch für hochzähe Polymere ist [136].

#### 4.5. Deformationsverhalten von lamellaren Strukturen

In diesem Kapitel soll geklärt werden, welchen Einfluss der statistische Copolymer-Mittelblock auf das Deformationsverhalten von isotropen, lamellaren Triblockcopolymeren hat. Castaneda und Mitarbeiter zeigten mit einem Modell unter Berücksichtigung der Mikrostruktur, dass die Deformationsmechanismen und das mechanische Verhalten von Blockcopolymeren neben der Morphologie im wesentlichen vom Steifigkeitskontrast sowie der Poisson'schen-Konstante der Weichphase bestimmt werden [137]. Der Steifigkeitskontrast zwischen der Weich- und Hartphase kann in den PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren über die S/B-Zusammensetzung gezielt variiert werden, was bereits an der Verschiebung der Glasübergangstemperaturen in Kapitel 4.2 deutlich wurde. Zur Aufklärung der Deformationsmechanismen wurden zwei lamellare Blockcopolymeren mit unterschiedlichem S/B-Verhältnis im Mittelblock (LN-20-60-20-1: 50/50; LN-20-60-20-2d: 70/30) während der uniaxialen Verstreckung mit Synchrotron-SAXS untersucht.

Der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zugversuche beider BCPe in Abbildung 32 ist grundsätzlich vergleichbar. Die  $\sigma$ - $\epsilon$ -Kurve für LN-20-60-20-2d ist jedoch zu höheren Spannungswerten verschoben und die Bruchdehnung ist geringer. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass sich mit Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Mittelblock (50 M.-%  $\rightarrow$  70 M.-%) die Korngröße und Fernordnung der lamellaren Morphologie verringert.

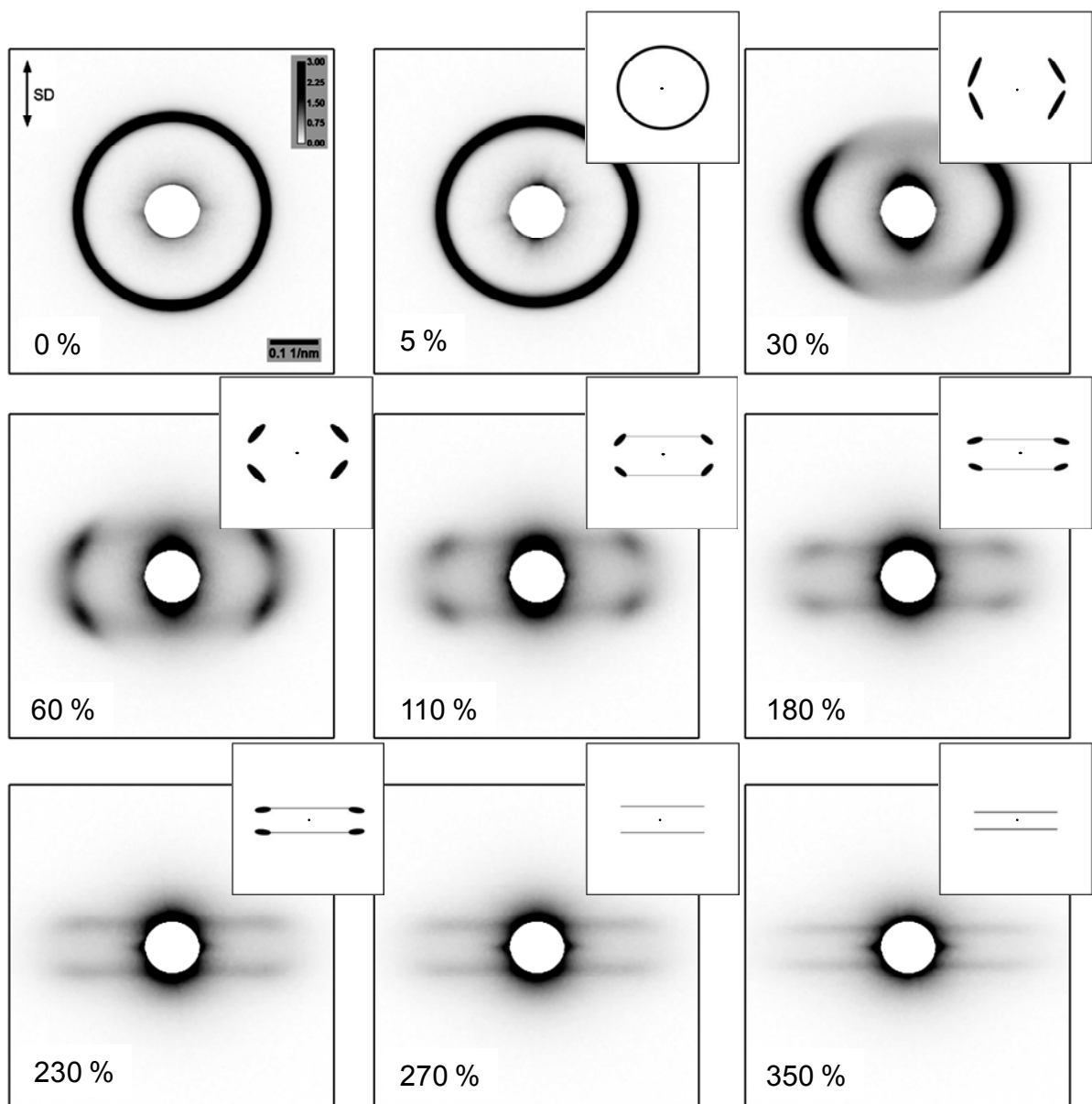


**Abbildung 32:** Spannungs-Dehnungs-Kurven und Ausgangsmorphologie (TEM) der mit 2D-SAXS untersuchten Triblockcopolymeren mit 70 M.-% und 50 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock



Die 2D-Streubilder der SAXS-Untersuchungen für unterschiedliche Dehnungen sind für LN-20-60-20-1 in Abbildung 33 und für LN-20-60-20-2d in Abbildung 36 dargestellt. Die eingefügten Schemata zeigen im Wesentlichen die Entwicklung der Streumuster mit fortschreitender Deformation. Die Verstreckrichtung ist mit SD gekennzeichnet.

Das 2D-SAXS-Bild der unverstreckten Probe LN-20-60-20-1 in Abbildung 33 weist drei kreisförmige Ringe ( $q_0:2q_0:3q_0$ ; im Bild nur  $q_0$  gezeigt) auf, die charakteristisch für eine isotrope lamellare Struktur sind. Es existieren Kornbereiche mit Lamellenstapeln in allen Raumrichtungen (siehe Abbildung 8, S. 18). Beim Aufbringen einer makroskopischen Dehnung reagieren die Kornbereiche gemeinsam auf die äußere Spannung.



**Abbildung 33:** 2D-SAXS-Streubilder und Schemata bei verschiedenen makroskopischen Dehnungen für das Triblockcopolymer mit 50 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock (LN-20-60-20-1, SD=Streckrichtung)

Bei einer Dehnung von 5 % sind die einst kreisförmigen Reflexe im 2D-Streubild zu elliptischen Streureflexen entartet. Der Domänenabstand der Lamellen, die senkrecht zur Deformationsrichtung orientiert sind, hat sich von  $d_0=31,7$  nm auf  $d_{0(5\%)}=32,9$  nm erhöht, während sich der Domänenabstand von Lamellen in Deformationsrichtung geringfügig um 0,3 nm reduziert hat. Die Änderung der Domänenabstände bei geringen Dehnungen ist auf die Umlagerungen bzw. Streckung der PB-Kettensegmente in Deformationsrichtung sowie auf eine geringfügige, lokale Umlagerung von PS-Kettensegmenten zurückzuführen [129].

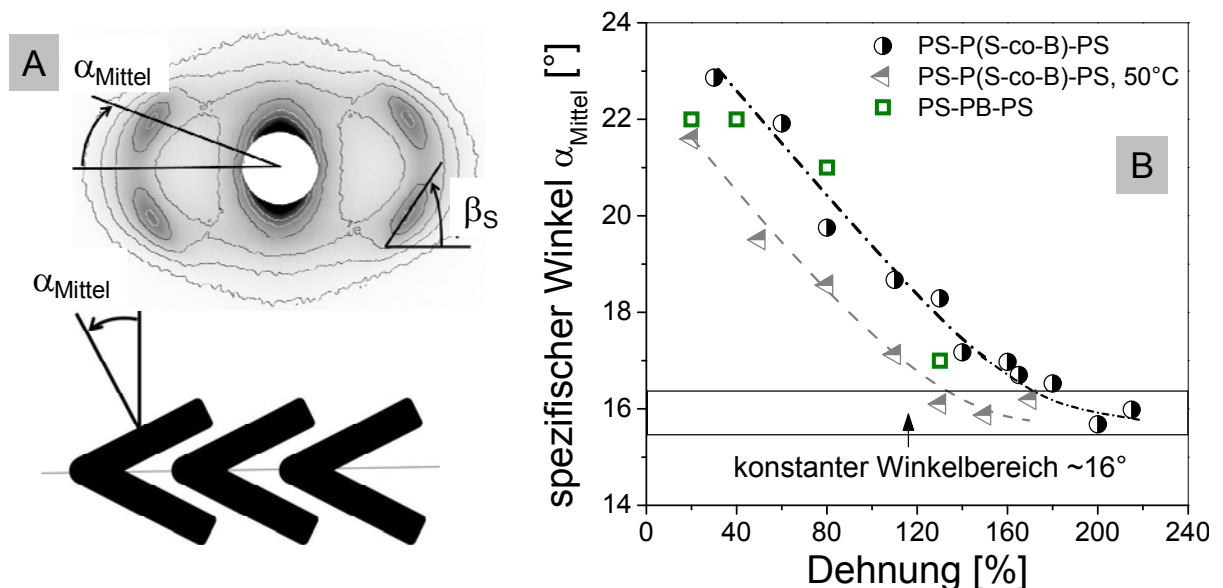
Oberhalb der Streckgrenze bei 30 % Dehnung tritt im 2D-SAXS-Bild ein sichelförmiges Streumuster auf. Die Intensität auf dem Meridian hat signifikant abgenommen, während sich die Intensität auf dem Äquator nur geringfügig reduziert hat. Die 3D-Ansicht des Streubildes zeigt vier langgezogene Maxima wie im 2D-Schema in Abbildung 33 (30 %) mit vier langgezogenen Reflexen verdeutlicht. Mit Dehnungserhöhung verkleinern sich die langgezogenen Reflexe, so dass sich ein „4-Punkt“-Muster bestehend aus vier Reflexen mit elliptischer Form ausbildet.

Für lamellare Blockcopolymere ist bekannt, dass oberhalb der Streckgrenze die PS-Lamellen brechen bzw. knicken und eine Rotation der Lamellen unter Scherung der Weichphase erfolgt. Die Rotation und Scherung tritt vorwiegend bei senkrecht und diagonal zur Deformationsrichtung orientierten Lamellen auf [80, 81, 82]. Kornbereiche mit Lamellen parallel zur Deformationsrichtung werden stark gestreckt und fragmentieren bei höheren Dehnungen in kleinere Lamellenstücke [103]. Für isotrope Proben treten diese Mechanismen unterschiedlich ausgeprägt in Kombination auf. Resultat ist die Ausbildung der „Chevron“-Struktur (siehe Abbildung 10C, S. 20), die sich in den 2D-SAXS-Untersuchungen in einem „4-Punkt“-Streumuster widerspiegelt. Da das untersuchte lamellare Triblockcopolymer trotz eines Styrolanteils von 50 M.-% im S/B-Mittelblock und damit reduziertem Steifigkeitskontrast ebenfalls ein signifikantes „4-Punkt“-Muster aufweist, ist auch hier das Abknicken, Rotieren und Scheren der Lamellen der dominierende Deformationsmechanismus. Proben, die bei einer Temperatur von 50 °C deformiert wurden, zeigen ebenfalls ein „4-Punkt“-Muster in den Streubildern.

Die Lamellenrotation und Orientierung abhängig von der Dehnung kann mit dem spezifischen Winkel  $\alpha_{Mittel}$  beschrieben werden [82]. Die Ermittlung des mittleren Winkels  $\alpha_{Mittel}$  und die Zuordnung zur „Chevron“-Struktur ist schematisch in Abbildung 34A dargestellt. Bei 30 % Dehnung ist der Winkelbereich relativ breit. Es treten Lamellenstapel auf, deren Lamellennormalen zwischen 0° und 50° (bzw. 130°-230°) liegen. Der Winkelbereich reduziert sich mit Erhöhung der Dehnung. Die Abhängigkeit des mittleren spezifischen Winkels  $\alpha_{Mittel}$  von der Dehnung ist für LN-20-60-20-1 (bei 23 °C und 50 °C) sowie für ein PS-PB-PS-Triblockcopolymer mit vergleichbarer Langperiode von  $d_0 \approx 32$  nm aus [82] in Abbildung 34B dargestellt. Der Winkel  $\alpha_{Mittel}$  verringert sich für LN-20-60-20-1 kontinuierlich mit Dehnungserhöhung bis zu einem Grenzwert von ca. 16° bei  $\approx 200$  % Dehnung. Oberhalb von 200 %

Dehnung entartet das „4-Punkt“-Muster zu einem Linienmuster (siehe Abbildung 33, 230 %), was auf die Orientierung der Kornbereiche in Zugrichtung zurückgeführt wurde [82].

Bei Temperaturerhöhung auf 50 °C existiert ein ausgeprägtes „4-Punkt“-Muster mit einem  $\alpha_{Mittel}$  von 21° bereits nach 20 % Dehnung. Die Kurvenverläufe von  $\alpha_{Mittel}$  als Funktion der Dehnung sind für Raumtemperatur und 50 °C vergleichbar. Die Werte für  $\alpha_{Mittel}$  bei 50 °C liegen aber unterhalb derer, die für die Deformation bei Raumtemperatur ermittelt wurden. Der Grenzwert von ca. 16° wird bereits bei einer Dehnung von 130 % erreicht. Das bedeutet, dass bei höheren Temperaturen die Lamellen möglicherweise bereits bei geringeren Dehnungen brechen bzw. knicken. Folglich kann auch die Rotation der Lamellen bereits bei geringeren Dehnungen starten und der konstante Winkelbereich wird bei geringeren Dehnungen erreicht.

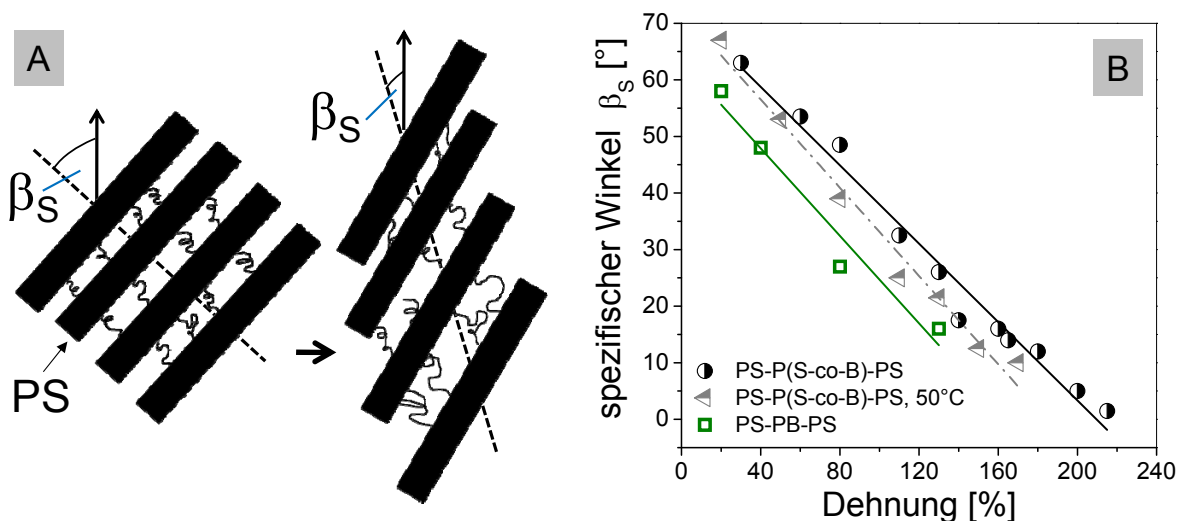


**Abbildung 34:** A) Darstellung des spezifischen Winkels  $\alpha_{Mittel}$  der SAXS-Streubilder und Zuordnung zur „Chevron“-Struktur des Blockcopolymers; B) Auftragung von  $\alpha_{Mittel}$  als Funktion der Dehnung für LN-20-60-20-1 (S/B: 50/50) bei Raumtemperatur und 50 °C; Der Graph enthält ebenfalls die charakteristischen Winkel für ein PS-PB-PS-Triblockcopolymer aus [82].

Die Werte  $\alpha_{Mittel}$  für das isotrope lamellare PS-PB-PS-Triblockcopolymer [82] in Abbildung 34B liegen im Bereich der in dieser Arbeit ermittelten Werte. Ein signifikantes „4-Punkt“-Muster tritt auch bereits bei 20 % Dehnung auf. Ein quantitativer Vergleich von  $\alpha_{Mittel}$  ist auf Grund der geringen Anzahl von aufgenommenen Streubildern für das PS-PB-PS-Triblockcopolymer nicht möglich. Hierfür sind weitere Untersuchungen an PS-PB-PS-Triblockcopolymeren notwendig.

Ein anderer charakteristischer Winkel im „4-Punkt“-Muster ist  $\beta_S$  (siehe Abbildung 34A und 35A). Dieser Winkel ist ein Maß für die Verscherung der PS-Lamellen gegeneinander [82] und beschreibt somit indirekt die Schereigenschaften der gummielastischen Phase. Die Auftragung von  $\beta_S$  als Funktion der Dehnung für LN-20-60-20-1 bei Raumtemperatur und

50 °C sowie für das PS-PB-PS-Triblockcopolymer [82] ist in Abbildung 35B dargestellt. Der spezifische Winkel  $\beta_S$  nimmt kontinuierlich mit steigender Dehnung ab, da auf mikroskopischer Ebene die Scherung der Lamellen und die Orientierung der Körner in Deformationsrichtung erfolgt (siehe Abbildung 35A). Der Vergleich der  $\beta_S$ - $\epsilon$ -Kurven in Abbildung 35B zeigt, dass sich  $\beta_S$  mit Zunahme der Dehnung für LN-20-60-20-2d bei Raumtemperatur weniger stark verringert als bei 50 °C. Die stärkste Reduzierung des spezifischen Winkels  $\beta_S$  mit steigender Dehnung verzeichnet das PS-PB-PS-Triblockcopolymer. Aufgrund der reinen PB-Phase und der damit verbundenen geringen Steifigkeit sowie Scherfestigkeit der Weichphase erfolgt möglicherweise die Scherung der PS-Lamellen beim PS-PB-PS-Triblockcopolymer „schneller“ und bereits bei geringeren Dehnungen.



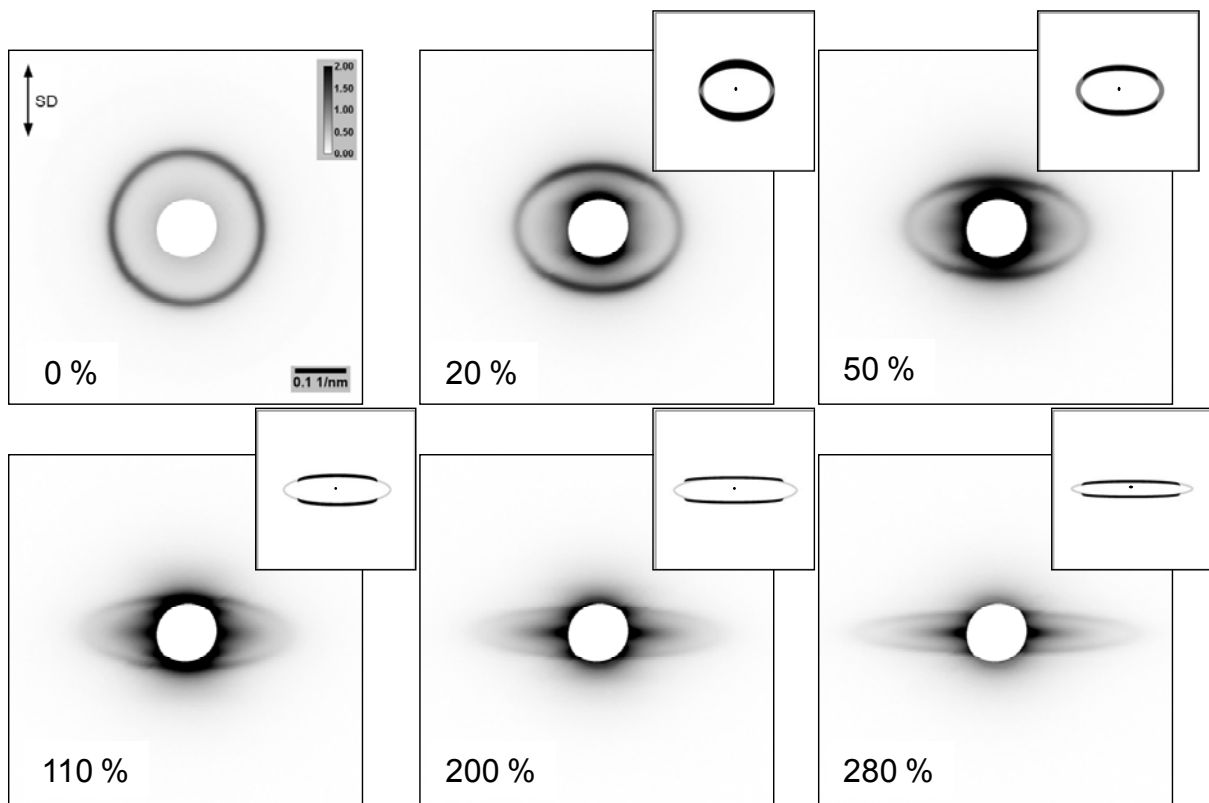
**Abbildung 35:** A) Darstellung des spezifischen Winkels  $\beta_S$  für Lamellen und B) Auftragung von  $\beta_S$  als Funktion der Dehnung für LN-20-60-20-1 (S/B: 50/50) bei Raumtemperatur und 50 °C sowie für ein PS-PB-PS-Triblockcopolymer aus [82]

Der Einbau der Styroleinheiten in den S/B-Mittelblock und die damit einhergehende Erhöhung der Steifigkeit und Scherfestigkeit der Weichphase resultiert in einer Verminderung der Fähigkeit zur Lamellenrotation bzw. -scherung. Des Weiteren findet das Brechen und Knicken der Lamellen im Vergleich zum PS-PB-PS-Triblockcopolymer erst bei höheren Spannungen statt, was an der Erhöhung der Streckspannung im Zugversuch mit steigendem Styrolanteil deutlich wurde. Um den Einfluss des Steifigkeitskontrastes sowie die Temperaturabhängigkeit auf das Deformationsverhalten im Detail zu verstehen sind weitere Untersuchungen, beispielweise an orientierten Blockcopolymeren, sinnvoll.

Die 2D-Streubilder des Triblockcopolymeren mit 70 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock in Abbildung 36 deuten auf einen anderen Deformationsmechanismus als für das PS-PB-PS- und PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymer mit 50 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock hin. Bei 20 % Dehnungen sind die kreisförmigen Reflexe wie bei LN-20-60-20-1 zu Ellipsen entartet. Die

Domänengröße der Lamellen, die senkrecht zur Deformationsrichtung orientiert sind, erhöht sich signifikant um  $\approx 9$  nm von  $d_0=43$  nm auf  $d_{0(20\%)}=52$  nm. Bei LN-20-60-20-2d bleiben die elliptischen Reflexe auch bei höheren Dehnungen bestehen.

Es tritt kein „4-Punkt“-Muster auf. Mit Dehnungserhöhung verringert sich für LN-20-60-20-2d die Nebenachse der Ellipse und auf dem Äquator nimmt die Streuintensität weiterhin stark ab, bis letztendlich ab 200 % Dehnung die Streuintensität auf dem Äquator im Vergleich zur Intensität auf dem Meridian verschwindend gering ist. Das bedeutet, dass vorwiegend Lamellen existieren, die senkrecht zur Deformationsrichtung orientiert sind und bei denen sich die Domänengröße mit fortschreitender Dehnung erhöht.

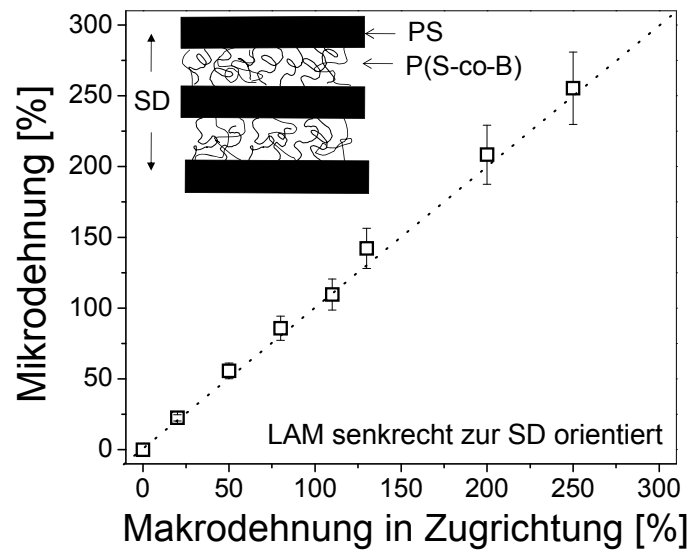


**Abbildung 36:** 2D-SAXS-Streubilder und Schemata bei verschiedenen makroskopischen Dehnungen für das Triblockcopolymer mit 70 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock (LN-20-60-20-2d, SD=Streckrichtung)

Basierend auf der Domänengröße  $d_0$  der ungestreckten Probe und den entsprechenden Domänengrößen  $d_x$  bei einer definierten makroskopischen Dehnung  $\epsilon_{Makro}$  wurde die Mikrodehnung  $\epsilon_{Mikro}$  von Lamellen senkrecht zur Deformationsrichtung nach Gleichung 4.3 berechnet:

$$\epsilon_{mikro} = (d_x - d_0) / d_x \quad \text{Gl. 4.3.}$$

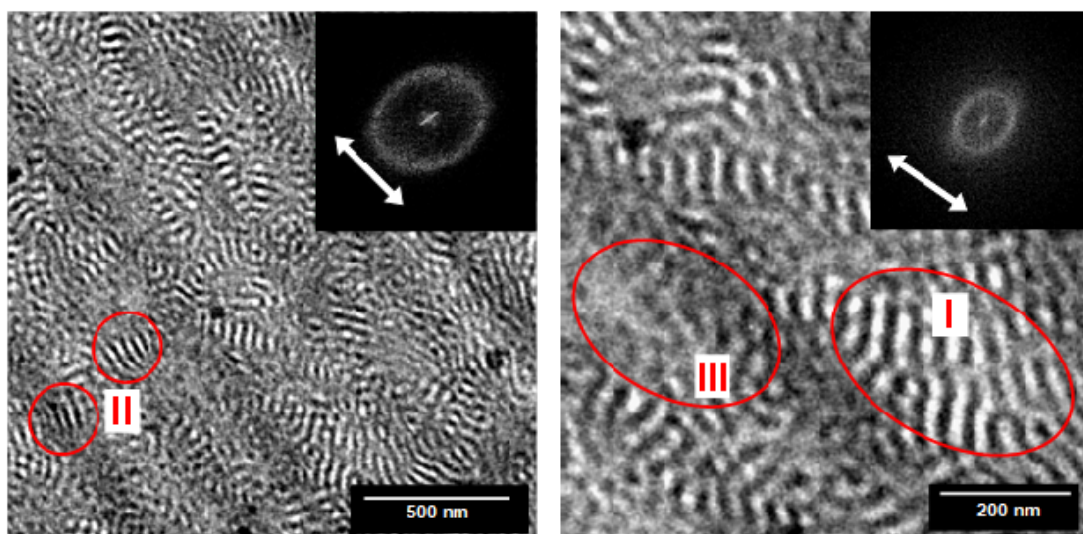
Die Auftragung der Mikrodehnung gegen die Makrodehnung in Zugrichtung in Abbildung 37 macht deutlich, dass eine affine Deformation in Zugrichtung vorliegt, da die Mikrodehnung von senkrecht zur Deformationsrichtung orientierten Lamellen der Makrodehnung entspricht.



**Abbildung 37:** Auftragung der Mikrodehnung gegen die Makrodehnung für das Triblockcopolymer LN-20-60-20-2d (S/B: 70/30))

Die Ex-situ-TEM-Untersuchungen an deformierten Proben lassen nur eine qualitative Bewertung des Deformationsverhaltens zu, da bei Entlastung der Materialien und bei der Probenpräparation Relaxationen auftreten können. Auf Grund der hohen Styrolanteile traten aber vorwiegend hohe plastische und damit irreversible Verformungen auf. Die TEM-Aufnahmen der Morphologie nach einer Belastung von 120 % Dehnung in Abbildung 38 zeigen im Wesentlichen drei unterschiedliche Bereiche:

- I) stark in Richtung der Stapelachse gestreckte lamellare Bereiche (LAM senkrecht zu SD),
- II) in Deformationsrichtung verjüngte Lamellen und
- III) ungeordnete Bereiche in denen keine lamellare Struktur zu erkennen ist.

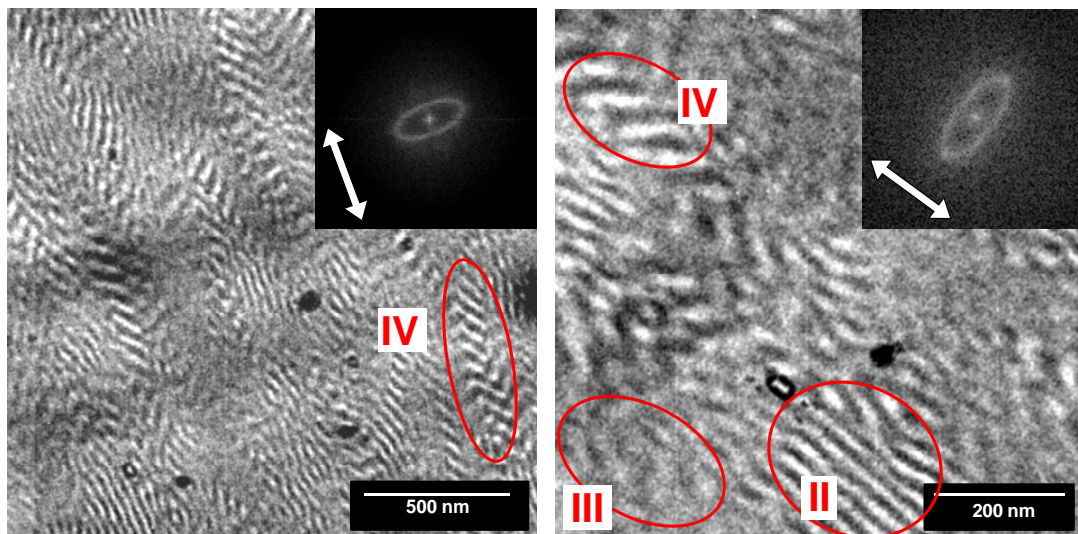


**Abbildung 38:** Ex-situ TEM-Aufnahmen der Morphologie für LN-20-60-20-2d - bis zu einer Dehnung von 120 % verstreckt (Ansicht quer zur Zugrichtung); Details zu den markierten Bereichen (I, II, III) sind im Text erläutert.



Eine „Chevron“-Struktur ist nicht ersichtlich und bestätigt somit das Nichtauftreten des „4-Punkt“-Musters in den SAXS-Untersuchungen bei Dehnungen  $\leq 120$  %.

In den TEM-Aufnahmen von Proben nach dem Bruch in Abbildung 39 treten neben den stark gestreckten Lamellen (II) und den ungeordneten Bereichen (III) auch in Deformationsrichtung gedrehte und geweitete, lamellare Bereiche (IV) auf. Möglicherweise kann bei hohen Dehnungen lokal eine Rotation bzw. Verscherung von senkrecht zur Deformationsrichtung liegenden Lamellen erfolgen. Senkrecht zur Deformationsrichtung liegende Lamellen (I) sind in den TEM-Bildern nicht mehr ersichtlich.



**Abbildung 39:** Ex-situ TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur für LN-20-60-20-2d - bis zum Bruch belastet (Ansicht quer zur Zugrichtung); (Details zu den markierten Bereichen (II, III, IV) im Text)

Die starke Deformation von PS- und S/B-Lamellen, die in Deformationsrichtung liegen, sowie die Fragmentierung der PS-Lamellen in kleinere Lamellenstücke bei höheren Dehnungen wurde bereits für S-B-Sternblockcopolymeren festgestellt und als „thin-layer yielding“-Mechanismus bezeichnet. Demnach ist unterhalb einer kritischen PS-Domänengröße die Spannung zur Induzierung des plastischen Fließens einer PS-Lamelle geringer als im Polystyrol (55 MPa). Somit kann duktiler Verhalten auftreten. Beim Überschreiten dieser kritischen Lamellendicke erhöht sich die Streckspannung der PS-Lamellen und die kritische Spannung für Crazing wird eher erreicht, so dass die Blockcopolymeren spröde versagen [103]. Die mittels SAXS und TEM bestimmte mittlere PS-Domänengröße beträgt für LN-20-60-20-2d ca. 18 nm und ist vergleichbar mit der PS-Domänengröße der Blockcopolymeren bei denen der „thin-layer yielding“-Mechanismus beobachtet wurde ( $d_{crit} \approx 20$  nm [103]). Im Triblockcopolymer mit hohen Styrolanteilen im S/B-Mittelblock (LN-20-60-20-2d, 70 M.-%) treten somit zwei dominante Deformationsmechanismen auf. Eine affine Deformation von senkrecht zur Deformationsrichtung liegenden Lamellen und die Verstreckung von parallel zur Deformationsrichtung liegenden Lamellen ähnlich dem „thin-layer yielding“-Mechanismus. Im Gegensatz zu lamellaren Blockcopolymeren mit reinem PB-

Mittelblock und geringen Styrolanteilen im statistischen Copolymer ( $\leq 50$  M.-%) erfolgt keine signifikante Rotation und Scherung von Lamellen bei Dehnungen  $\leq 120$  %, so dass die für Lamellen üblichen „Chevron“-Strukturen nicht auftreten.

Die Ausbildung einer „Chevron“-Struktur erfordert eine regelmäßige Anordnung von Lamellen, das heißt eine hohe Fernordnung [80]. Die geringe Korngröße und die Erhöhung der Steifigkeit sowie der Scherfestigkeit der S/B-Weichphase verhindern eine kooperative Rotation von Lamellenstapeln bei Dehnungen  $\leq 120$  %. Bei hohen makroskopischen Dehnungen ( $> 120$  %) können lokal senkrecht zur Deformationsrichtung liegende Lamellen in Richtung der Deformationsachse rotieren, was in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 39 ersichtlich wird.

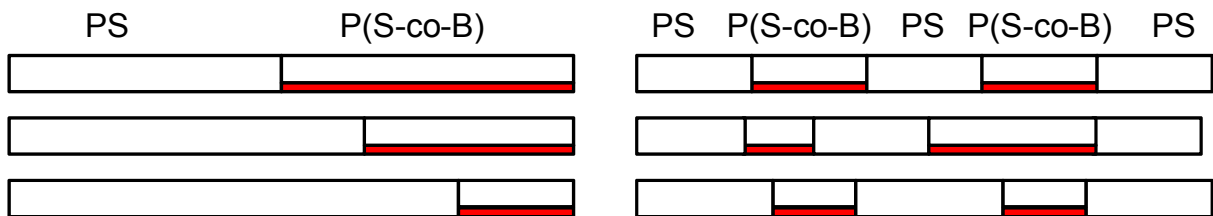
Prinzipiell bestätigen die Untersuchungen somit die Modellrechnungen von Castaneda und Mitarbeitern [137]. In lamellaren PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren resultiert die Reduzierung des Steifigkeitskontrastes durch die Erhöhung des Styrolanteils im P(S-co-B)-Block in einem anderen Deformationsmechanismus. Mit Verringerung des Kontrastes wird die Rotations- und Scherfähigkeit der Lamellen reduziert und ab einem kritischen Steifigkeitskontrast (hier: bei 70 M.-% Styrol im S/B-Block) kann keine kooperative Rotation von Lamellen stattfinden.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei hohen Dehnungen ein äquatorialer Reflex nahe dem Zentrum in den 2D-Streubildern, ähnlich wie bei teilkristallinen Polymeren [110, 111], auf eine Lochbildung hindeutet. Die PS-Domänengrößen der untersuchten Triblockcopolymeren liegen aber unterhalb der kritischen PS-Domänengröße ( $d_{PS-crit.} \approx 20-30$  nm [62, 103]) bei der ein Craze-Mechanismus auftritt. Ein durch Crazing dominiertes Deformationsverhalten wurde für die phasenseparierten Triblockcopolymeren nicht beobachtet. Auf Grund der hohen Styrolanteile kann aber lokal eine Lochbildung auftreten, was anhand einer lokalen Weißfärbung der Proben während der Zugversuche aber auch an TEM-Aufnahmen der deformierten Proben sichtbar wird. Das Kontrastiermittel  $OsO_4$  besitzt die Affinität sich in Bereiche mit einem hohen freien Volumen einzulagern [103] und setzt sich somit in die Hohlräume – erkennbar an den einzelnen schwarzen Spots in den TEM-Aufnahmen der deformierten Blockcopolymeren in Abbildung 38 und 39.



## 5. Einfluss der Blockarchitektur auf die Morphologie, Phasenmischbarkeit und das mechanische Verhalten

Basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 4 werden im folgenden Abschnitt die Morphologie, die Phasenmischbarkeit und das mechanische sowie bruchmechanische Verhalten von PS-P(S-co-B) basierten Di- und Pentablockcopolymeren mit hohen Styrolanteilen von 67-75 M.-% im S/B-Block untersucht. Um den Einfluss der Erhöhung der Blockanzahl von Di zu Tri zu Penta auf die Morphologie und die Eigenschaften zu verstehen, erfolgt ein Vergleich mit den entsprechenden Triblockcopolymeren mit 70 M.-% im S/B-Block aus Kapitel 4. Abbildung 40 zeigt schematisch die Blockstruktur der untersuchten Di- und Pentablockcopolymeren. Details zu den molekularen Architekturen sind in Tabelle 2, S. 29 zu finden.



**Abbildung 40:** Schemata des Blockaufbaus der untersuchten Di- (links) und Pentablockcopolymeren (rechts) mit Styrolanteilen von 67-75 M.-% im S/B-Block (rot=Butadienanteil)

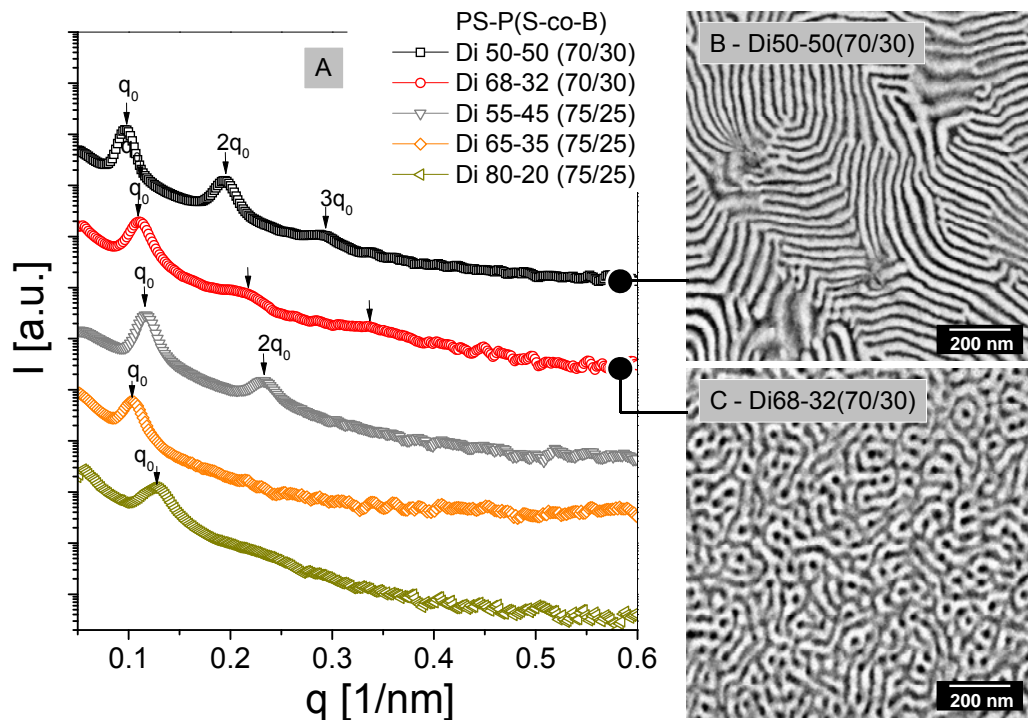
### 5.1. Morphologie und Strukturgrößen

#### 5.1.1. Diblockcopolymeren

Im Rahmen der Arbeit wurden Lösungsfilme und gepresste Platten der Diblockcopolymeren mit Styrolanteilen von 70 und 75 M.-% im statistischen Copolymer-Block mit der Kleinwinkelröntgenstreuung untersucht. Die gepressten Platten weisen eine geringe Vorzugsorientierung auf, während die Lösungsfilme isotrop sind. Der Vergleich der Streudaten machte aber deutlich, dass sich in den Platten ähnliche Morphologien ausbilden wie in den Lösungsfilmen. Die Reflexverhältnisse der SAXS-Messungen sind für Di50-50(70/30), Di55-45(75/25) und Di68-32(70/30) identisch (1:2:3; 1:2; 1:1,88). Die Diblockcopolymeren Di65-35(75/25) und Di80-20(75/25) zeigen nur einen charakteristischen Reflex in den SAXS-Untersuchungen. Somit sind alle untersuchten Diblockcopolymeren phasensepariert. Im folgendem werden die Morphologien der Lösungsfilme diskutiert.

Bei den Diblockcopolymeren mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block (Di50-50(70/30), Di68-32(70/30)) und einem  $\chi N \approx 47-49$  treten je 3 Reflexe in den Streukurven in Abbildung 41A auf. Das Reflexverhältnis für das symmetrische Diblockcopolymer Di50-50(70/30) beträgt 1:2:3 und ist typisch für eine lamellare Morphologie. Somit kann sich trotz eines

Gesamtstyrolanteils von 85 M.-% eine lamellare Morphologie ausbilden, was ebenfalls durch die TEM-Aufnahme in Abbildung 41B bestätigt wird. Das Auftreten der lamellaren Morphologie ist durchaus plausibel, wenn zur Einordnung in klassische Phasendiagramme der Volumenanteil des PS-Blocks (hier:  $\approx 50$  Vol.-%) und nicht der Gesamtanteil an Styrol herangezogen wird. Dies bekräftigt die Erkenntnisse für die Triblockcopolymeren aus Kapitel 4.1., so dass über den PS-Außenblockanteil und  $\chi_{eff}N$  eine Abschätzung der Morphologien möglich ist.



**Abbildung 41:** Morphologie der Diblockcopolymeren (Lösungsfilme mit Toluol): A) Synchrotron-SAXS-Streukurven mit der Auftragung der Intensität ( $I$ ) gegen den Streuvektor ( $q$ ) (Streukurven sind vertikal verschoben) sowie TEM-Aufnahmen für B) Di50-50(70/30) und C) Di68-32(70/30)

Mit Erhöhung der PS-Blocklänge auf 68 M.-% für Di68-32(70/30) sind die Reflexe zweiter und dritter Ordnung relativ schwach und breit. Der zweite Reflex für Di68-32(70/30) liegt zwischen  $3^{0,5}q_0$  und  $4^{0,5}q_0$  bei ca.  $1,85q_0$ , wohingegen der dritte Reflex bei  $3q_0$  liegt. Diese Reflexlage wurde bereits für ein PS-PI-Diblockcopolymer mit 66 und 68 Vol.-% PI bei einer Temperatur von  $150\text{ }^\circ\text{C}$  gefunden, bei dem mittels TEM eine lamellenartige Morphologie mit PS-Perforationen nachgewiesen werden konnte [36]. Nach dem theoretischen Phasendiagramm für Diblockcopolymeren von Matsen und Bates [38] in Abbildung 6 (S. 10) müsste sich bei einem PS-Blockanteil von 68 M.-% ( $\approx 66$  Vol.-%) und  $\chi_{eff}N \approx 47$  eine lamellare bzw. eine gyroide Morphologie ausbilden. Die TEM-Aufnahme der lokalen Morphologie des untersuchten Di68-32(70/30) in Abbildung 41C zeigt jedoch eine schwach geordnete, co-kontinuierliche (wurmartige) Morphologie. Bei schwach separierten Blockcopolymeren verläuft die Umwandlung von der stabilen Gleichgewichtsmorphologie zum nicht-

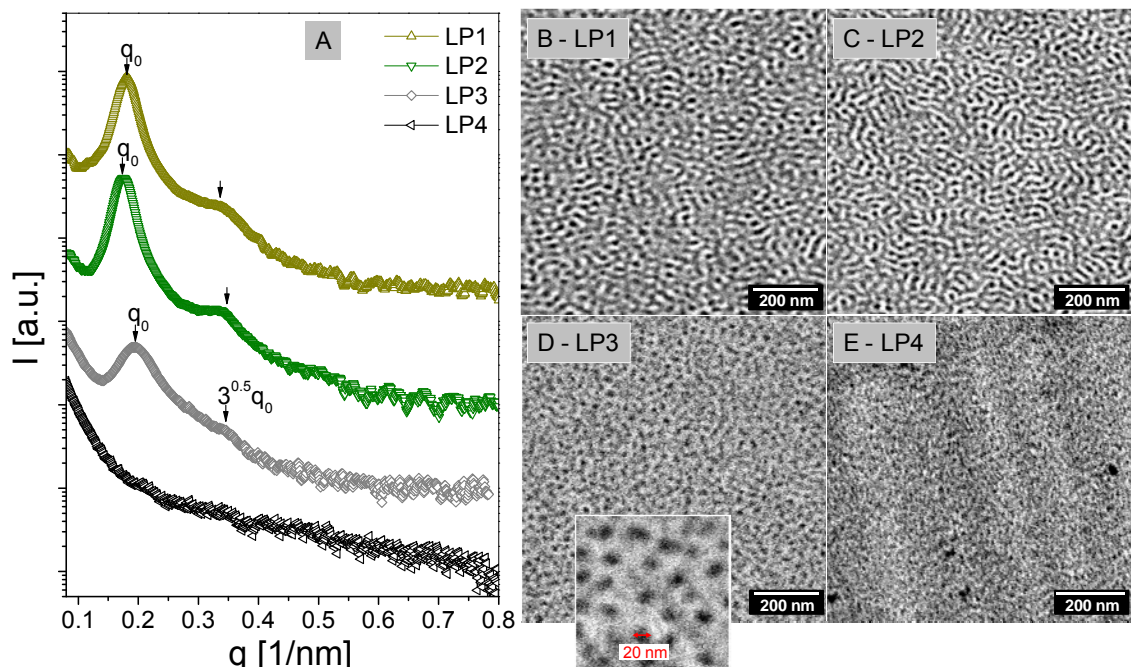
phasenseparierten Zustand meist über Zwischenphasen [108]. Die Phasenumwandlung in eine Gleichgewichtsmorphologie bei dem untersuchten Diblockcopolymer Di68-32(70/30) erfolgte möglicherweise nicht vollständig, so dass sich eine Nicht-Gleichgewichtsstruktur ausbildet. Der Nicht-Gleichgewichtszustand wird durch die geringe enthalpische Triebkraft des Systems sowie die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit in der Lösung und Schmelze auf Grund der hohen molaren Masse begünstigt.

Die Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Block auf 75 M.-% resultiert in einer Reduzierung der Segregationsstärke auf  $\chi_{eff}N < 26$  im Vergleich zu den Diblockcopolymeren mit einem Styrolanteil von 70 M.-% im S/B-Block und  $\chi_{eff}N \geq 47$ . Bei nahezu symmetrischem Blockaufbau (Di55-45(75/25)) bildet sich eine lamellare Morphologie aus, was an den zwei signifikanten Reflexen mit einer Abfolge von 1:2 in der Streukurve (Abbildung 41A) ersichtlich wird. Da nur zwei Reflexe auftreten, hat sich im Vergleich zum lamellaren Diblockcopolymer mit 70 M.-% im S/B-Block die Fernordnung reduziert. Mit Erhöhung der PS-Blocklänge auf 65 M.-% (Di65-35(75/25)) und 80 M.-% (Di80-20(75/25)) tritt jeweils nur ein signifikanter Reflex in den SAXS-Streukurven auf. Die Morphologien weisen demzufolge keine Fernordnung auf. Das systematische Verschwinden der Reflexe höherer Ordnung mit Reduzierung von  $\chi N$  wurde in der Arbeit von Papadakis [32] mit der Ausbildung eines sinusförmigen Konzentrationsprofils und der Verbreiterung der Grenzfläche erklärt. Das Produkt  $\chi N$  für die lamellaren PS-PB-Diblockcopolymeren wurde systematisch über den Polymerisationsgrad  $N$  und über die Temperatur variiert. Mit Reduzierung von  $\chi N$  verschwanden die Reflexe höherer Ordnung. Nahe ODT konnte nur ein Bragg-Reflex erster Ordnung nachgewiesen werden [32]. In der vorliegenden Arbeit wird das Produkt  $\chi N$  vorwiegend über den effektiven Wechselwirkungsparameter  $\chi_{eff}$  variiert. Der Polymerisationsgrad ist relativ hoch und liegt zwischen 2500-3500. Mit Reduzierung von  $\chi_{eff}N \approx 47$  (S/B 70/30) auf  $\chi_{eff}N \approx 26$  (S/B 75/25) für die PS-P(S-co-B)-Diblockcopolymeren mit nahezu gleichen Volumenanteilen der Blöcke treten anstatt drei nur noch zwei Reflexe in der Streukurve auf. Eine weitere Erniedrigung von  $\chi_{eff}N$  und eine Verschiebung zu ungleichen Volumenanteilen resultiert in nur einem Bragg-Reflex. Nahe ODT können auch lokale Fluktuationen des Konzentrationsprofils und Defekte in der lamellaren Anordnung in einer fehlenden Fernordnung [32] und somit in schwach geordneten Morphologien resultieren.

### 5.1.2. Pentablockcopolymeren

Die SAXS-Streukurven und TEM-Aufnahmen der Pentablockcopolymeren (Lösungsfilme mit Toluol) sind in Abbildung 42 dargestellt. Für Pentablockcopolymeren mit einem Gesamtstyrolanteil von  $\approx 84$  M.-% (LP1 und LP2) treten zwei signifikante Reflexe in der SAXS-Streukurve auf. Das Reflexverhältnis von  $q_0:1,88q_0$  entspricht nicht den für Gleichgewichtsstrukturen vorausgesagten Reflexverhältnissen (siehe Tabelle 3, S. 33), so dass keine eindeutige Zuordnung der Strukturen möglich ist. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 42B und C zeigen schwach geordnete, wurmartige Morphologien.

Die Erhöhung des Gesamtstyrolanteils bis zu 91 M.-% durch Verkürzung der S/B-Blocklänge für die Probe LP3 äußert sich in der Ausbildung einer Morphologie bestehend aus einer PS-reichen Matrix mit kugelförmigen S/B-Einlagerungen (siehe TEM-Aufnahme in Abbildung 42D). Die Dimensionen der S/B-Kugeln liegen im Bereich von 15-25 nm. Das entspricht annähernd der Wurzel aus dem Polymerisationsgrad des kurzen S/B-Blocks mit einem S/B-Verhältnis von  $\approx 50/50$ . Der S/B-Block mit ca. 70 M.-% Styrol ist möglicherweise mit den PS-Blöcken vermischt, da die DMA-Untersuchungen keinen charakteristischen Peak für den Glasübergang der S/B-Phase mit einem S/B-Verhältnis von 70/30 aufweisen. Bei LP4 mit 92 M.-% Gesamtstyrolanteil ist kein signifikanter Reflex in den SAXS-Messungen nachweisbar. Die DMA-Untersuchungen deuten aber auf einen geringen Anteil an S/B-Weichphase hin (Tabelle 6), was auch in der TEM-Aufnahme in Abbildung 42E deutlich wird. In einer PS-reichen Matrix sind S/B-Inklusionen regellos eingelagert.



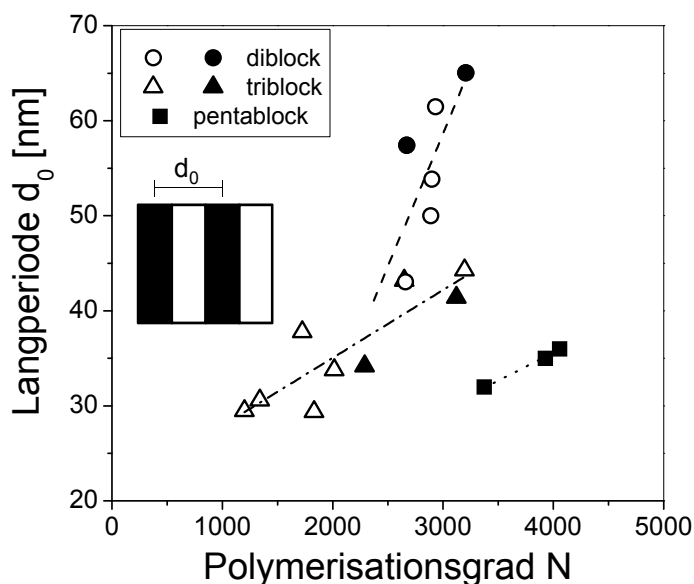
**Abbildung 42:** Morphologie der Pentablockcopolymeren (Lösungsfilme mit Toluol): A) Synchrotron-SAXS-Streukurven mit der Intensität ( $I$ ) als Funktion des Streuvektors ( $q$ ) (Streukurven sind vertikal verschoben) und B), C), D), E) TEM-Aufnahmen für LP1, LP2, LP3 sowie LP4

### 5.1.3. Strukturgrößen

Der Einfluss der Blockanzahl auf die Dimension der Mikrodomänen ist in Abbildung 43 mit der Auftragung der Langperiode  $d_0$  (mittlere Domänengröße) gegen den Polymerisationsgrad  $N$  für die Di- und Pentablockcopolymeren sowie für die bereits in Kapitel 4 diskutierten Triblockcopolymeren dargestellt. Die Erhöhung des Polymerisationsgrades resultiert generell in einer Erhöhung der Langperiode  $d_0$ . Die Abhängigkeit der Langperiode vom Polymerisationsgrad wird im Diagramm mit einer Trendlinie (linearer Fit) für die Di-, Tri- und

Pentablockcopolymeren dargestellt. Die Abweichungen zur Trendlinie sind auf unterschiedliche Morphologien und Segregationsstärken zurückzuführen.

Generell ist die Änderung der Domänengröße mit ansteigendem Polymerisationsgrad für die Diblockcopolymeren am stärksten, erkenntlich an dem steilen Anstieg der Trendlinie. Die Diblockcopolymeren weisen zudem mit  $d_0 > 50$  nm die größten Domänenabstände auf. Für die Diblockcopolymeren ist der Anstieg der Trendlinie am niedrigsten. Auf Grund der Blockabfolge PS-P(S-co-B)-PS-P(S-co-B)-PS sind die Domänengrößen mit  $d_0 \approx 31-36$  nm für die Pentablockcopolymeren trotz des hohen Polymerisationsgrades am geringsten.

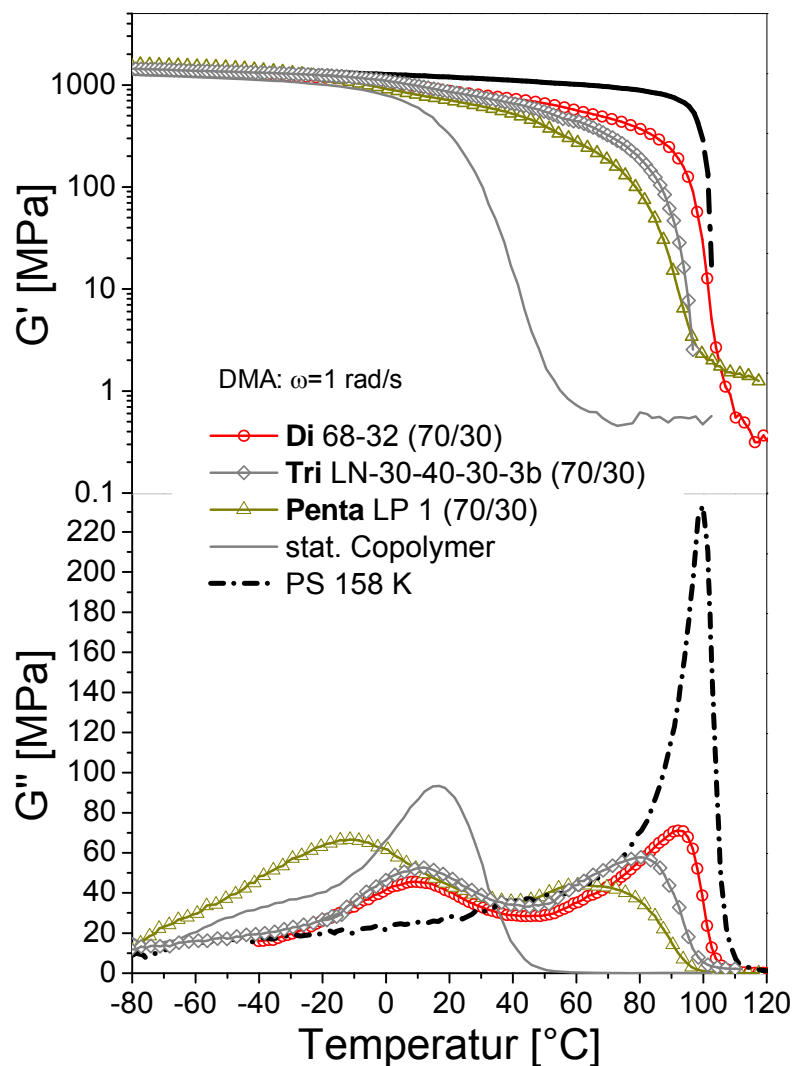


**Abbildung 43:** Auftragung der Langperiode  $d_0$  (mittlere Domänengröße) als Funktion des Polymerisationsgrades  $N$  für die untersuchten Blockcopolymeren und schematische Darstellung der Langperiode  $d_0$  einer lamellaren Struktur (gefüllte Symbole haben eine vergleichbare S/B-Zusammensetzung  $\approx 70/30$ )

## 5.2. Einfluss der Blockarchitektur auf die Phasenmischbarkeit

Wie bereits in Kapitel 4.2 für Triblockcopolymeren diskutiert, sind auch für die Di- und Pentablockcopolymeren die Glasübergangstemperaturen der P(S-co-B)- und PS-Phase stark von der S/B-Zusammensetzung abhängig. Die Mischbarkeit nimmt mit Reduzierung von  $\chi_{eff}N$  zu. Der Einfluss der Blockanzahl auf das dynamisch-mechanische Verhalten für Di-, Tri-, und Pentablockcopolymeren mit vergleichbarer molarer Masse, einer S/B-Zusammensetzung von 70/30 und schwach geordneten, wurmartigen Morphologien ist exemplarisch in Abbildung 44 dargestellt. Der Verlauf des Speichermoduls  $G'$  der Blockcopolymeren ist bis zu einer Temperatur von  $-20$  °C unabhängig von der Blockarchitektur nahezu konstant und entspricht dem des Polystyrols und des statistischen Copolymeren mit 75 M.-% Styrol. Oberhalb von  $10$  °C variiert  $G'$  stark mit der Blockarchitektur und der Zusammensetzung. Im Gegensatz zum statistischen Copolymer, bei dem  $G'$  oberhalb von  $10$  °C drastisch abfällt, erfolgt die

Reduzierung von  $G'$  bei den Blockcopolymeren allmählich bis zu einer kritischen Temperatur bei der  $G'$  stark reduziert wird. Das Pentablockcopolymer LP1 weist den niedrigsten Speichermodul für die Blockcopolymeren auf, während das Diblockcopolymer Di68-32(70/30) oberhalb von 10 °C die höchsten Werte für  $G'$  aufzeigt. Das Triblockcopolymer LN-30-40-30-3b liegt dazwischen. In gleicher Reihenfolge erfolgt die starke Reduzierung von  $G'$  ab 50 °C, welche im Zusammenhang mit dem Glasübergang der PS-Phase steht. Reines Polystyrol weist oberhalb von 10 °C den höchsten Speichermodul über den gesamten Bereich auf. Der steile Abfall von  $G'$  bei  $\approx 95$  °C ist charakteristisch für den Glasübergang von PS.

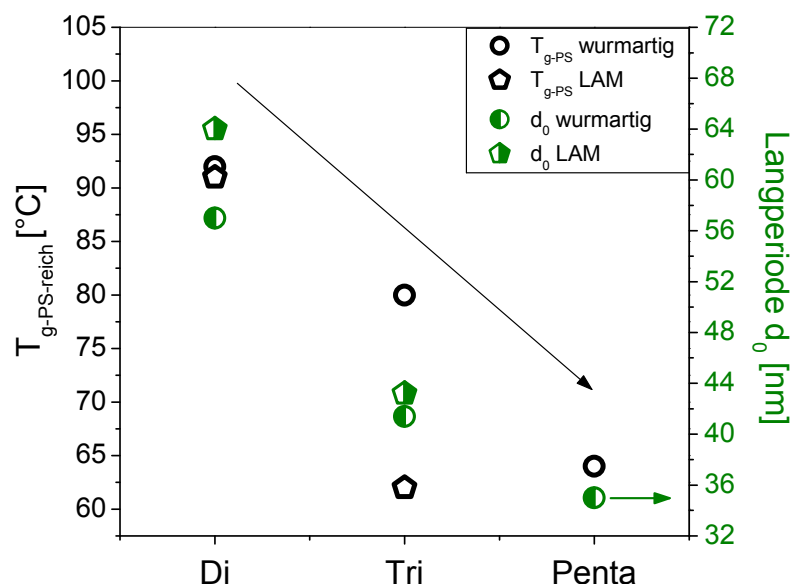


**Abbildung 44:** Einfluss der Blockarchitektur (Blockanzahl) auf das dynamisch-mechanische Verhalten von Di-, Tri- und Pentablockcopolymeren mit vergleichbarer Molmasse, S/B-Zusammensetzung (70/30) und Morphologie, sowie für das statistische Copolymer und PS

Die Glasübergänge ( $\alpha$ -Relaxationen) werden in den Maxima der Auftragung des Verlustmoduls  $G''$  gegen die Temperatur in Abbildung 44 (unten) deutlich. Die Glasübergangstemperaturen der DMA-Untersuchungen werden tendenziell auch durch DSC-



Messungen bestätigt. Das statistische Copolymer und PS weisen je einen signifikanten Glasübergang für die P(S-co-B) bzw. die reine PS-Phase auf, während die Blockcopolymer zwei Glasübergänge (P(S-co-B)- und PS-reiche-Phase) in der DMA zeigen. Im Vergleich zu Di- und Triblockcopolymeren hat sich das Maximum, welches charakteristisch für den Glasübergang der P(S-co-B)-Phase ist, für das Pentablockcopolymer stark verbreitert. Dies deutet auf einen hohen Anteil an Mischphase und auf eine breite Phasengrenze hin. Die Verschiebung des Maximums ( $T_{g-S/B}$ ) zu niedrigeren Temperaturen ist möglicherweise auf Schwankungen in der S/B-Zusammensetzung des Pentablockcopolymer zurückzuführen. Das zweite Maximum bei hohen Temperaturen, charakteristisch für die Glasübergangstemperatur der PS-reichen Phase, für das Pentablockcopolymer LP1 befindet sich bei ca. 64 °C, während  $T_{g-PS-reich}$  für das Triblockcopolymer bei ca. 80 °C und für das Diblockcopolymer bei 92 °C liegt. Die Glasübergangstemperatur der PS-reichen Phase verschiebt sich zu geringeren Temperaturen und die Intensität des Peaks reduziert sich sukzessive mit Erhöhung der Blockanzahl. Folglich nimmt der Anteil an effektiver Hartphase mit steigender Blockanzahl ab. In Abbildung 45 ist die Reduzierung der Glasübergangstemperaturen der PS-Phase ( $T_{g-PS-reich}$ ) und der Domänengröße  $d_0$  mit Erhöhung der Blockanzahl für Di-, Tri- und Pentablockcopolymer mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block und vergleichbarer Gesamtmasse sowie Morphologie dargestellt. Die Pentablockcopolymer weisen die stärkste Erweichung der PS-Phase bei kleinster Langperiode  $d_0$  auf.



**Abbildung 45:** Einfluss der Blockanzahl auf die dynamische Glasübergangstemperatur der PS-Phase ( $T_{g-PS-reich}$  aus der DMA) und die Langperiode  $d_0$  (aus SAXS) für Blockcopolymer mit  $\approx 70$  M.-% Styrol im S/B-Block und vergleichbarer Gesamtmasse

Es ist bekannt, dass die Glasübergangstemperatur amorpher Polymere stark durch die Molmasse beeinflusst wird. Der Ansatz von Flory und Fox zur Beschreibung der Molmassenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur geht auf die Änderung (Minimierung)

des freien Volumens beim Glasübergang zurück, welches signifikant von der Polymerkettenlänge und den freien Kettenenden bestimmt wird. Für Polystyrol wurde folgender Zusammenhang festgestellt [138]:

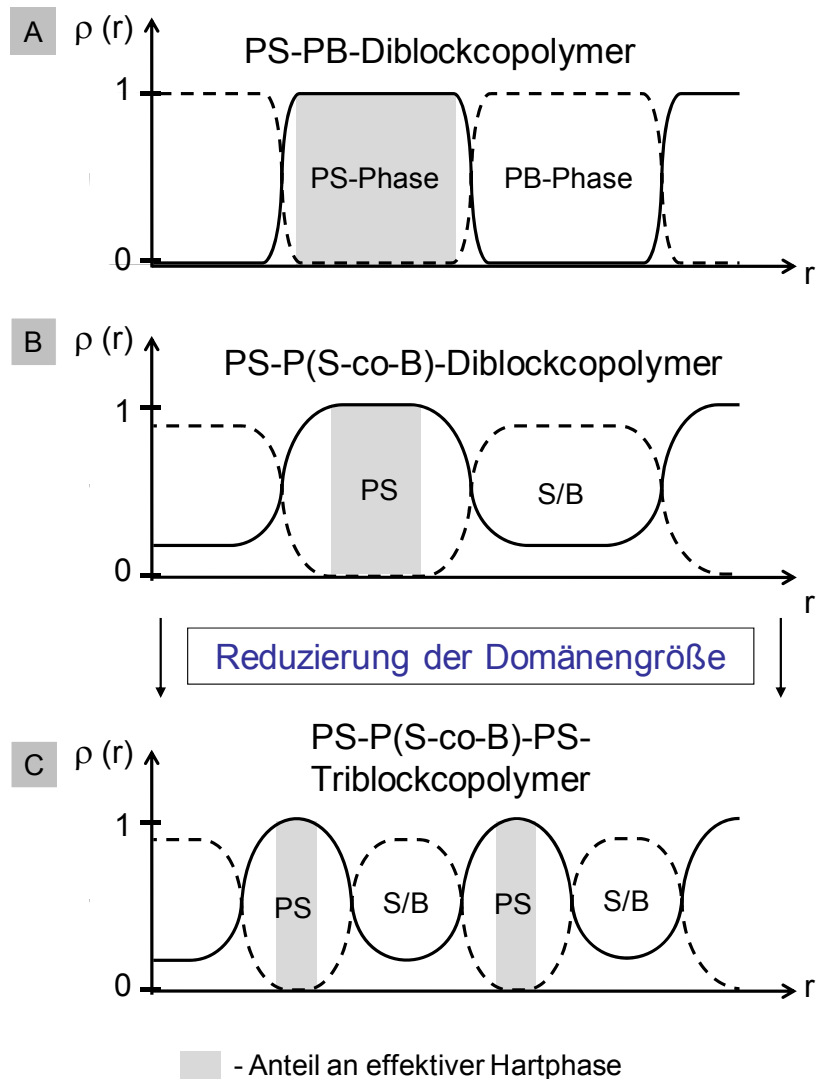
$$T_{g-PS} = 373 - \frac{1,2 \cdot 10^5}{M_n} \quad \text{Gl. 5.1.}$$

Da sich mit Erhöhung der Blockanzahl bei vergleichbarer Gesamtmolmasse das  $M_w$  der PS-Außenblöcke verringert, wurde mit Gl. 5.1 überprüft, wie stark der Einfluss der Verringerung der Polymerkettenlänge auf die  $T_{g-PS-reich}$  sein kann. So wurde für das untersuchte Pentablockcopolymer mit der kleinsten PS-Blocklänge (LP1:  $M_n \approx 45000$  g/mol) eine Glasübergangstemperatur von  $T_{g-PS} \approx 97$  °C errechnet. Dieser Wert liegt nahe der experimentell ermittelten Glasübergangstemperatur für PS ( $T_{g-PS} = 100$  °C). Dies bedeutet, dass der direkte Einfluss der Molmassenerniedrigung der PS-Blöcke auf die  $T_{g-PS-reich}$ -Reduzierung für die untersuchten Pentablockcopolymeren relativ gering ist. Dennoch bestimmt die Molmasse in Form des Polymerisationsgrades  $N$  die Segregationsstärke und somit die Phasenmischbarkeit sowie die Glasübergangstemperaturen der untersuchten PS-P(S-co-B)-Blockcopolymeren (siehe Kapitel 4.2).

Spontak und Smith [10] stellten für eine Serie von (PS-PI) $_n$ -Blockcopolymeren bei konstantem  $M_n$  fest, dass sich  $T_g$  der PS-Phase von 100 °C für Diblocke auf  $\approx 83$  °C für ein Heptablockcopolymer reduzierte, während  $T_g$  der PI-Phase unabhängig von der Blockanzahl war. Die PS-Erweichung mit Erhöhung der Blockanzahl wurde zum einem auf einen größeren Anteil an mobiler Grenzfläche in der sich Styrolsegmente befinden bzw. auf einen Anteil an Isoprensegmenten, die in der PS-Phase gemischt sind, zurückgeführt [10]. Eine schematische Darstellung der PS-Erweichung mit Variation der Segregationsstärke und der Erhöhung der Blockanzahl ist in Abbildung 46 in Form der Segmentdichteverteilung  $\rho(r)$  gezeigt. Für PS-PB-Diblockcopolymeren resultiert die Mikrophasenseparation in zwei reinen Phasen mit einer rechteckigen Segmentdichteverteilung (Abbildung 46A). Die Grenzfläche im SSL ist relativ schmal, kann aber durch Reduzierung von  $\chi N$  verbreitert werden [32]. In S-B-Blockcopolymeren mit statistischem Copolymer-Mittelblock befinden sich in der Weichphase bereits Styrolsegmente, so dass der Anteil an Butadiensegmenten (d.h. die Butadiensegmentdichte) in der Weichphase im Vergleich zu PS-PB-Diblockcopolymeren verringert ist (siehe Abbildung 46B). Hashimoto bezeichnete diesen Effekt als „Mixing in Domain“ [139]. Neben diesem Effekt resultiert die Verbesserung der Verträglichkeit zwischen den Phasen in einem partiellen Mischen von Styrol- mit Butadiensegmenten an der Domänengrenze. Dies wurde als „domain boundary mixing“ bezeichnet [139]. Mit NMR-Untersuchungen wurde durch Saalwächter et al. [128] gezeigt, dass mit Temperaturerhöhung der Anteil an beweglicher PS-Phase viel weiter in die Weichphase von PS-P(S-co-B)-Blockcopolymeren hineinreicht als bei Blockcopolymeren mit reiner PB-Phase, was auf eine breite Zwischenphase hindeutet. Die temperaturinduzierte Erweichung der Hartphase durch Mobilisierung von Styrol-Segmenten an der Grenzfläche und die Tendenz



zur Ausbildung einer breiten Phasengrenzfläche ist für Blockcopolymerer mit statistischen Copolymerketten stärker als für klassische PS-PB-Blockcopolymerer [128]. Das heißt, je höher der Styrolanteil im S/B-Block von PS-P(S-co-B)-Blockcopolymeren, umso größer die Verträglichkeit und somit auch die Breite der Phasengrenzfläche. Folglich verringert sich der effektive Anteil an PS-Hartphase (Abbildung 46B), was in der Erweichung der PS-Phase resultiert und für die Triblockcopolymerer in den DMA-Messungen in Kapitel 4.2 festgestellt wurde.



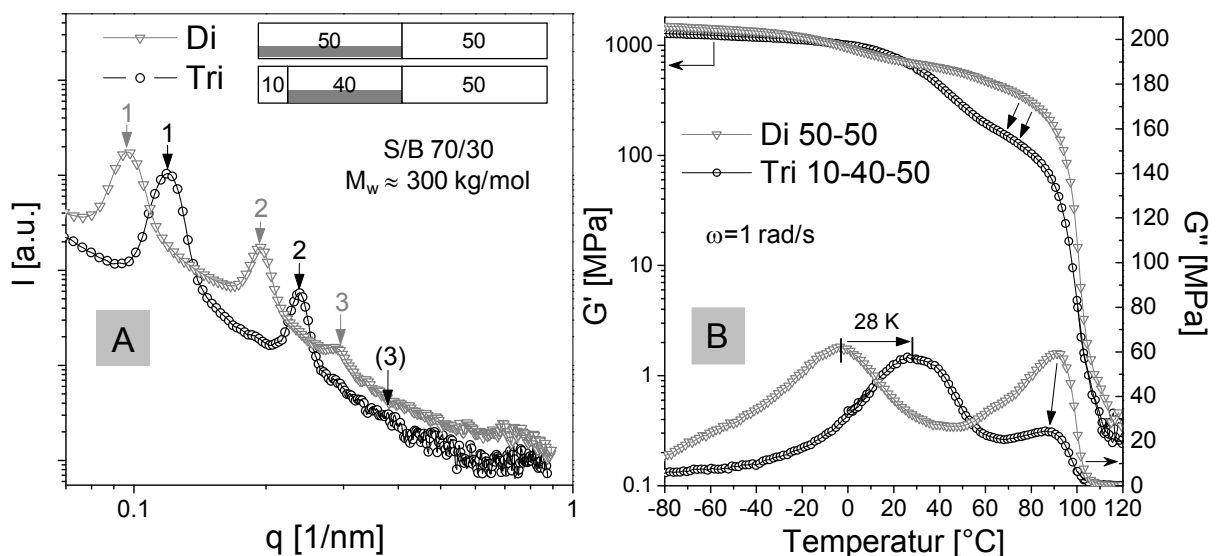
**Abbildung 46:** Schemata zur lokalen Segmentdichteverteilung für A) PS-PB-, B) PS-P(S-co-B)-Diblockcopolymerer in Anlehnung an [139] sowie C) PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymerer

Prinzipiell wächst der Anteil an Phasengrenzfläche auch mit Reduzierung der Domänengröße, so dass sich bei kleineren Domänen mehr Styrolsegmente in der Phasengrenzfläche befinden können. Die Verringerung der Langperiode bzw. der mittleren Domänengröße mit steigender Blockanzahl in Tri- und Pentablockcopolymeren und die effektive physikalische Verknüpfung über die glasartige PS-Phase resultiert in einem hohen Volumen an diffuser Phasengrenzfläche (diskutiert in [10]). Der Anteil an effektiver

Hartphase ist somit im Vergleich zu einem Diblockcopolymer mit gleichem  $M_w$  bedeutend geringer (siehe grauer Bereich in Abbildung 46C). Folglich nimmt die PS-Erweichung mit steigender Blockanzahl bei vergleichbarer Molmasse stark zu.

Neben der partiellen Mischbarkeit von Styrolsegmenten in der Phasengrenzfläche kann eine vollständige Vermischung eines PS-Außenblocks auftreten, wenn eine kritische Blocklänge unterschritten wird. Dieser Extremfall ist beispielhaft für das asymmetrische Triblockcopolymer LN-10-40-50 mit 70 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock und  $M_w \approx 300$  kg/mol in Abbildung 47 dargestellt. Die SAXS-Untersuchungen machen deutlich, dass sich eine lamellare Morphologie ausbildet ( $q_0:2q_0:3q_0$ ; Abbildung 47A). Im Vergleich zum lamellaren Diblockcopolymer Di50-50(70/30) ist trotz der vergleichbaren Gesamt molmasse die Langperiode und somit die mittlere Domänengröße um ca. 11 nm geringer.

In den DMA-Untersuchungen in Abbildung 47B verschiebt sich  $T_{g-S/B}$  für das asymmetrische Triblockcopolymer trotz gleicher S/B-Zusammensetzung um  $\approx 28$  K zu höheren Temperaturen. Der Masseanteil an Styrol in der S/B-Phase wurde mit der der FOX-Gleichung (Gl. 4.1, S. 49) berechnet und beträgt ca. 80 M.-%. Dieser Masseanteil setzt sich aus dem S/B-Block (70 M.-%) und dem kurzen PS-Außenblock (10 M.-%) zusammen, so dass der kurze PS-Außenblock nahezu vollständig in der S/B-Phase gemischt sein muss. Das Mischen der kurzen PS-Außenblöcke mit dem statistischen Copolymerblock resultiert gleichzeitig in einer verbesserten Verträglichkeit zwischen der S/B-Phase (inklusive kurzer PS-Block) und der PS-Phase. Dies wird an der Reduzierung der Domänengröße und der Erweichung der PS-Phase (Reduzierung von  $T_{g-PS-reich}$  und der Intensität des Maximums) im Vergleich zum lamellaren Diblockcopolymer Di50-50(70/30) deutlich.

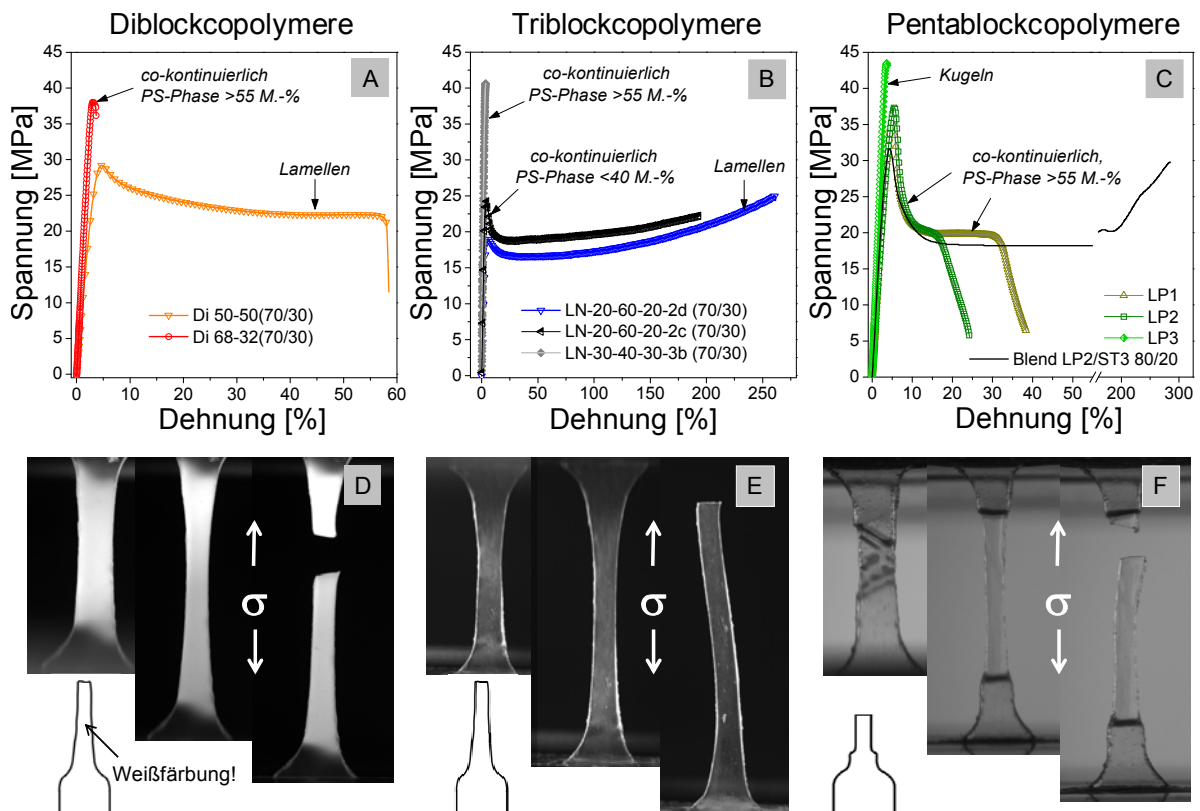


**Abbildung 47:** Einfluss der PS-Blocklänge eines stark asymmetrischen Triblockcopolymers mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block auf die Morphologie und die Mischbarkeit im Vergleich zu einem lamellaren Diblockcopolymer: A) SAXS-Streudiagramm  $I$  vs.  $q$  sowie B) Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  als Funktion der Temperatur (DMA)

### 5.3. Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften

#### 5.3.1. Mechanisches Verhalten

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften sind in dieser Arbeit besonders die Blockcopolymere interessant, die neben hohen Steifigkeiten und Festigkeiten eine adäquate Bruchdehnung aufweisen. Die untersuchten Diblockcopolymere zeigten mit Ausnahme des lamellaren Diblockcopolymers mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block sprödartiges Verhalten. Das Deformationsverhalten wird durch die glasartige Polystyrolphase dominiert. Der E-Modul der Diblockcopolymere erhöht sich mit steigendem Gesamtstyrolanteil und mit der PS-Außenblocklänge (siehe Tabelle 6). In Abbildung 48A ist das sprödartige Verhalten für das Diblockcopolymer Di68-32(70/30) mit co-kontinuierlicher Morphologie und 70 M.-% Styrol im S/B-Block dargestellt. In der Spannungs-Dehnungs-Kurve steigt die Spannung nahezu linear bis zu einem Maximum von ca.  $37,8 \pm 0,4$  MPa. Bei 3,6 % Dehnung erfolgt der Bruch.



**Abbildung 48:** Spannungs-Dehnungs-Verhaltenskurven abhängig von der Blockarchitektur und Morphologie für Lösungsfilme der A) Di-, B) Tri- und C) Pentablockcopolymere mit vergleichbarer Molmasse und 70 M.-% Styrol im S/B-Block sowie die Deformationsbilder der Zugprüfkörper oberhalb der Streckgrenze des D) lamellaren Diblockcopolymers, E) lamellaren Triblockcopolymers und F) vom Pentablockcopolymer mit co-kontinuierlicher Morphologie

Im Gegensatz zu den spröden Diblockcopolymeren weist das lamellare Diblockcopolymer Di50-50(70/30) mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block semi-duktiler Charakter mit einer

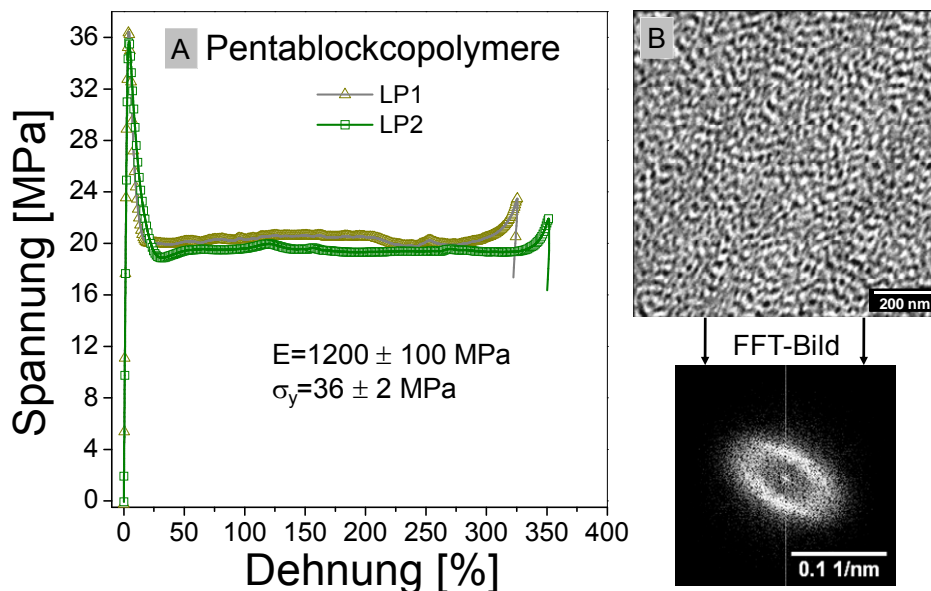
Streckspannung von  $\sigma_y = 29,5 \pm 1,2$  MPa und einem E-Modul von  $E = 818 \pm 5$  MPa auf. Nach der Streckgrenze bleibt die Spannung auf einem relativ hohen Niveau bis zum Bruch bei ca. 50 % Dehnung (siehe Abbildung 48A). Die Streckspannung und die Steifigkeit des lamellaren Diblockcopolymeren sind höher als für das lamellare Triblockcopolymer, aber vergleichbar mit den Triblockcopolymeren LN-20-60-20 mit schwach geordneten, wurmartigen Morphologien (siehe Abbildung 48B). Dem stehen die Erkenntnisse der Literatur (Kapitel 2.6.2, S. 22) entgegen, dass die mechanische Festigkeit für PS-PB-Diblockcopolymeren generell geringer ist als für PS-PB-PS-Triblockcopolymeren, so dass nur Triblockcopolymeren eine technische Relevanz erreicht haben [83, 84]. In PS-PB-Diblockcopolymeren liegen die PB-Kettenenden frei vor, so dass unter mechanischer Last die PB-Ketten entschlaufen können. Folglich werden nur geringe Festigkeiten erreicht. Bei Triblockcopolymeren wird der PB-Mittelblock effektiv durch die PS-Außenblöcke „vernetzt“, so dass die Entschlaufung verhindert wird. Spontak und Smith konnten diesen Effekt an einer Serie von PS-PI basierten Blockcopolymeren mit einer Erhöhung des E-Moduls, der Streckspannung sowie der Bruchdehnung mit steigender Blockanzahl eindrucksvoll nachweisen [10]. Da das untersuchte lamellare PS-P(S-co-B)-Diblockcopolymer aber ähnlich hohe Steifigkeiten und Festigkeiten wie die Triblockcopolymeren aufweist, wirkt sich der statistische Copolymerblock mit dem hohen Styrolanteil positiv auf die mechanische Stabilität aus. Es ist anzunehmen, dass durch den Einbau der Styrolsegmente und der daraus resultierende Erhöhung der Glasübergangstemperatur der S/B-Phase eine Entschlaufung der Polymerketten unter quasi-statischer Beanspruchung verhindert wird. Folglich können vergleichbare Steifigkeiten und Festigkeiten wie in den Triblockcopolymeren erreicht werden.

Die lamellaren Di- und Triblockcopolymeren mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block zeigen generell eine homogene makroskopische Deformation ohne signifikante Einschnürung der Zugprüfkörper. Beim Diblockcopolymer tritt aber während der Deformation eine starke Weißfärbung auf (Abbildung 48D), was auf eine Lochbildung und damit auf einen anderen Deformationsmechanismus als beim lamellaren Triblockcopolymer hindeutet.

Die Di- und Triblockcopolymeren mit co-kontinuierlicher Morphologie und einem PS-Blockanteil von >55 M.-% in Abbildung 48A und B versagen sprödeartig, während die Pentablockcopolymeren mit co-kontinuierlicher Morphologie (LP1 und LP2) trotz des hohen PS-Blockanteils >55 M.-% semi-duktilen Verhalten (siehe Abbildung 48C) aufweisen. Bei Erreichen der Streckgrenze bei einer Spannung von  $\sigma_y = 36 \pm 2$  MPa erfolgte bei den Pentablockcopolymeren LP1 und LP2 lokal eine Einschnürung des parallelen Probenanteils, was an den Deformationsbildern in Abbildung 48F deutlich wird. Mit fortlaufender Deformation wandert die Einschnürung durch den parallelen Probenanteil bis zum Bruch der Prüfkörper. Die Pentablockcopolymeren LP1 und LP2 zeigen keine Dehnverfestigung.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven gepresster Pentablockcopolymeren LP1 und LP2 in Abbildung 49A machen des Weiteren deutlich, dass im Vergleich zu den Lösungsfilmen

höhere Bruchdehnungen bis ca. 300 % erreicht werden können. Mit E-Moduli von  $E=1200 \pm 100$  MPa und Streckspannungen von  $36 \pm 2$  MPa weisen die Pentablockcopolymer LP1 und LP2 hohe Steifigkeiten und Festigkeiten bei einer gleichzeitig hohen Zähigkeit (Fläche unter der  $\sigma$ - $\epsilon$ -Kurve) auf. Für Pressplatten der Di- und Triblockcopolymer erhöht sich die Bruchdehnung nicht signifikant. Für das lamellare Diblockcopolymer reduziert sich die Bruchdehnung sogar minimal auf ca. 30 % (siehe Tabelle 6). Wie in allen untersuchten Proben sind die Streckspannungen sowie die E-Moduli für Pressplatten höher als für die Lösungsfilme. Die Morphologien der gepressten Pentablockcopolymer LP1 und LP2 weisen eine geringe Vorzugsorientierung auf, was an der TEM-Aufnahme und dem elliptischen Reflex des FFT-Bildes in Abbildung 49B deutlich wird. Der Einfluss der Strukturorientierung auf die mechanischen Eigenschaften wird in Kapitel 6 näher diskutiert.



**Abbildung 49:** Spannungs-Dehnungs-Verhalten der gepressten Pentablockcopolymer LP1 und LP2 und die repräsentative Morphologie für LP1; Das FFT-Bild verdeutlicht die lokale Orientierung der Morphologie.

Die Ausbildung einer Morphologie mit S/B-Inklusionen durch Erhöhung des Styrolanteils mit Verkürzung der S/B-Blöcke für die Pentablockcopolymer LP3 und LP4 resultiert in sprödem Verhalten und ist beispielhaft für LP3 in Abbildung 48C dargestellt.

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Pentablockcopolymer mit schwach geordneten, wurmartigen Morphologien im Vergleich zu den Di- und Triblockcopolymeren kann auf die effektive „physikalische Vernetzung“ der Weichphase durch die glasartige PS-Phase und die breite Phasengrenzfläche zurückgeführt werden. Aufgrund der Vielzahl an brückenbildenden Konformationen in den Pentablockcopolymeren, wie in Abbildung 11, S. 23 dargestellt, kann die Weichphase höhere Spannungen aufnehmen. Erfolgt aber eine

Vermischung der S/B-Blöcke (70/30) mit der PS-Phase wie in LP3 und LP4, so dass das Deformationsverhalten von der Hartphase dominiert wird, tritt sprödes Materialverhalten auf. Desweiteren konnte durch das Zumischen geringer Mengen des Sternblockcopolymer ST3 (20 M.-%) zum Pentablockcopolymer LP2 die Bruchdehnung der Lösungsfilme signifikant erhöht werden (>260 %), während sich die Streckspannung und Steifigkeit im Vergleich zum reinen Pentablockcopolymer LP2 nur geringfügig reduzierte (siehe Abbildung 48C). Der Dehnverfestigungsbereich und zwei signifikante Reflexe mit der Abfolge 1:2 in den Streukurven der SAXS-Untersuchungen (hier nicht gezeigt) deuten auf eine lamellare Morphologie hin. Das heißt, über das gezielte Mischen der Pentablockcopolymer mit geringen Anteilen des Sternblockcopolymer können die Morphologie und speziell die Zähigkeit maßgeschneidert werden. Aufgrund der guten Verträglichkeit der PS-P(S-co-B)-PS-P(S-co-B)-PS-Pentablockcopolymer mit Polystyrol sind auch prinzipiell Blends mit PS möglich, so dass Materialkosten gesenkt werden können.

**Tabelle 6:** Morphologien, Strukturgrößen, dynamische Glasübergangstemperaturen ( $G''$ , DMA) sowie E-Moduli und Bruchdehnungen der Di- und Pentablockcopolymer (P kennzeichnet die mechanischen Eigenschaften der Pressplatten.)

Proben	Morphologie	gesamter Styrolanteil [M.-%]	Langperiode $d_0$ *1 [nm]	$T_{g-S/B}$ *2 [°C]	$T_{g-PS-reich}$ *2 [°C]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchdehnung [%]
Di 50-50 (70/30)	LAM	85	64	-3	91	818 ± 5 P: 1553 ± 89	92 ± 28 P: 32 ± 23
Di 68-32 (70/30)	co-kontinuierlich / wurmartig	92	57	10	92	1460 ± 59 P: 1814 ± 107	3,4 ± 0,3 P: 3,5 ± 0,5
Di 55-45 (75/25)	LAM	89	54	29	86	1330 ± 106 P: 1681 ± 192	3,3 ± 0,1 P: 3,8 ± 0,7
Di 65-35 (75/25)	schwach geordnet	91	60	28	89	P: 2219 ± 290	P: 2,3 ± 0,5
Di 80-20 (75/25)	schwach geordnet	95	50	31	85	P: 2419 ± 198	P: 2,8 ± 0,6
LP1	schwach geordnet, co-kontinuierlich	84	35	-11	64	838 ± 41 P: 1210 ± 79	43 ± 27 P: 257 ± 130
LP2	schwach geordnet, co-kontinuierlich	84	36	-13	65	833 ± 39 P: 1260 ± 35	36 ± 30 P: 306 ± 81
LP3	S/B-Kugeln	91	32	-34	79	1200 ± 151 P: 2378 ± 115	3,6 ± 0,4 P: 1,9 ± 0,2
LP4		92		(-40)	66	P: 2390 ± 124	P: 1,8 ± 0,1
LP2/ST3 80/20	LAM	82	35			885 ± 50	262 ± 30

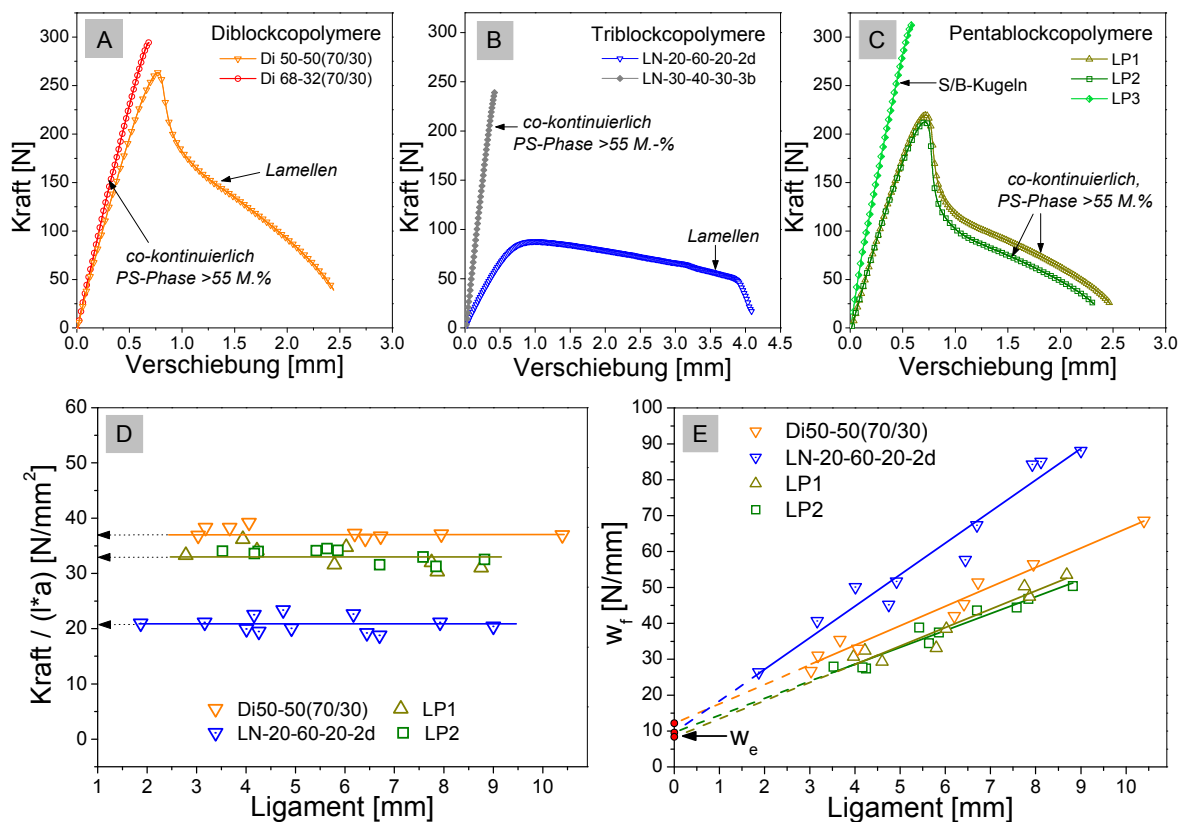
\*1 Die Langperiode  $d_0$  wurde aus dem  $q_0$ -Streureflex der SAXS-Untersuchungen bestimmt. \*2 Die dynamischen Glasübergangstemperaturen wurden aus den Maxima der Verlustmoduli  $G''$  der DMA-Messungen (1 rad/s) ermittelt.

### 5.3.2. Bruchverhalten und Bruchmechanismen

Das Bruchverhalten der gepressten Proben ist in Form der Kraft-Verschiebungs-Kurven für die Di-, Tri- und Pentablockcopolymer mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block und einem  $M_w$  von  $\approx 300$  kg/mol in Abbildung 50A-C dargestellt. Die Proben, die bereits im Zugversuch sprödes Verhalten aufwiesen, zeigen auch in den bruchmechanischen Untersuchungen keine

signifikanten plastischen Deformationen vor der Risspitze und versagen durch instabile Rissausbreitung. In den Kraft-Verschiebungs-Kurven der Di- und Triblockcopolymeren mit co-kontinuierlicher Morphologie (Di68-32(70/30), LN-30-40-30-3b) und einem PS-Blockanteil von >55 M.-% erfolgt der Bruch bereits nach dem Erreichen des Kraftmaximums, während sich für die Pentablockcopolymeren LP1 und LP2 mit co-kontinuierlicher Morphologie der Riss zu Beginn des Versuchs stark aufweitet („crack blunting“). Nach dem Kraftmaximum findet die Plastifizierung des Bereichs zwischen den Kerben statt. Anschließend erfolgt eine stabile Rissausbreitung und der Riss wandert allmählich ins Material. Die Kraft reduziert sich mit weiterer Verschiebung.

Die lamellaren Di- und Triblockcopolymeren zeigen ebenfalls eine vollständige Plastifizierung des Ligamentes. Danach setzt die stabile Rissausbreitung ein. Der Verlauf der Kraft-Verschiebungs-Kurven der semi-duktilen Di- und Pentablockcopolymeren ähnelt sich stark. Allerdings tritt im lamellaren Diblockcopolymer eine höhere Maximalkraft bei einem konstanten Ligament auf als bei den Pentablockcopolymeren. Die Auftragung der auf den Ligamentbereich normierten Maximalkraft in Abbildung 50D verdeutlicht dies. Die Initiierung des Risses erfolgt somit bei höheren Kräften. Das lamellare Triblockcopolymer hingegen weist die geringste normierte Kraft auf. Der Verlauf der Kraft-Verschiebungs-Kurve ist relativ flach und deutet auf eine homogene Deformation hin.

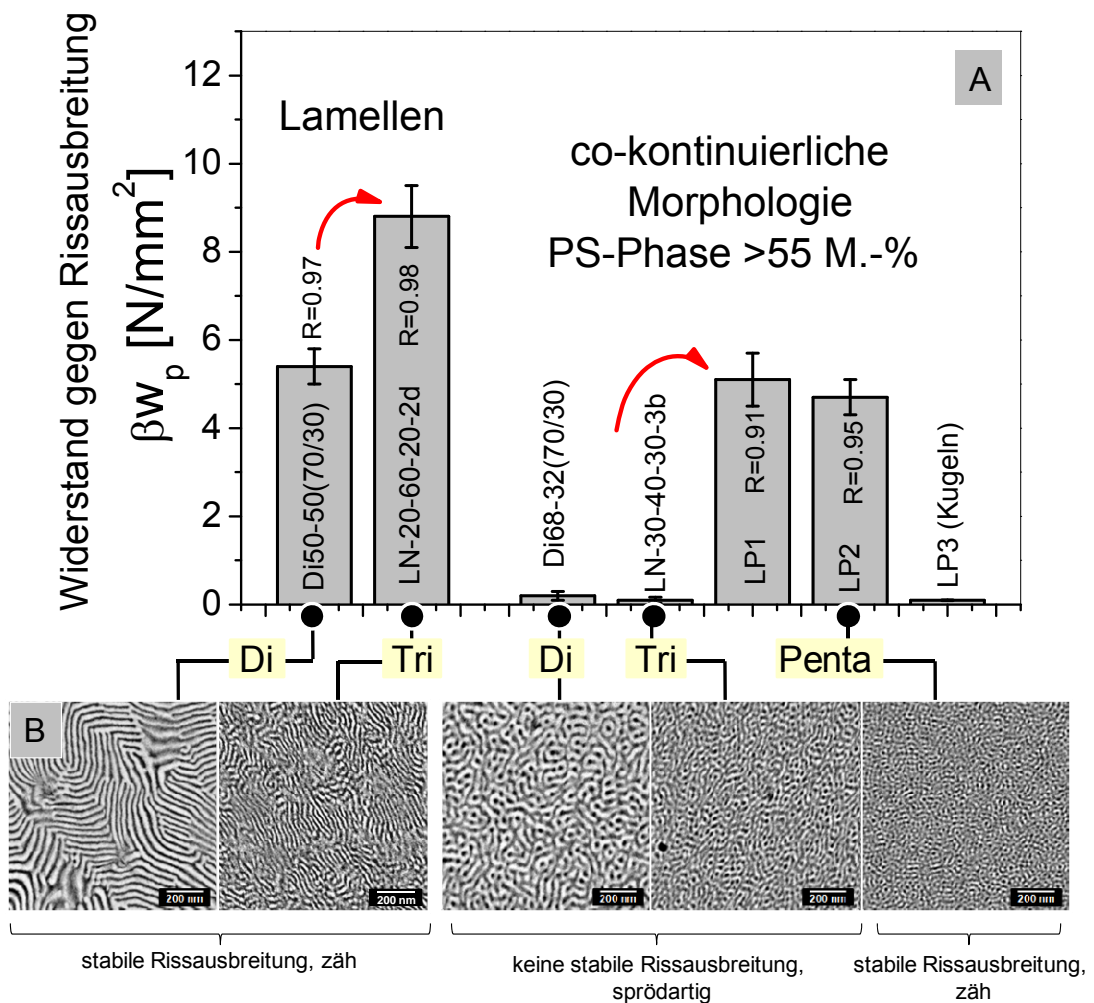


**Abbildung 50:** Kraft-Verschiebungs-Kurven der A) Di-, B) Tri- und C) Pentablockcopolymeren mit vergleichbarer Molmasse und 70 M.-% Styrol im S/B-Block, D) auf die Ligamentfläche normierte Kraft sowie E) spezifische Brucharbeit  $w_f$  als Funktion der Ligamentlänge für die zähen BCPE



Die weitere Auswertung des bruchmechanischen Verhaltens erfolgte unter Anwendung des EWF-Konzeptes (siehe Kapitel 3.6.2). Die Gültigkeitsbedingungen waren für die semi-duktilen und duktilen Materialien erfüllt (ESZ, siehe Abbildung 50D). Die Kraft-Verschiebungs-Kurven waren selbstähnlich, so dass für den gewählten Ligamentbereich dieselben Bruchprozesse und somit keine zäh-zu-spröd-Übergänge auftreten.

Der Widerstand gegen Rissinitiiierung  $w_e$  in Abbildung 50E ist für das lamellare Diblockcopolymer mit  $w_e \approx 12$  N/mm am höchsten, während das lamellare Triblockcopolymer und die Pentablockcopolymer LP1 und LP2 einen  $w_e$ -Wert von  $\approx 8$ -10 N/mm aufweisen. In Kapitel 4.4.1 (S. 54) wurde bereits gezeigt, dass besonders der Widerstand gegen Rissausbreitung  $\beta w_p$  bei konstanter Blockarchitektur sensibel auf eine Morphologieänderung reagiert, so dass hier speziell auf diesen EWF-Parameter eingegangen wird. Der Einfluss der Blockanzahl und Morphologie auf  $\beta w_p$  ist für die Di-, Tri- und Pentablockcopolymer mit 70 M.-% im S/B-Block und einem  $M_w \approx 300$  kg/mol in Abbildung 51 dargestellt.



**Abbildung 51:** Widerstand gegen Rissausbreitung  $\beta w_p$  für die Di-, Tri- und Pentablockcopolymer mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block und einem  $M_w$  von  $\approx 300$  kg/mol und B) TEM-Aufnahmen der lamellaren Blockcopolymer sowie der Proben mit co-kontinuierlicher Morphologie und einem Anteil an PS-Blöcken  $\geq 55$  M.-% (Mit steigender Blockanzahl erfolgt ein spröd-zu-duktil Übergang.)



Die Werte der spröden Proben wurden zum quantitativen Vergleich mit den semi-duktilen und duktilen Blockcopolymeren ebenfalls aufgetragen. Da keine stabile Rissausbreitung auftritt und nur wenig Energie während des Bruchprozesses dissipiert sind die Kennwerte nahezu Null.

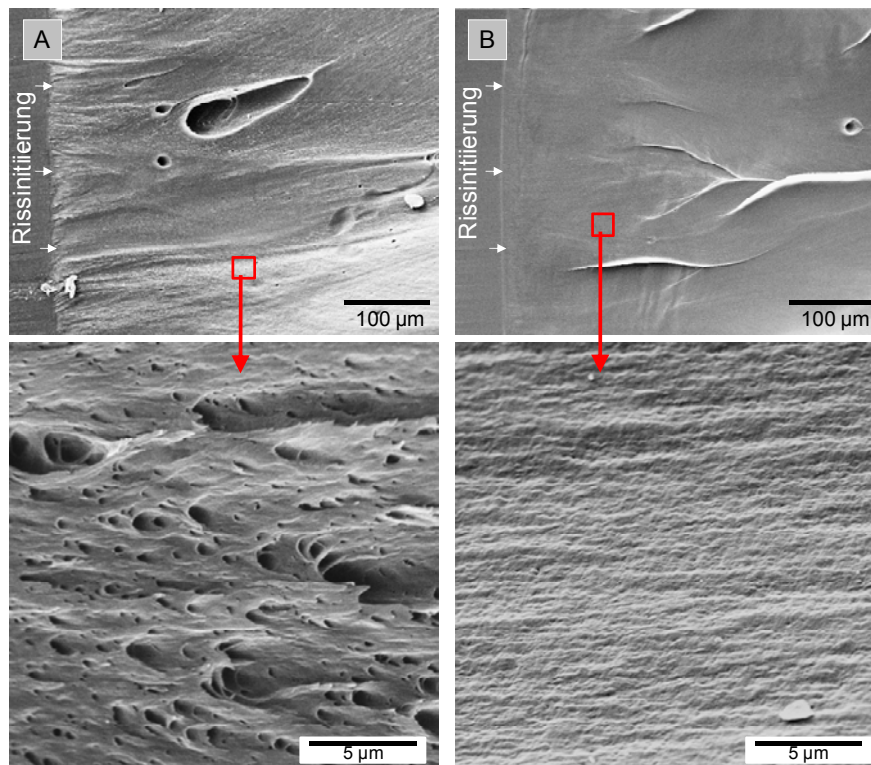
Die lamellare Morphologie bei dem Diblockcopolymer resultiert in einer stabilen Rissausbreitung mit einem  $\beta_{WP}$  von  $5,4 \pm 0,4 \text{ N/mm}^2$ , vergleichbar mit den semi-duktilen Triblockcopolymeren mit wurmartiger Morphologie aus Kapitel 4. Das lamellare Triblockcopolymer hingegen weist einen höheren Widerstand gegen Rissausbreitung von  $\beta_{WP} \approx 8,8 \pm 0,7 \text{ N/mm}^2$  auf, was auf eine höherer Energiedissipation während des Bruchprozess hindeutend.

Di- und Triblockcopolymere mit co-kontinuierlicher Morphologie und hohem PS-Blockanteil (>55 M.-%) versagen sprödartig ohne nennenswerte plastische Deformationen. Die Pentablockcopolymere mit co-kontinuierlicher Morphologie hingegen weisen aber eine stabile Rissausbreitung mit einem Widerstand gegen Rissausbreitung von  $\beta_{WP} \approx 4,1 \pm 0,6 \text{ N/mm}^2$  (LP2) und  $4,7 \pm 0,3 \text{ N/mm}^2$  (LP1) auf. Ein spröd-zu-zäh-Übergang mit Erhöhung der Blockanzahl von Tri auf Penta wurde ebenfalls von Bates und Mitarbeitern für teilkristalline Blockcopolymere gefunden und auf die höhere Anzahl an brückenbildenden Ketten in den Pentablockcopolymeren zurückgeführt [91]. Für die hier untersuchten Blockcopolymere scheint neben dem Einfluss der brückenbildenden Konformationen auch die Reduzierung der Domänengröße eine entscheidende Rolle zu spielen, da auch für die Blockcopolymere mit lamellarer Morphologie die Erhöhung der Blockanzahl und gleichzeitige Reduzierung der Domänengröße in einer Verbesserung des Widerstandes gegen Rissausbreitung  $\beta_{WP}$  resultiert. Beispielhaft zeigen die TEM-Aufnahmen in Abbildung 51B die sukzessive Erniedrigung der Domänengröße mit Erhöhung der Blockanzahl für Proben mit Lamellen und co-kontinuierlichen Morphologien. Um den Einfluss der Domänengröße und der Brücken-Konformationen auf die bruchmechanischen Eigenschaften dieser schwach entmischten Blockcopolymere zu verstehen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Hier bietet sich eine Serie von Pentablockcopolymeren an, bei der die S/B-Zusammensetzung und die Blockanteile systematisch variiert werden.

Das lamellare Diblockcopolymer weist als einziges der untersuchten Diblockcopolymere eine stabile Rissausbreitung und einen hohen Widerstand gegen Rissausbreitung auf, was prinzipiell die Ergebnisse aus 4.4 bestätigt, dass sich lamellare Strukturen günstig auf die Bruchzähigkeit auswirken. Die REM-Untersuchungen der Bruchflächen des Diblockcopolymers in Abbildung 52A deuten aber auf einen anderen Bruchmechanismus als bei den semi-duktilen Tri- und Pentablockcopolymeren hin. Eine Vielzahl von Löchern bzw. Hohlräumen auf der Bruchfläche des lamellaren Diblockcopolymers sind charakteristisch für einen Kavitationsmechanismus. Für klassische PS-PB-Diblockcopolymere mit geringen PS-Anteilen wurde ein Kavitationsmodell durch Argon und Mitarbeiter [88, 89] beschrieben, welches von einer Hohlräumbildung in der PB-Phase ausgeht. Unter Deformation verformt

sich die Weichphase bis die kritische Spannung für die Bildung von Kavitäten erreicht ist. Die PB-Domänen reißen auf und in der Weichphase entstehen Löcher, so dass sich eine zelluläre Struktur ausbildet. In dem hier untersuchten lamellaren PS-P(S-co-B)-Diblockcopolymer können sich möglicherweise lokal die Butadienkettensegmente in der S/B-Phase trotz des Einbaus von Styrolsegmenten umordnen, so dass Kavitäten entstehen. Andererseits ist die durch Adhikari et al. beschriebene kritische PS-Domänengröße für Crazing in der PS-Phase ( $d_{PS-crit.} \approx 20-30 \text{ nm}$  [62, 103]) mit  $d_{PS} \approx 32 \text{ nm}$  überschritten, so dass auch von einem „Craze“-artigen Mechanismus, der in der PS-Phase startet, ausgegangen werden kann. Um dies im Detail zu klären, wären Untersuchungen des Deformationsverhaltens an kontrastierten Proben mit der Elektronenmikroskopie sinnvoll.

Die Bruchfläche des Pentablockcopolymer in Abbildung 52B zeigt eine relativ flache Bruchfläche mit stark verstrecktem Polymermaterial vergleichbar mit den Bruchflächen der semi-duktilen Triblockcopolymer in Abbildung 31B (S. 62). Dies ist charakteristisch für Scherfließen und hohe plastische Verformungen im Material. In Bereichen mit hohen Spannungsspitzen sind vereinzelt Mikrohohlräume vorzufinden. Ein Kavitationsmechanismus bzw. „Craze“-artiger Deformationsmechanismus tritt für die Pentablockcopolymer LP1 und LP2 nicht auf, da die PS-Domänengrößen auf Grund des speziellen Blockaufbaus bedeutend geringer als die kritische PS-Domänengröße für Crazing sind.



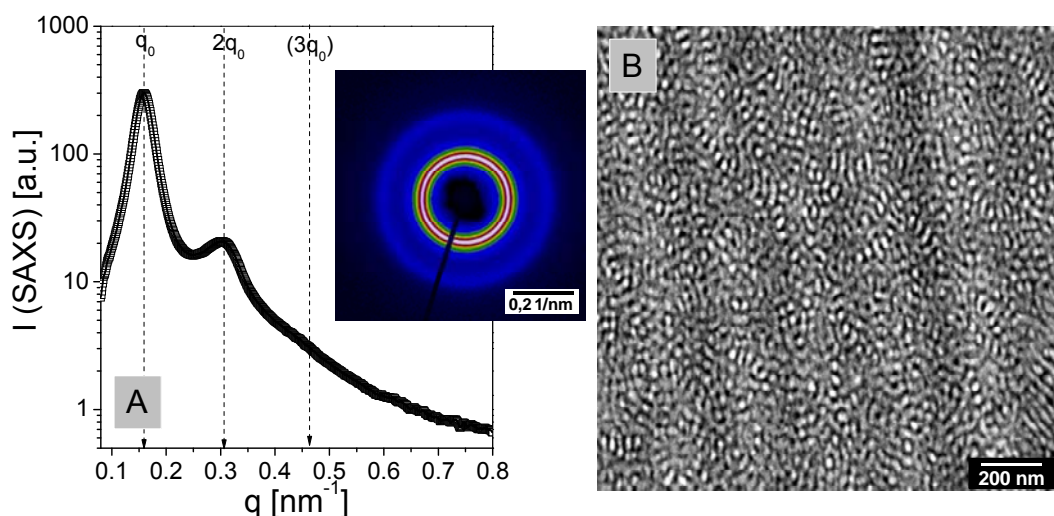
**Abbildung 52:** REM-Aufnahmen der Bruchflächen A) des zähen lamellaren Diblockcopolymer Di50-50(70/30) mit einer Vielzahl von mikrometergroßen Löchern auf der Bruchfläche und B) des zähen Pentablockcopolymer LP2

## 6. Mechanisches und bruchmechanisches Verhalten von scherorientierten PS-P(S-co-B)-Blockcopolymeren

Die Struktur-Eigenschafts-Korrelationen in Kapitel 4 und 5 erfolgten an Lösungsfilmen und gepressten Platten. Die Morphologien können sich nahezu unter Gleichgewichtsbedingungen ausbilden. Kommerziell erhältliche Blockcopolymeren werden allerdings üblicherweise durch Spritzguss oder Extrusion verarbeitet. Die Scherkräfte in der Schmelze sowie an den Düsen können dabei in einer Orientierung der Mikrostrukturen resultieren und folglich eine Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften bewirken. Wie bereits in Kapitel 2.5, S. 17 angedeutet, beschäftigen sich viele Forschergruppen mit der Strukturorientierung unter idealisierten Bedingungen im Rheometer bzw. in speziellen Scherapparaturen. Wenige Arbeiten befassen sich dagegen mit den technisch relevanten Verarbeitungsprozessen und dem Einfluss auf das Orientierungsverhalten sowie den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften. Im folgenden Kapitel soll daher kurz der Einfluss der Strukturorientierung durch Extrusion auf die mechanischen sowie bruchmechanischen Eigenschaften eines sternförmigen Blockcopolymeren auf Basis von PS- und P(S-co-B)-Blöcken diskutiert werden.

### 6.1. Strukturorientierung und Morphologie

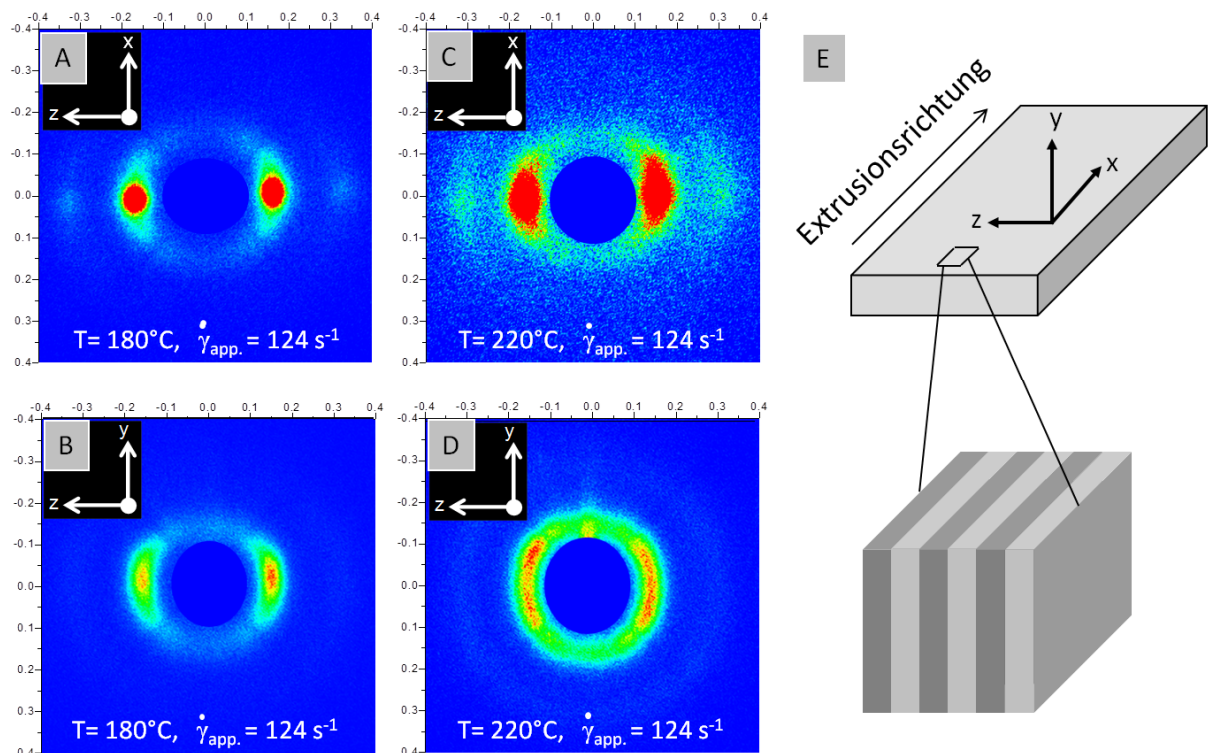
Neben TEM-Untersuchungen erfolgte die Strukturaufklärung vorwiegend mit 2D-SAXS, da mit dieser Methode direkte Rückschlüsse auf die Orientierung der Strukturen über einen größeren Probenbereich gezogen werden können. Das 2D-SAXS-Bild des Lösungsfilms in Abbildung 53A zeigt zwei kreisförmige Streureflexe, die charakteristisch für eine isotrope Kornstruktur sind.



**Abbildung 53:** Morphologie des isotropen Sternblockcopolymeren ST3 (Lösungsfilm mit Toluol): A) Synchrotron-SAXS-Streukurve und 2D-SAXS-Bild sowie B) TEM-Aufnahme der Morphologie

Das Reflexverhältnis von  $1q_0:2q_0$  deutet auf eine lamellenartige Morphologie hin. Eine eindeutige Identifizierung der Morphologie mit SAXS ist jedoch nicht möglich, da keine signifikanten Reflexe höherer Ordnung auftreten. Die TEM-Aufnahme der Lösungsfilm-morphologie des ST3 in Abbildung 53B zeigt eine co-kontinuierliche Morphologie ohne Vorzugsorientierung. Lokal treten Bereiche mit gekrümmten Lamellen auf. Adhikari und Koautoren beschrieben die Morphologie des Sternblockcopolymeren unabhängig von den Herstellungsbedingungen als co-kontinuierliche Netzwerkstruktur - ähnlich einer gyroiden Struktur mit einem kontinuierlichen Netzwerk aus PS-Domänen, welche in der P(S-co-B)-Phase dispergiert sind [102]. Im Phasendiagramm befindet sich diese Morphologie zwischen der lamellaren und gyroiden Struktur. Eigene Untersuchungen zeigten, dass bereits das Zumischen geringer Mengen an kurzkettigem Polystyrol (1,5 M.-%;  $M_w \approx 5000$  g/mol) in einer lokalen Umordnung und der Ausbildung von lamellaren Bereichen resultierte [140]. Dies macht deutlich, dass die Morphologie nicht stabil und somit möglicherweise auch leicht durch Scherkräfte beeinflussbar ist.

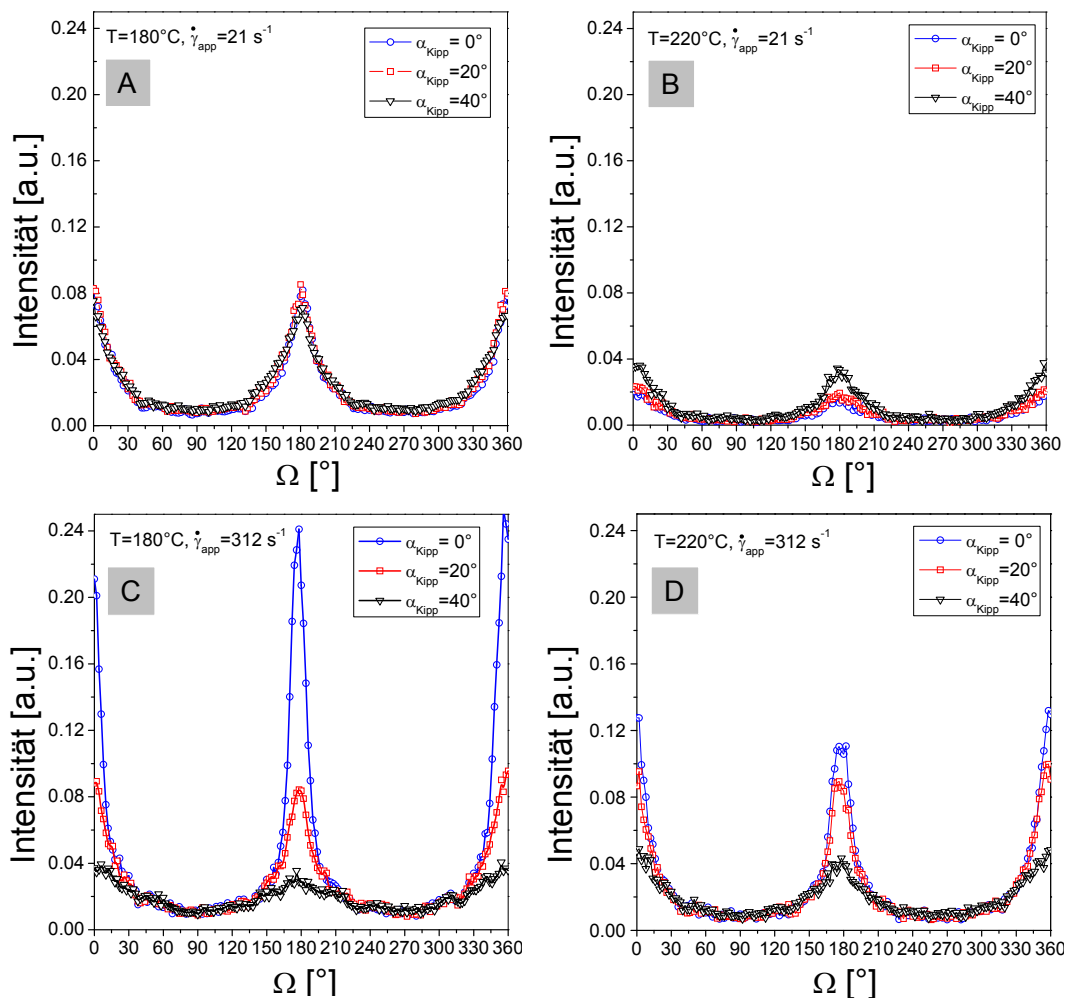
Die 2D-SAXS-Bilder der extrudierten Blockcopolymeren weisen im Gegensatz zu den kreisförmigen Reflexen des Lösungsfilms bereits bei geringen Scherraten ( $21 \text{ s}^{-1}$ ) sichelförmige Reflexe und somit eine Orientierung auf. In Abbildung 54 sind beispielhaft die 2D-SAXS-Bilder der x-z- und y-z-Ebene für Proben, die bei einer scheinbaren Scherrate  $\dot{\gamma}_{app}$  von  $124 \text{ s}^{-1}$  bei  $T=180 \text{ °C}$  sowie  $220 \text{ °C}$  extrudiert wurden, dargestellt.



**Abbildung 54:** 2D-SAXS-Bilder der scherorientierten Blockcopolymeren für  $\dot{\gamma}_{app}=124 \text{ s}^{-1}$  bei  $180 \text{ °C}$  in A) x-z-Ebene, B) y-z-Ebene sowie für  $220 \text{ °C}$  in C) x-z-Ebene, D) y-z-Ebene (Intensitäten sind vergleichbar) und E) Schema der senkrechten Orientierung mit Koordinatensystem

Die auftretenden Reflexe in äquatorialer Richtung in den 2D-SAXS-Bildern deuten auf eine lamellenartige Struktur hin ( $1q_0:2q_0$ ). Bei  $\dot{\gamma}_{app}=124\text{ s}^{-1}$  und  $180\text{ °C}$  sind für beide Durchstrahlrichtungen die Streureflexe nahezu punktförmig. Das heißt, die lamellenartigen Strukturen stehen nahezu senkrecht auf der x-z-Ebene und sind in Extrusionsrichtung orientiert (siehe Schema der senkrechten Orientierung in Abbildung 54E). Die Temperaturerhöhung von  $180\text{ °C}$  auf  $220\text{ °C}$  bei konstanter Scherrate von  $\dot{\gamma}_{app}=124\text{ s}^{-1}$  resultiert in einem 2D-SAXS-Bild mit eher elliptischen Reflexen. Folglich nimmt die Orientierung der Mikrostruktur bei Temperaturerhöhung auf  $220\text{ °C}$  ab. Somit ist bei geringeren Temperaturen die senkrechte Orientierung ausgeprägter, das heißt, die Grenzflächen der Struktur stehen bei  $\dot{\gamma}_{app}=124\text{ s}^{-1}$  nahezu senkrecht auf der Extrusionsebene (x-z).

Die Auftragung der Intensität über den azimuthalen Winkel  $\Omega$  für verschiedene Kippwinkel  $\alpha_{Kipp}$  in Abbildung 55 verdeutlicht den Einfluss niedriger und hoher Scherraten auf die Strukturorientierung bei  $T=180\text{ °C}$  und  $T=220\text{ °C}$ .

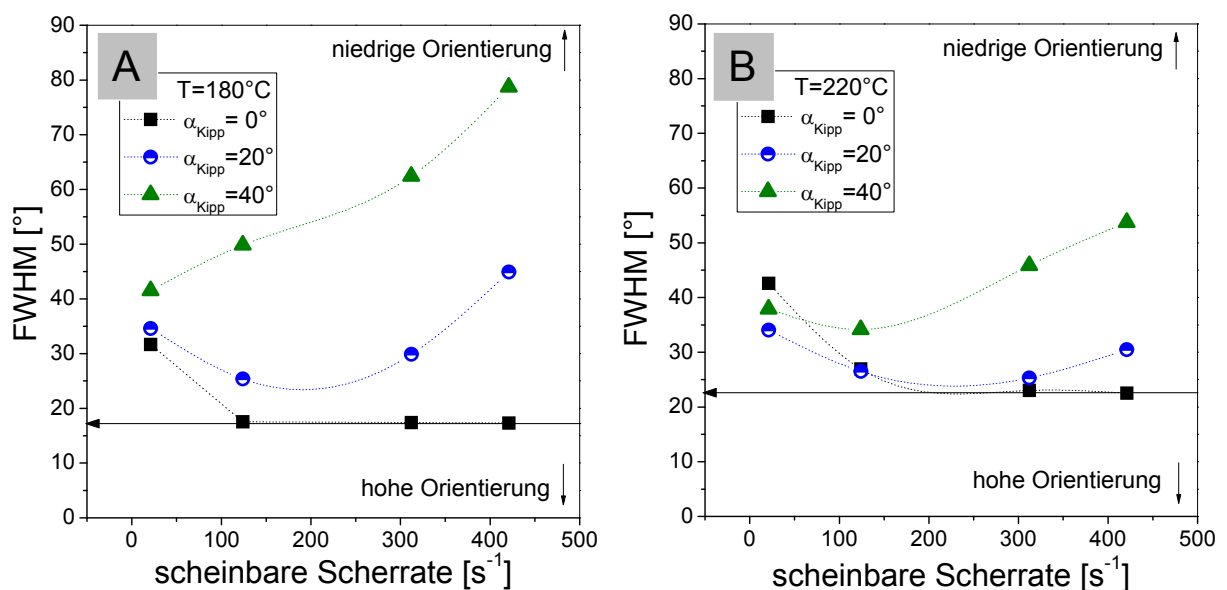


**Abbildung 55:** Streuintensität als Funktion des azimuthalen Winkels  $\Omega$  für das scherorientierte Sternblockcopolymer bei  $\dot{\gamma}_{app}=21\text{ s}^{-1}$  (A, B) und  $\dot{\gamma}_{app}=312\text{ s}^{-1}$  (C, D) für verschiedene Kippwinkel



Für  $\dot{\gamma}_{app}=21\text{ s}^{-1}$  bei  $T=180\text{ °C}$  (A) und  $T=220\text{ °C}$  (B) ist die Intensität über  $\Omega$  für alle drei Kippwinkel ( $0^\circ, 20^\circ, 40^\circ$ ) vergleichbar. Demzufolge existieren in Extrusionsrichtung orientierte lamellare Bereiche, die senkrecht auf der Extrusionsebene stehen, aber auch um  $20^\circ$  und  $40^\circ$  gekippt sind. Die Erhöhung der Scherrate auf ca.  $312\text{ s}^{-1}$  resultiert in einem höheren Anteil an senkrecht auf der Extrusionsebene ( $x$ - $z$ ) stehenden Lamellen, ersichtlich an der höheren Streuintensität für  $\alpha_{Kipp}=0^\circ$ . Gleichzeitig reduziert sich die Zahl der Lamellen, die in einem Winkel von  $40^\circ$  zur Extrusionsebene liegen für  $T=180\text{ °C}$ . Bei  $\dot{\gamma}_{app}=440\text{ s}^{-1}$  existiert nur noch ein schwacher Reflex bei einem Kippwinkel von  $40^\circ$ . Des Weiteren verringert sich auch bei beiden Temperaturen die maximale Intensität für  $\alpha_{Kipp}=0^\circ$  bei  $\dot{\gamma}_{app}=440\text{ s}^{-1}$ . Möglicherweise erfolgt eine Umorientierung bzw. Zerstörung der orientierten Mikrostruktur bei hohen Scherraten, wie bereits von Geiger et al. mittels Kapillarviskosimetrie für dieses untersuchte Sternblockcopolymer [74] beschrieben.

Die azimutale Breite  $\Delta\Omega$  des Streureflexes ist ein Maß für den Orientierungsgrad [141]. In dieser Arbeit wurde die Halbwertsbreite FWHM der  $I$ - $\Omega$ -Kurve über einen Fit mit der Gauß-Funktion ermittelt und als qualitatives Maß für die Orientierung herangezogen. Ein hoher FWHM-Wert deutet auf eine geringe Orientierung und ein geringer FWHM-Wert auf einen hohen Orientierungsgrad hin. Abbildung 56 macht deutlich, dass die FWHM-Werte abhängig von der scheinbaren Scherrate und vom Kippwinkel  $\alpha_{Kipp}$  stark variieren. Für  $\alpha_{Kipp}=0$  reduziert sich der FWHM-Wert mit Erhöhung der Scherrate von  $21\text{ s}^{-1}$  auf  $124\text{ s}^{-1}$  von  $32^\circ$  auf  $18^\circ$  für  $T=180\text{ °C}$  und von  $43^\circ$  auf  $22^\circ$  für  $T=220\text{ °C}$  und bleibt mit steigender Scherrate nahezu konstant. Somit nimmt die Orientierung bei  $\dot{\gamma}_{app}=124\text{ s}^{-1}$  stark zu, aber verändert sich bei höheren Scherraten nur geringfügig.

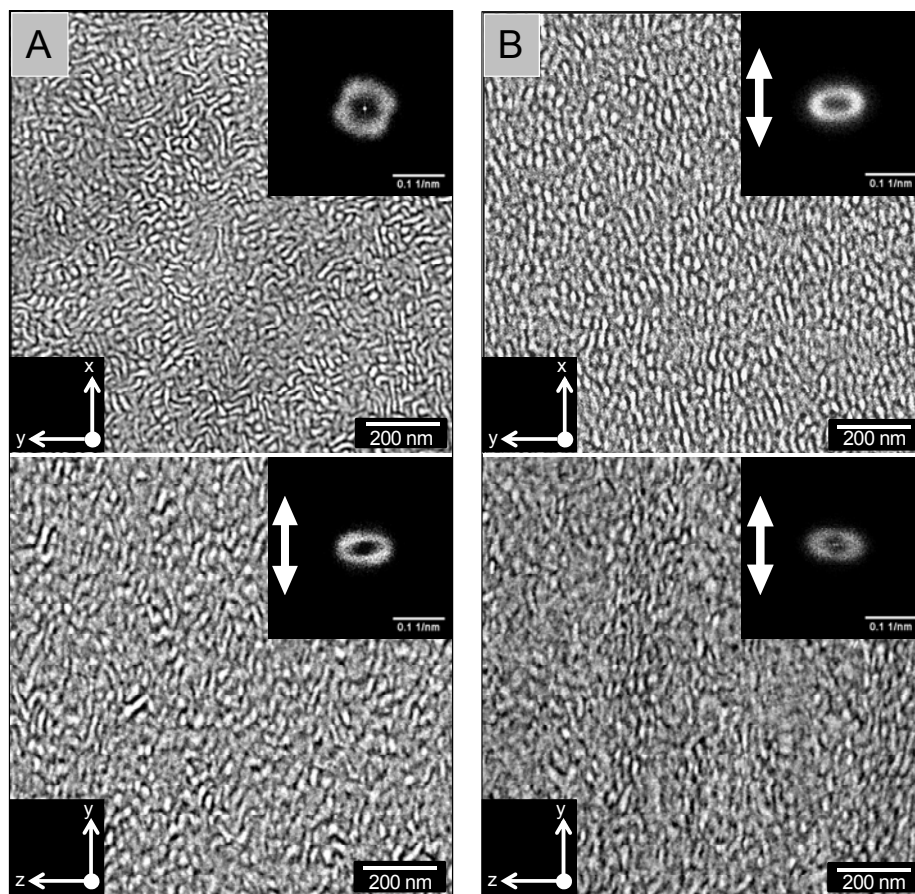


**Abbildung 56:** Einfluss der Scherrate auf den Orientierungsgrad: Halbwertsbreite FWHM (Gaußfit aus  $I=f(\Omega)$ ) als Funktion der scheinbaren Scherrate für die Temperaturen A)  $T=180\text{ °C}$  und B)  $T=220\text{ °C}$

Desweiteren sind der Anteil und die Orientierung der senkrecht auf der Extrusionsebene stehenden lamellaren Strukturen ( $\alpha_{Kipp}=0^\circ$ ) für  $T=180^\circ\text{C}$  höher als für  $T=220^\circ\text{C}$ .

Die FWHM-Werte für  $\alpha_{Kipp}=40^\circ$ , charakteristisch für Strukturen die um einen Winkel von  $40^\circ$  gekippt sind, erhöhen sich mit steigender Scherrate. Bei  $T=180^\circ\text{C}$  ist die Erhöhung der FWHM-Werte ausgeprägter als bei Temperaturen von  $220^\circ\text{C}$ . Folglich reduziert sich die Orientierung und möglicherweise auch der Anteil von um  $40^\circ$  gekippten Strukturen speziell für  $T=180^\circ\text{C}$  mit Erhöhung der Scherrate erheblich.

In Abbildung 57 sind die TEM-Aufnahmen der Morphologie für die Extrusionstemperatur von  $180^\circ\text{C}$  und die Scherraten von  $21\text{ s}^{-1}$  und  $312\text{ s}^{-1}$  dargestellt. Es ist bekannt, dass die lokale Morphologie an der Oberfläche und in Randbereichen der Extrudate geringfügig von der Morphologie im Volumen abweichen kann. Daher erfolgte die Probenentnahme aus der Mitte der extrudierten Platten.



**Abbildung 57:** TEM-Aufnahmen des scherorientierten Sternblockcopolymeren in indifferenten Richtungen (x-y) und in Extrusionsrichtung (y-z) hergestellt bei  $T=180^\circ\text{C}$  und Scherraten von A)  $\dot{\gamma}_{app}=21\text{ s}^{-1}$  sowie B)  $\dot{\gamma}_{app}=312\text{ s}^{-1}$

Bei geringen Scherraten von  $21\text{ s}^{-1}$  zeigen die TEM-Aufnahmen in x-y-Ebene (indifferente Richtung) für beide Herstellungstemperaturen eine schwach geordnete, co-kontinuierliche Morphologie ohne Vorzugsorientierung. Lokal sind kurze und geknickte Lamellen

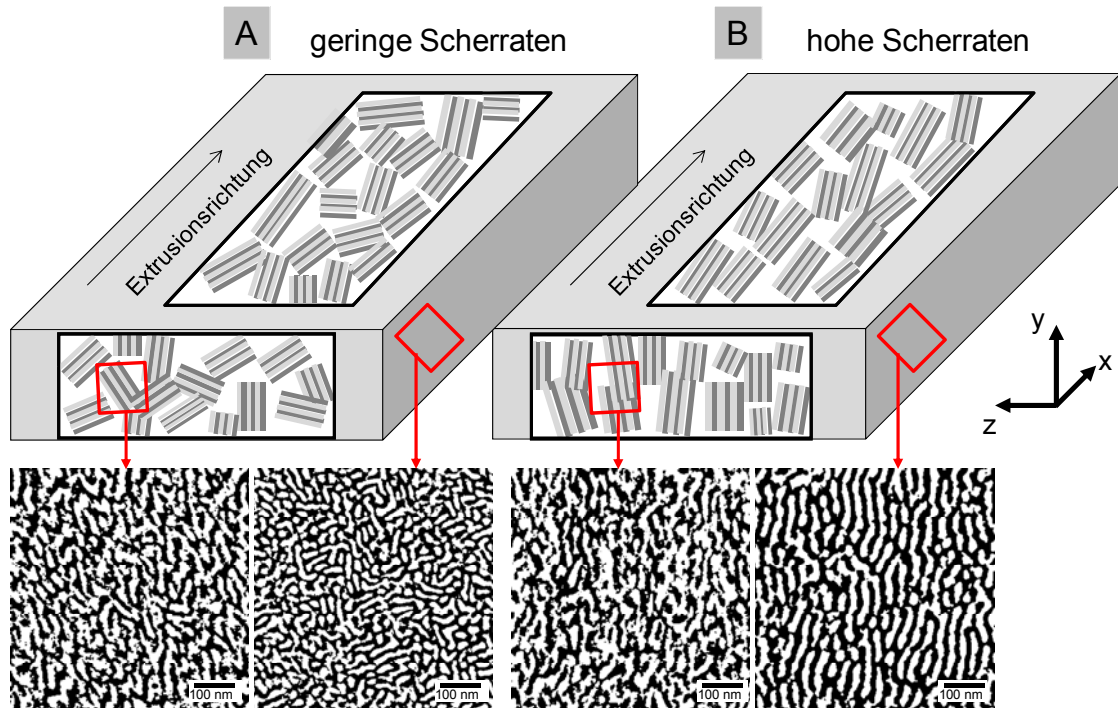
vorzufinden. Im Vergleich dazu offenbaren die TEM-Aufnahmen der bei  $312 \text{ s}^{-1}$  extrudierten Proben in Abbildung 57B eine in Extrusionsrichtung orientierte, lamellenartige Struktur. Die hohen Scherkräfte an der Schlitzdüse bewirken eine starke Verscherung der co-kontinuierlichen Morphologie, wodurch eine Art lamellare Morphologie mit starker Orientierung entsteht. Es wird gleichzeitig deutlich, dass auch bei hohen Scherraten keine perfekte senkrechte Orientierung auftritt. Würden die Lamellen ideal senkrecht auf der Extrusionsebene stehen, dürfte in der TEM-Aufnahme in x-y-Ebene keine Struktur zu sehen sein. Da die Lamellen aber auch bei hohen Scherraten teilweise gekippt vorliegen, ist in den TEM-Bildern eine stark orientierte, lamellenartige Struktur erkennbar.

TEM-Aufnahmen in der y-z-Ebene (Blick in Extrusionsrichtung) zeigen für niedrige und hohe Scherraten eine schwach geordnete Struktur mit geringer Vorzugsorientierung. Die PS- und PB-reichen Domänen sind in y-Richtung (in Gradientenrichtung) orientiert. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an bei  $220 \text{ °C}$  extrudierten Proben sind grundsätzlich mit denen der bei  $T=180 \text{ °C}$  extrudierten Proben vergleichbar. Bei geringen Scherraten liegt eine orientierte, co-kontinuierliche Morphologie vor, während sich bei hohen Scherraten eine lamellenartige Struktur ausbildet. Die Strukturorientierung ist prinzipiell aber bei  $T=220 \text{ °C}$  geringer als bei  $T=180 \text{ °C}$ . Dies wird auch durch die höheren Domänengrößen in Extrusionsrichtung (Langperiode, SAXS) für  $T=220 \text{ °C}$  im Vergleich zu  $T=180 \text{ °C}$  in Abbildung 59D (Einschub) bestätigt. Werden die Blockcopolymere bei höheren Temperaturen extrudiert, sind zum einen die Scherkräfte in der Schmelze geringer und zum anderen bleibt den Polymerketten beim Abkühlprozess mehr Zeit zur Relaxation, so dass eine Umstrukturierung der Morphologie stattfinden kann.

Das Schema in Abbildung 58 fasst die Ergebnisse der 2D-SAXS- und TEM-Untersuchungen zusammen. Bei geringen Extrusionsraten bildet sich im Sternblockcopolymer eine co-kontinuierliche Morphologie aus. In Abbildung 58A ist die co-kontinuierliche Struktur vereinfacht als Lamellen dargestellt. Die geringen Scherraten resultieren in einer Orientierung der Struktur in Extrusionsrichtung. Die Strukturen stehen senkrecht und gekippt auf der Extrusionsebene. Das heißt, es erfolgt vorwiegend eine Orientierung der Struktur in Extrusionsrichtung (x-Richtung), aber nicht direkt in einer anderen Raumrichtung. Für im Kapillarrheometer extrudierte Poly(cyclohexylethylen)-Poly(ethylen)-Poly(cyclohexylethylen)-Blockcopolymere wurde ein ähnliches Orientierungsverhalten bei geringen Scherraten beobachtet und als gemischte Ausrichtung bezeichnet [142]. Bei hohen Scherraten wird die co-kontinuierliche Morphologie dagegen stark geschert und gestreckt, so dass sich eine lamellenartige Morphologie ausbilden kann. Die Grenzflächen der Mikrostruktur sind in der x-z- und ebenfalls in der y-z-Ebene ausgerichtet. Das bedeutet, ein großer Anteil der lamellaren Bereiche steht, wie in Abbildung 58B dargestellt, senkrecht auf der Extrusionsebene (senkrechte Orientierung, siehe auch Abbildung 8B). Dies gilt besonders für bei  $180 \text{ °C}$  extrudierte Proben. Auf Grund der speziellen molekularen Architektur des



Sternblockcopolymeren kann sich allerdings keine perfekt orientierte lamellare Struktur ausbilden. Teilweise sind die Lamellen quer miteinander verbunden, was in den binarisierten TEM-Bildern in Abbildung 58B deutlich wird.

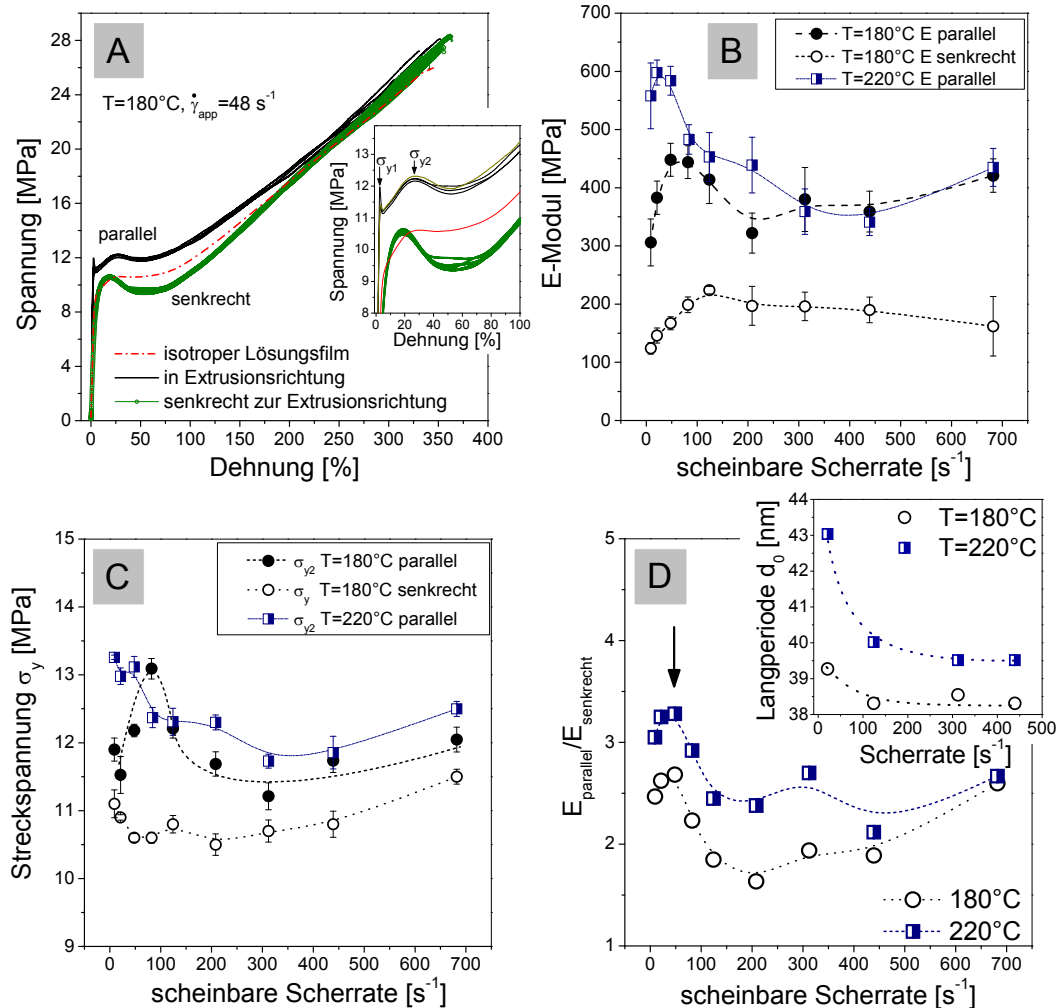


**Abbildung 58:** Schema zur Strukturausbildung des extrudierten Sternblockcopolymeren bei A) niedrigen und B) hohen Scherraten

## 6.2. Mechanisches und bruchmechanisches Verhalten

Die Strukturorientierung durch Extrusion resultiert in einem anisotropen mechanischen Verhalten, so dass abhängig von der Lage der Extrusions- zur Deformationsrichtung die mechanischen Eigenschaften unterschiedlich sind. Beispielhaft sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven für eine konstante Scherrate in Abbildung 59A dargestellt. Der E-Modul und die Streckspannung sind über den untersuchten Scherratenbereich bei Deformation in Extrusionsrichtung höher als bei Deformation senkrecht zur Extrusionsrichtung, da die Mikrostruktur in Extrusionsrichtung orientiert ist. Bei Belastung quer zur Extrusionsrichtung wird die Probe senkrecht zur Grenzfläche deformiert, so dass vorwiegend die Weichphase (hier: P(S-co-B)-Domänen) stark verformt wird [75]. Folglich sind die Streckspannung und der E-Modul senkrecht zur Extrusionsrichtung niedriger. Die spezielle Blockarchitektur mit den vier PS-Armen und der P(S-co-B)-Phase führt allerdings dazu, dass der richtungsabhängige Unterschied der mechanischen Eigenschaften nicht so ausgeprägt ist wie bei PS-PB-PS-Triblockcopolymeren (siehe [143]). Im Vergleich zu in Extrusionsrichtung deformierten Proben weist der isotrope Lösungsfilm geringere Streckspannungen und E-Moduli auf.

In Extrusionsrichtung deformierte Proben zeigen zwei Streckgrenzen. Dieser bereits durch Adhikari und Koautoren [102] beobachtete Effekt wurde als „double yielding“ bezeichnet und ist besonders ausgeprägt bei Proben, die bei geringen Scherraten hergestellt wurden. „Double yielding“ tritt weder bei den isotropen Lösungsfilmen noch bei senkrecht oder diagonal zur Extrusionsrichtung gezogenen Proben auf.



**Abbildung 59:** Mechanische Eigenschaften der scherorientierten Blockcopolymeren: A) Spannungs-Dehnungs-Diagramm zur Darstellung des anisotropen mechanischen Verhaltens, B) E-Modul und C) Streckspannung als Funktion der Scherrate sowie D) das Verhältnis der E-Moduli  $E_{parallel}/E_{senkrecht}$  für beide Herstellungstemperaturen und Reduzierung der Langperiode mit Erhöhung der Scherrate

Des Weiteren variieren die mechanischen Eigenschaften der Extrudate mit der Scherrate und der Extrusionstemperatur (Abbildung 59B-D). Der Verlauf des E-Moduls und der Streckspannung abhängig von der Scherrate ist prinzipiell für beide Extrusionstemperaturen vergleichbar. Bei geringen Scherraten tritt ein Maximum im E-Modul sowie in der Streckspannung für in Extrusionsrichtung deformierte Blockcopolymeren auf. Für bei  $180^{\circ}\text{C}$  extrudierte Proben liegt das Maximum zwischen  $\dot{\gamma}_{app} \approx 48\text{-}84 \text{ s}^{-1}$ , während für bei  $220^{\circ}\text{C}$

hergestellten Extrudaten das Maximum zu geringeren Scherraten verschoben ist ( $\dot{\gamma}_{app} \leq 21 \text{ s}^{-1}$ ). Für bei 220 °C hergestellte Extrudate sind  $E$  und  $\sigma_y$  in Extrusionsrichtung bei geringen Scherraten höher als für  $T=180$  °C. Oberhalb von  $\dot{\gamma}_{app} > 208 \text{ s}^{-1}$  erhöhen sich die E-Moduli und Streckspannungen für in Extrusionsrichtung deformierte Proben für beide Temperaturen geringfügig mit steigender Scherrate.

Die Bruchdehnung ist nahezu unabhängig von der Lage der Extrusionsrichtung, Scherrate und Extrusionstemperatur und beträgt für alle untersuchten Proben  $\epsilon_B = 350 \pm 50 \%$ .

Das Verhältnis der E-Moduli  $E_{parallel}/E_{senkrecht}$  in Abbildung 59D zeigt, dass die größten richtungsabhängigen Unterschiede bei Scherraten von 21 und 48  $\text{s}^{-1}$  auftreten. Da bei geringen Scherraten auch die höchsten mechanischen Kennwerte vorzufinden sind, ist davon auszugehen, dass sich die orientierte, co-kontinuierliche Morphologie günstig auf die mechanischen Eigenschaften in Extrusionsrichtung auswirkt. Generell weisen Blockcopolymere mit netzwerkartigen / co-kontinuierlichen Strukturen verbesserte mechanische Eigenschaften auf. Beispielsweise zeigen nichtorientierte PS-PI-PS-Triblockcopolymere mit doppelt-gyroider Morphologie deutlich höhere Streckspannungen als Blockcopolymere mit klassischen Morphologien. Die mechanische Wirksamkeit basiert auf dem ineinander greifenden 3D-Netzwerk der PS und PI-Phase [84]. Die zusätzliche Orientierungen dieser netzwerkartigen, gyroiden Struktur resultierte in einer Erhöhung der E-Moduli und der Streckspannungen bei Deformation in (111)-Richtung [85].

Neben der Ausbildung der netzwerkartigen Strukturen bei geringen Scherraten kann ebenfalls die Erhöhung der Domänengröße in einer Verbesserung der E-Moduli und Streckspannungen in Extrusionsrichtung resultieren. Für  $\dot{\gamma}_{app} = 21 \text{ s}^{-1}$  wurde eine 1-4 nm höhere Domänengröße (Langperiode, SAXS) ermittelt als für Proben, die bei einer Scherrate von 124  $\text{s}^{-1}$ , 312  $\text{s}^{-1}$  und 440  $\text{s}^{-1}$  extrudiert wurden (siehe Abbildung 59D). Die höheren Domänengrößen bei  $T=220^\circ\text{C}$  erklären auch die Verbesserung von  $E$  und  $\sigma_y$  bei Scherraten  $\leq 48 \text{ s}^{-1}$  im Vergleich zu bei  $T=180^\circ\text{C}$  hergestellten Extrudaten.

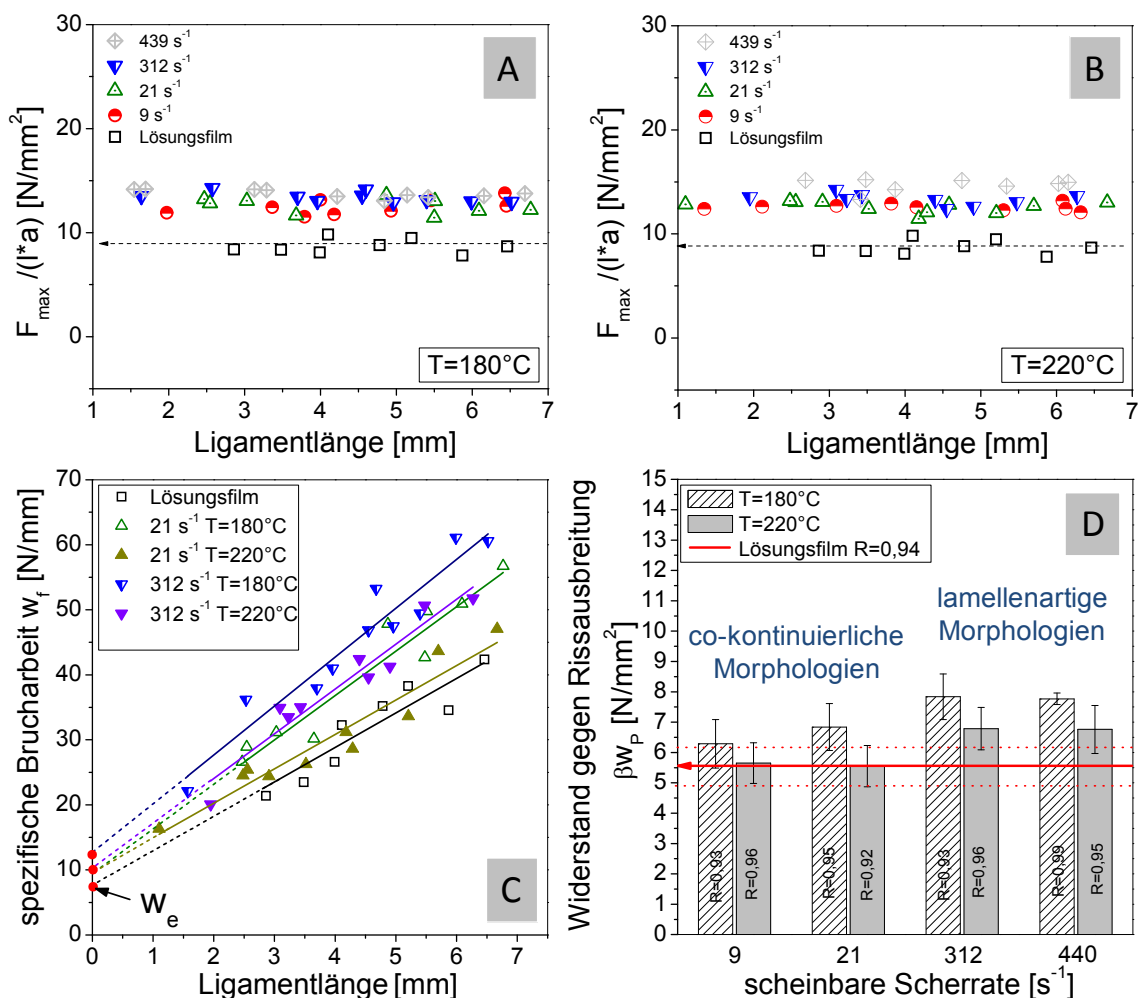
Bei höheren Scherraten bildet sich eine orientierte, lamellenartige Struktur aus, so dass der netzwerkartige Charakter der co-kontinuierlichen Struktur zerstört wird. Folglich reduzieren sich die Steifigkeit und die Streckspannung.

### **Einfluss der Strukturorientierung auf das Bruchverhalten**

In diesem Abschnitt wird geprüft, inwiefern sich die Strukturorientierung auf das bruchmechanische Verhalten auswirkt. Dieser Aspekt ist insofern interessant, da bereits während der Herstellung bzw. Verstreckung von Folien Störstellen oder Anrisse im Material zum Reißen führen können, wenn diese Blockcopolymere keine adäquate Bruchzähigkeit aufweisen. Diesbezüglich wurden DENT-Prüfkörper präpariert bei denen die Kerben senkrecht zur Extrusionsrichtung sowie in Extrusionsrichtung (für  $\dot{\gamma}_{app} = 21 \text{ s}^{-1}$  und 312  $\text{s}^{-1}$ ) eingebracht wurden. Die Charakterisierung des Bruchverhaltens der extrudierten Folien

erfolgt wie in Kapitel 4 und 5 mit dem Konzept der wahren Brucharbeit (EWF-Konzept). Die Gültigkeit und Durchführung des EWF-Konzeptes wurde für das hier untersuchte Sternblockcopolymer bereits durch Lach und Koautoren gezeigt [116] und durch eigene Untersuchungen bestätigt [144], so dass auf eine detaillierte Diskussion der Gültigkeitsbedingungen an dieser Stelle verzichtet wird.

Die Auftragung der auf die Ligamentfläche normierten Maximalkraft ( $F_{max}/l^*a$ ) aus den Kraft-Verschiebungs-Kurven für DENT-Prüfkörper, bei denen die Kerben senkrecht zur Extrusionsrichtung eingebracht wurden, verdeutlicht, dass sich mit steigender Scherrate die normierte Maximalkraft geringfügig erhöht. Der isotrope Lösungsfilm weist die geringsten normierten Maximalkräfte auf. Das bedeutet, die Orientierung resultiert generell in höheren Maximalkräften. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Herstellungstemperaturen wird in Abbildung 60A und B nicht offensichtlich.



**Abbildung 60:** Bruchmechanische Eigenschaften der scherorientierten Sternblockcopolymeren: Auf die Ligamentfläche normierte Maximalkraft ( $F_{max}/l^*a$ ) aus den Kraft-Verschiebungs-Kurven für die Extrusionstemperaturen A) T=180 °C und B) T=220 °C; C) Spezifische Brucharbeit  $w_f$  als Funktion der Ligamentlänge und D) Widerstand gegen Rissausbreitung  $\beta w_p$  als Funktion der Scherrate von Proben die in Extrusionsrichtung deformiert wurden (Kerbe quer zur Extrusionsrichtung)

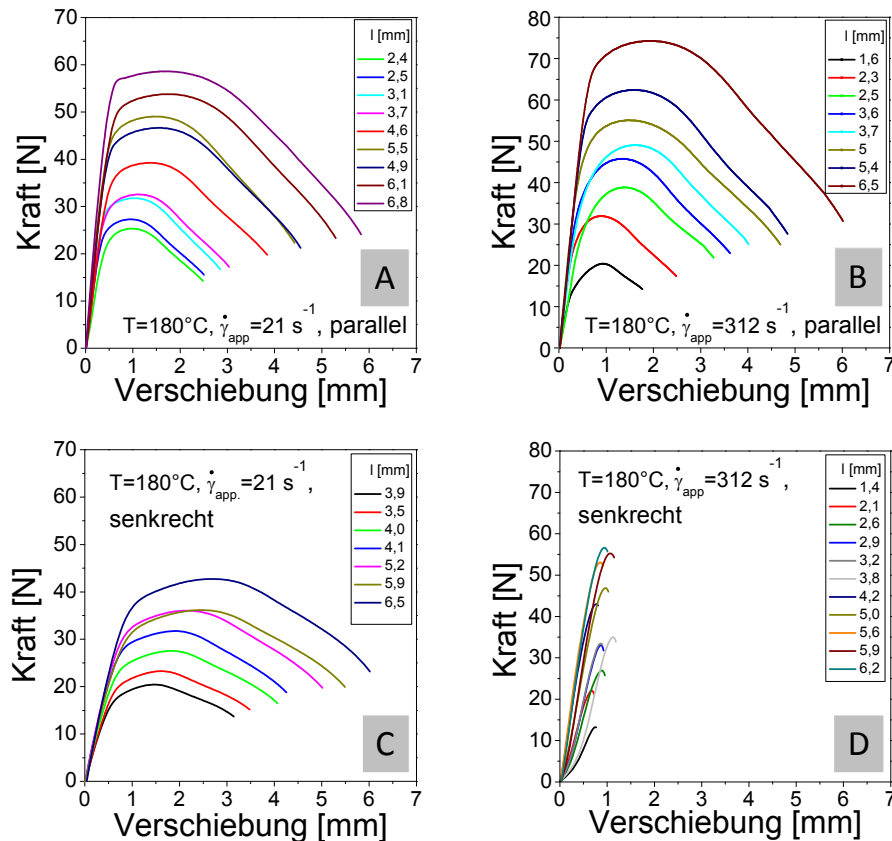
In Abbildung 60C ist die spezifische Brucharbeit als Funktion der Ligamentlänge beispielhaft für geringe ( $\dot{\gamma}_{app}=21 \text{ s}^{-1}$ ) und hohe Scherraten ( $\dot{\gamma}_{app}=312 \text{ s}^{-1}$ ) für beide Herstellungstemperaturen dargestellt. Der Widerstand gegen Rissinitiierung  $w_e$ , als Schnittpunkt des Geradenfits mit der y-Achse, ist für die Proben mit orientierten, lamellenartigen Strukturen ( $\dot{\gamma}_{app}=312 \text{ s}^{-1}$ ) höher als für Blockcopolymere mit co-kontinuierlicher Morphologie. Zudem weist der isotrope Lösungsfilm den geringsten Widerstand gegen Rissinitiierung auf. Die Strukturorientierung resultiert somit in einer Verbesserung des Widerstandes gegen Rissinitiierung  $w_e$  für Prüfkörper mit Kerben senkrecht zur Extrusionsrichtung. Generell sind die Werte des Widerstands gegen Rissinitiierung aber mit einem hohen Fehler behaftet, so dass hier keine verlässlichen Aussagen getroffen werden können.

Deutlich wird der Einfluss der Strukturorientierung bei Betrachtung des Widerstandes gegen Rissausbreitung  $\beta w_p$  in Abbildung 60D. Der isotrope Lösungsfilm und die schwach orientierten Blockcopolymere mit co-kontinuierlicher Morphologie ( $\dot{\gamma}_{app}=9 \text{ s}^{-1}$  und  $\dot{\gamma}_{app}=21 \text{ s}^{-1}$ ) weisen bei beiden Herstellungstemperaturen geringere  $\beta w_p$ -Werte auf als die orientierten Proben mit lamellenartiger Morphologie ( $\dot{\gamma}_{app}=312 \text{ s}^{-1}$  und  $\dot{\gamma}_{app}=440 \text{ s}^{-1}$ ). Die Umwandlung von der co-kontinuierlichen zur lamellenartigen Morphologie und die stärkere Strukturorientierung durch hohe Scherraten resultiert in einer Verbesserung von  $\beta w_p$ . Bei konstanter Scherrate erhöht sich der Widerstand gegen Rissausbreitung durch Reduzierung der Verarbeitungstemperatur, da die Mikrostrukturen eine höhere Orientierung aufweisen, was bereits mit 2D-SAXS-Untersuchungen gezeigt wurde.

Die Sternblockcopolymere mit orientierter, lamellenartiger Struktur weisen vergleichbare  $\beta w_p$ -Werte in Extrusionsrichtung auf wie das lamellare Triblockcopolymer in Kapitel 4. Das bedeutet, eine stark orientierte lamellenartige Morphologie wirkt sich günstig auf die Bruchzähigkeit ( $w_e$ - und  $\beta w_p$ -Erhöhung) der Blockcopolymere aus, wenn die Rissausbreitung senkrecht zur Extrusionsrichtung (Kerben senkrecht zur Extrusionsrichtung) erfolgt.

Die Untersuchungen an den gekerbten Prüfkörpern zeigten aber auch, dass das Bruchverhalten signifikant von der Ausgangslage der Kerben zur Extrusionsrichtung und somit von Orientierungsrichtung abhängig ist. In Abbildung 61 ist das Bruchverhalten von Prüfkörpern mit Kerben parallel und senkrecht zur Extrusionsrichtung beispielhaft für geringe ( $\dot{\gamma}_{app}=21 \text{ s}^{-1}$ ) und hohe Scherraten ( $\dot{\gamma}_{app}=312 \text{ s}^{-1}$ ) für die Herstellungstemperatur  $T=180 \text{ °C}$  dargestellt. Der Verlauf der Kraft-Verschiebungs-Kurven für Blockcopolymere mit schwach orientierten co-kontinuierlichen Morphologien ( $\dot{\gamma}_{app}=21 \text{ s}^{-1}$ ) ist prinzipiell für beide Deformationsrichtungen ähnlich. Die Maximalkraft ist jedoch bei Deformation senkrecht zur Extrusionsrichtung geringer als parallel dazu. Die maximalen Verschiebungen sind vergleichbar. Bei Blockcopolymerproben mit orientierter, lamellenartiger Struktur, die bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma}_{app}=312 \text{ s}^{-1}$  hergestellt wurden, unterscheiden sich die Kraft-

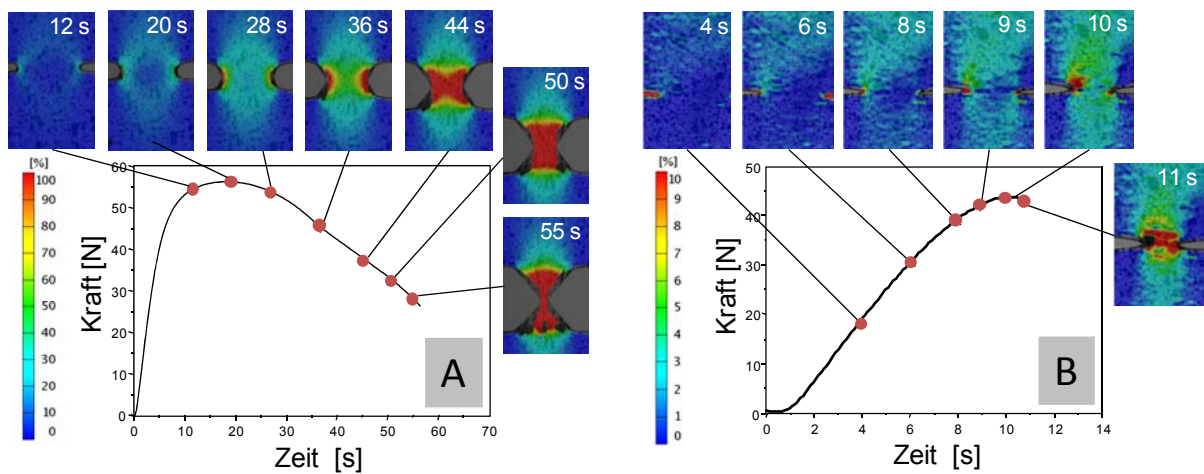
Verschiebungs-Kurven signifikant voneinander (siehe Abbildung 61C und D). Liegen die eingebrachten Kerben in Lamellenrichtung, das heißt, die Deformationsrichtung ist senkrecht zur Extrusionsrichtung, versagen die Proben nach Erreichen der Maximalkraft sprödartig. Im Gegensatz dazu zeigen die Prüfkörper mit Kerben senkrecht zur Extrusionsrichtung duktiles Verhalten mit hohen Maximalkräften und Verschiebungen. Die Rissausbreitung ist stabil.



**Abbildung 61:** Einfluss der Deformationsrichtung auf das bruchmechanische Verhalten: Kraft-Verschiebungs-Kurven für Materialien hergestellt bei Scherraten von A), C)  $21 \text{ s}^{-1}$  sowie B), D)  $312 \text{ s}^{-1}$  bei  $T=180 \text{ }^\circ\text{C}$

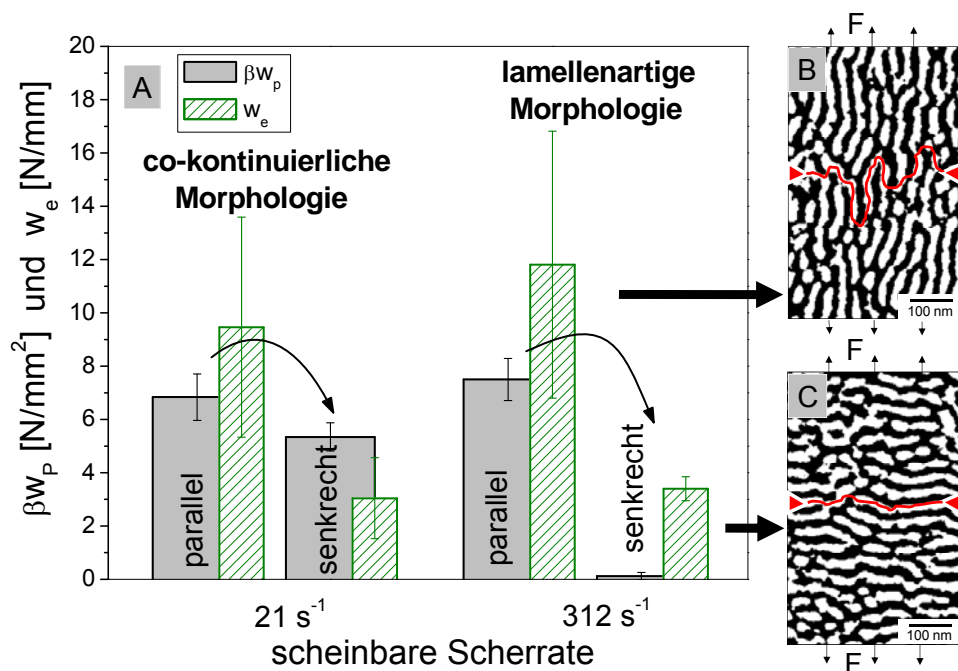
In Abbildung 62A und B ist die Dehnungsverteilung in der Nähe der Risspitze, die mit Energiedissipation während der Rissinitiierung und der Rissausbreitung verknüpft ist [135, 145], für die Blockcopolymeren mit orientierter Lamellenmorphologie dargestellt. Bei DENT-Prüfkörpern mit Lage der Kerbe senkrecht zur Lamellenorientierung stumpft die Risspitze mit zunehmender Belastung ab. Vor dem Riss tritt die höchste Dehnung auf. Kurz nach Erreichen des Kraftmaximums findet eine vollständige Plastifizierung des Bereichs zwischen den Kerben statt. Anschließend startet die Rissausbreitung und die Dehnung zwischen den Kerben steigt mit zunehmender Belastung bis zum Bruch. Die Dehnungsverteilung ist homogen und auf einen größeren Bereich zwischen den Kerben lokalisiert. Im Vergleich dazu zeigen die Proben, bei denen die Kerben parallel zu den Lamellen liegen, kein homogenes Dehnungsfeld. Im Bereich vor der Risspitze treten lokal

die höchsten Dehnungen auf. Es bildet sich aber keine homogene plastische Zone zwischen den Kerben aus. Nach Erreichen der Maximalkraft versagen die DENT-Prüfkörper abrupt.



**Abbildung 62:** Zeitliche Dehnungsfeldentwicklung für A) parallel und B) senkrecht zur Extrusionsrichtung deformierte Proben für  $\dot{\gamma}_{app}=312 \text{ s}^{-1}$  ( $T=180 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Die Auftragung der EWF-Kennwerte in Abbildung 63A zeigt, dass für geringe und hohe Scherraten der Widerstand gegen Rissinitiation  $w_e$  als auch der Widerstand gegen Rissausbreitung  $\beta w_p$  geringer ist, wenn die Kerben in Orientierungsrichtung der Strukturen liegen (d.h. die Deformationsrichtung ist senkrecht zur Extrusionsrichtung).



**Abbildung 63:** A) Widerstand gegen Rissinitiation  $w_e$  und Rissausbreitung  $\beta w_p$  als Funktion der Scherrate und Deformationsrichtung sowie B) und C) Schemata zum richtungsabhängigen Bruchverhalten für Blockcopolymeren mit orientierter lamellenartiger Morphologie



Bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma}_{app}=21 \text{ s}^{-1}$  extrudierte Proben mit co-kontinuierlicher Morphologie weisen einen bedeutend geringeren Unterschied zwischen den Deformationsrichtungen auf als Blockcopolymer mit orientierter, lamellenartiger Morphologie ( $\dot{\gamma}_{app}=312 \text{ s}^{-1}$ ). In dem Sternblockcopolymer mit co-kontinuierlicher Morphologie können möglicherweise die Risse auf Grund des netzwerkartigen Charakters der Struktur effektiv in beiden Deformationsrichtungen durch die Weichphase gestoppt bzw. umgeleitet werden, so dass die Richtungsabhängigkeit des Bruchverhaltens nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den Proben mit orientierten, lamellenartigen Strukturen. Die bei hohen Scherraten entstandene lamellenartige Struktur resultiert in einen hohen  $\beta_{WP}$ -Wert, wenn die Kerben senkrecht zu den orientierten Lamellen liegen. Da der Riss immer wieder auf P(S-co-B)-Lamellen trifft, kann dieser gestoppt bzw. umgelenkt werden (siehe Schema in Abbildung 63B). Das Resultat ist ein hoher Widerstand gegen Rissinitiierung und -ausbreitung. Liegt der eingebrachte Riss jedoch in Lamellenrichtung, so kann dieser nach der Rissinitiierung nahezu ungehindert durch die PS-Phase laufen (siehe Abbildung 63C), was auf makroskopischer Ebene in sprödartigem Versagen resultiert. REM-Aufnahmen der Bruchflächen zeigten ein für sprödes Versagen typisches Bruchbild mit relativ großen Rissen auf der Bruchfläche.

Diese Ergebnisse bestätigen prinzipiell die Erkenntnisse aus den Kapiteln 4 und 5. Lamellare Strukturen wirken sich günstig auf die Bruchzähigkeit von Blockcopolymeren aus. Bei einer makroskopischen Orientierung ist aber die Richtungsabhängigkeit des Bruchverhaltens zu beachten. Bei stark orientierten Lamellen kann sprödartiges Versagen auftreten, wenn der Riss in Lamellenrichtung verläuft.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Morphologie, das Phasenverhalten sowie das mechanische und bruchmechanische Verhalten von Polystyrol-Poly(styrol-co-butadien) basierten Blockcopolymeren mit hohen Styrolanteilen im P(S-co-B)-Block mittels Kleinwinkelröntgenstreuung, Elektronenmikroskopie, Dynamisch-Mechanischer Analyse und uniaxialen Zugversuchen unter quasistatischer Belastung untersucht. Eine erste Bewertung der Bruchzähigkeit erfolgte an gekerbten Prüfkörpern bei geringen Belastungsgeschwindigkeiten mit dem Konzept der wahren Brucharbeit, mit risskinetischen Untersuchungen und der Charakterisierung der Bruchflächen. Ziel war die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den molekularen Architekturen, den strukturellen Parametern sowie den mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften dieser neuartigen Materialien. Ferner wurde der Einfluss der S/B-Zusammensetzung auf das Deformationsverhalten von lamellaren Triblockcopolymeren während der Verstreckung in-situ mit SAXS untersucht, um detaillierte Aussagen zu den vorliegenden Deformationsmechanismen zu treffen.

Folgende molekulare Parameter wurden in den Untersuchungen variiert:

1. der Styrolanteil im P(S-co-B)-Block von 30 bis 80 M.-%
2. die Molmasse (Polymerisationsgrad)
3. die Blockarchitektur
4. die Blockanzahl (Di, Tri, Penta)

Neben Blockcopolymerproben mit nahezu Gleichgewichtsmorphologien und somit makroskopisch isotropen Eigenschaften wurden in dieser Arbeit ebenfalls extrudierte Materialien untersucht, um ein erstes Verständnis zu den komplexen Zusammenhängen zwischen der Strukturorientierung und den mechanischen sowie speziell den bruchmechanischen Eigenschaften dieser PS-P(S-co-B)-Blockcopolymeren zu erarbeiten.

Die Variation der S/B-Zusammensetzung, der Molmasse sowie des Blockaufbaus an einer Serie von linearen Polystyrol-Poly(styrol-co-butadien)-Polystyrol-Triblockcopolymeren mit Styrolanteilen von 30 bis 80 M.-% im P(S-co-B)-Block in *Kapitel 4* zeigen, dass geringfügige Änderungen der molekularen Architektur signifikanten Einfluss auf die Morphologie und das mechanische sowie bruchmechanische Verhalten haben. Über die Einstellung der S/B-Zusammensetzung des Mittelblockes konnte systematisch die effektive Wechselwirkung zwischen den Phasen verändert werden. Mit Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Mittelblock und gleichzeitiger Reduzierung des effektiven Wechselwirkungsparameters  $\chi_{eff}$  ändert sich die Morphologie von lamellar zu schwach geordnet wurmartig zu einem nicht phasenseparierten Zustand. Gleichzeitig erhöhen sich die mit der DMA ermittelten Glasübergänge ( $\alpha$ -Relaxationen) der P(S-co-B)-Phase, welche in erster Näherung mit dem

Modell nach Fox, basierend auf den Glasübergangstemperaturen der reinen PS- und PB-Phase, beschrieben werden konnten. Die Abweichung zur Fox-Gleichung bei hohen Styrolanteilen sowie die signifikante Verschiebung des Glasübergangs der PS-reichen Phase zu geringeren Temperaturen sind auf eine verbesserte Phasemischbarkeit und die damit einhergehende Ausbildung einer breiten Phasengrenzfläche zurückzuführen. Die nicht phasenseparierten Blockcopolymeren weisen auf Grund einer nahezu vollständigen Vermischung beider Phasen nur einen Glasübergang auf.

Mit der Morphologiewandlung von Lamellen zu einer wurmartigen Struktur zu einem nicht phasenseparierten Zustand verändert sich bei Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 das mechanische Verhalten von duktil mit Dehnverfestigung zu semi-duktil (ohne Dehnverfestigung) zu sprödartig. Selbst bei 75 M.-% Styrol im S/B-Mittelblock (gesamter Styrolanteil: 85 M.-%) und wurmartiger Morphologie zeigen die Triblockcopolymeren semi-duktilen Verhalten mit einer Streckspannung von  $\sigma_y \approx 35$  MPa und einer Bruchdehnung von ca. 100 %. Die weitere Erhöhung des Styrolanteils auf 80 M.-% resultiert in sprödartigen Versagen mit „Craze“-artigen Strukturen, weil keine Phasenseparation im Material stattgefunden hat ( $\chi_{eff}N < (\chi_{eff}N)_{crit}$ ). Triblockcopolymeren mit Blockarchitektur 30-40-30 versagen trotz wurmartiger Morphologie bereits bei 70 M.-% Styrol sprödartig, da das Deformationsverhalten durch die PS-Phase ( $\approx 60$  M.-%) dominiert wird.

Generell erhöhen sich der E-Modul und die Streckspannung für beide Blockarchitekturen nahezu linear mit der Glasübergangstemperatur der P(S-co-B)-Phase, während BCPe mit langen PS-Außenblöcken und größeren PS-Domänen bei gleicher S/B-Zusammensetzung eine höhere Steifigkeit aufweisen.

Bei Triblockcopolymeren mit hohen Styrolanteilen kann der Verlust an Enthalpie ( $\chi_{eff}$ -Reduzierung) durch die Erhöhung des Polymerisationsgrads  $N$  kompensiert werden, so dass sich abhängig von  $\chi_{eff}N$  unterschiedliche Morphologien bei gleicher Blockarchitektur ausbilden. Die Erhöhung der Molmasse bei konstanter S/B-Zusammensetzung von 70/30 resultiert in einem Übergang von sprödem zu semi-duktilen zu duktilen Verhalten, da sich die Morphologie abhängig von  $\chi_{eff}N$  von nicht phasensepariert bei  $\chi_{eff}N < (\chi_{eff}N)_{crit}$  über wurmartig zu einer lamellaren Morphologie bei  $(\chi_{eff}N)_{crit} < \chi_{eff}N \approx 28$  ändert. Der kritische Polymerisationsgrad zum Erreichen des semi-duktilen Verhaltens erhöht sich mit steigendem Styrolanteil im S/B-Block.

Die bruchmechanischen Untersuchungen bei geringen Belastungsgeschwindigkeiten an gekerbten Prüfkörpern und die energiebasierte Auswertung nach dem Konzept der wahren Brucharbeit eignen sich für eine erste Bewertung der Bruchzähigkeit der semi-duktilen und duktilen Materialien. Die Triblockcopolymeren, die bereits im Zugversuch semi-duktilen und duktilen Materialverhalten besitzen, zeigen eine stabile Rissausbreitung, während die spröden Materialien direkt nach dem Erreichen der Maximalkraft versagen. Der Widerstand gegen Rissinitiierung  $w_e$  reduziert sich kontinuierlich mit Erhöhung des Styrolanteils im S/B-Mittelblock, wobei die Blockarchitektur 20-60-20 sowohl höhere  $w_e$ -Werte als auch einen

höheren Widerstand gegen Rissausbreitung  $\beta_{WP}$  bei konstanter S/B-Zusammensetzung aufweist, was auf den höheren Anteil an Weichphase zurückgeführt werden kann. Der zäh-zu-spröde Übergang erfolgt bei den phasenseparierten Blockcopolymeren mit Blockarchitektur 20-60-20 oberhalb von 75 M.-%, während bei der Blockarchitektur 30-40-30 bereits bei 70 M.-% Sprödbbruch auftritt. Die Bruchflächen der sprödeartig gebrochenen phasenseparierten Blockcopolymeren deuten aber auf einen geringen Anteil an stabiler Rissausbreitung im frühen Stadium des Risswachstums und lokal begrenzte plastische Deformationen hin. Nicht phasenseparierte Blockcopolymeren versagen generell sprödeartig. Besonders die Triblockcopolymeren mit lamellarer Morphologie und 70 M.-% Styrol im S/B-Block weisen einen um 65 % verbesserten Widerstand gegen Rissausbreitung  $\beta_{WP}$  und höhere  $J$ -Werte in den  $R$ -Kurven auf. Zudem reduzierte sich die Rissausbreitungsgeschwindigkeit für Triblockcopolymeren mit lamellarer Morphologie drastisch gegenüber Triblockcopolymeren mit wurmartigen Morphologien, was auf eine sehr stabile Rissausbreitung und hoch-zähes Materialverhalten hindeutet. Die Kombination zwischen lamellarer Morphologie und hohen Styrolanteilen im S/B-Block ist somit optimal um neben hohen Steifigkeiten und Festigkeiten gleichzeitig eine adäquate Bruchzähigkeit zu erzielen. Die in-situ SAXS und ex-situ TEM-Untersuchungen verdeutlichen, dass bei Dehnungen <120 % eine Kombination aus zwei Deformationsmechanismen im lamellaren Blockcopolymer mit 70 M.-% Styrol im S/B-Block auftritt. Zum einen erfolgt eine affine Deformation der senkrecht zur Deformationsrichtung orientierten Lamellen. Zum anderen verstrecken sich in Deformationsrichtung liegende Lamellen stark, was dem bereits in der Literatur diskutierten „thin-layer yielding“-Mechanismus ähnelt. Eine lokale Rotation von lamellaren Bereichen kann erst bei Dehnungen >120 % erfolgen. Für PS-P(S-co-B)-PS-Triblockcopolymeren mit 50 M.-% Styrol im S/B-Block wurde die kooperative Rotation von Lamellen und die sich damit ausbildende „Chevron“-Struktur, welche üblicherweise in lamellaren PS-PB-PS-Triblockcopolymeren auftritt, nachgewiesen.

Die TEM- und SAXS-Untersuchungen an Di-, Tri- und Pentablockcopolymeren mit 70 und 75 M.-% Styrol im S/B-Block in *Kapitel 5* machen deutlich, dass bei hohen Styrolanteilen vorwiegend Morphologien mit geringer Fernordnung vorliegen. Das Auftreten von lamellaren Morphologien trotz hoher Gesamtstyrolanteile von  $\geq 82$  M.-% für symmetrische Diblockcopolymeren und ein Triblockcopolymer zeigen, dass eine Abschätzung der Morphologie für PS-P(S-co-B)-Blockcopolymeren anhand von klassischen Phasendiagrammen über den PS-Außenblockanteil und  $\chi_{eff}N$  möglich ist.

Mit Erhöhung der Blockanzahl von Di zu Tri zu Penta bei konstanter Molmasse sowie Styrolanteilen von  $\approx 70$  M.-% im S/B-Block reduzieren sich die Langperiode (Domänengrößen) und die Glasübergangstemperatur ( $\alpha$ -Relaxation) der PS-reichen Phase drastisch. Letzteres wurde auf die Verringerung des effektiven Hartphasenanteils durch eine

Verbreiterung der Phasengrenzfläche und auf die Reduzierung der Domänengrößen zurückgeführt.

Trotz der PS-Erweichung besitzen die Pentablockcopolymeren im Vergleich zu den Tri- und Diblockcopolymeren die höchsten Steifigkeiten bei Raumtemperatur.

Pentablockcopolymeren mit schwach geordneten wurmartigen Morphologien und einem PS-Außenblockanteilen >55 M.-% zeigen unter quasistatischer Zugbelastung semi-duktilen Verhalten, während Di- und Triblockcopolymeren bei vergleichbarer Morphologie spröde versagen. Die Pentablockcopolymeren verfügen neben einer guten Bruchzähigkeit auch über hohe E-Moduli von  $\approx 1200$  MPa und Streckspannungen von  $\approx 36$  MPa. Somit resultiert die effektive „physikalische Vernetzung“ durch die glasartige PS-Phase und die Erhöhung der Anzahl an brückenbildenden Konformationen in Pentablockcopolymeren in einer Verbesserung der Steifigkeit und Festigkeit, während gleichzeitig die Bruchzähigkeit erhalten bleibt. Entgegen den Kenntnissen für PS-PB-Diblockcopolymeren aus der Literatur zeigt auch das lamellare PS-P(S-co-B)-Diblockcopolymer hohe Steifigkeiten und Festigkeiten bei adäquater Zähigkeit, was darauf hindeutet, dass die Entschlaufung der PB-Ketten bei quasistatischer Belastung durch den Einbau von Styrolsegmenten in den P(S-co-B)-Block verhindert wird. Somit ergeben sich neue Möglichkeiten für den Einsatz von Diblockcopolymeren mit gezielt eingestellten Glasübergangstemperaturen. Im Gegensatz zu den semi-duktilen Pentablockcopolymeren, welche auf Grund der geringen Domänengrößen Scherdeformation mit hohen plastischen Verformungen aufweisen, deuten die Bruchflächen des lamellaren Diblockcopolymeren auf einen Kavitationsmechanismus bzw. „Craze“-artigen Bruchmechanismus hin.

Die Extrusion bei verschiedenen Scherraten und Temperaturen im *Kapitel 6* resultiert für ein PS-P(S-co-B) basiertes Sternblockcopolymer in einer Strukturorientierung und anisotropen mechanischen Eigenschaften. Bei geringen Scherraten bildet sich im Sternblockcopolymer eine schwach in Extrusionsrichtung orientierte co-kontinuierliche Morphologie aus, welche eine Erhöhung des E-Moduls und der Streckspannung von in Extrusionsrichtung deformierten Proben im Vergleich zu Extrudaten, die bei hohen Scherraten hergestellt wurden, bewirkt. Der E-Modul und die Streckspannung sind senkrecht zur Extrusionsrichtung prinzipiell geringer, während die Bruchdehnung nahezu unabhängig von der Orientierungsrichtung, Scherrate und Extrusionstemperatur ist. Bei hohen Scherraten wird die co-kontinuierliche Morphologie stark geschert und gestreckt, so dass sich eine orientierte lamellenartige Morphologie ausbilden kann. Niedrigere Temperaturen bei der Extrusion führen generell zu einer stärkeren Orientierung.

Die orientierte lamellenartige Struktur weist die höchsten Bruchzähigkeiten ( $w_e$  und  $\beta w_p$  hoch) auf, wenn die Kerben senkrecht zur Extrusionsrichtung eingebracht sind. Liegen die Kerben in Extrusionsrichtung so kann sich der Riss nahezu ungehindert durch die PS-Phase fortpflanzen, so dass die Materialien in diesem Fall nahezu spröde versagen. Bei Proben

mit orientierten co-kontinuierlichen Strukturen (bei geringen Scherraten extrudiert) tritt dieser extreme, richtungsabhängige Unterschied im Bruchverhalten nicht auf.

In dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass eine optimale Einstellung der mechanischen Eigenschaften und der Bruchzähigkeit der PS-P(S-co-B) basierten Blockcopolymeren über die molekularen Parameter, wie die S/B-Zusammensetzung im statistischen Copolymer-Block, die Molmasse, die PS-Außenblocklänge und die Blockanzahl möglich ist. Über ein gezieltes molekulares Design können selbst bei einem Gesamtstyrolanteil von  $\approx 84$  M.-% Materialien mit hohen Steifigkeiten, Festigkeiten und gleichzeitig guter Bruchzähigkeit hergestellt werden. Dabei sind lamellare Morphologien günstiger, um hohe Zähigkeiten/Duktilitäten zu erreichen. Die Verarbeitung bei hohen Scherraten kann aber in einer starken Orientierung der Strukturen und Ausrichtung der Lamellen resultieren, so dass das bruchmechanische Verhalten signifikant von der Lage der Belastungsrichtung zur Extrusionsrichtung bestimmt wird.

Die vielfältige Variation der Eigenschaften dieser PS-P(S-co-B) basierten Blockcopolymeren über die molekulare Architektur und die nanoskaligen Strukturen macht diese transparenten Materialien für eine ganze Reihe von Anwendungen interessant. Neben der Verwendung als anspruchsvolle Verpackungsmaterialien ist beispielweise der Einsatz in der Medizintechnik und im Lebensmittelsektor auf Grund der physiologischen Verträglichkeit denkbar.

Für eine erfolgreiche Anwendung dieser neuartigen Materialien und die Umsetzung dieser Materialkonzepte sind weitere intensive Untersuchungen notwendig. Speziell die Verarbeitungseigenschaften und das rheologische Verhalten müssen im Detail verstanden werden, damit über die Verarbeitung gezielt die Struktur und die mechanischen Eigenschaften optimiert werden können. Aus wissenschaftlicher Sicht sind der Vergleich der Strukturorientierung von schwach entmischten Di-, Tri- und Pentablockcopolymeren und der Einfluss der Extrusionsbedingungen auf die Kettenkonformation und die mechanischen Eigenschaften von großem Interesse.

Wie reagieren diese Materialien unter schlagartiger Beanspruchung oder Temperatureinfluss? Diesbezüglich erscheinen mechanische und bruchmechanische Untersuchungen bei Variation der Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit sinnvoll.

Für eine weitere Materialoptimierung und die Übertragung der Materialkonzepte auf andere Blockcopolymeren ist es wichtig den direkten Einfluss der Phasengrenzfläche auf die mechanischen Eigenschaften zu verstehen, welches möglicherweise mit SANS- und NMR-Experimenten an einer Serie von Triblockcopolymeren mit Variation der S/B-Zusammensetzung realisierbar ist. Da die Pentablockcopolymeren eine hervorragende Kombination aus Steifigkeit, Festigkeit und Bruchzähigkeit aufweisen, sind weitere Untersuchungen unter Variation der Blockarchitekturen sinnvoll, um die komplexen Zusammenhänge zwischen den molekularen Parametern, den Morphologien und den mechanischen Eigenschaften dieser Multiblockcopolymeren zu verstehen.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Abetz, V. *Block Copolymers I*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, **2005**; S. 2ff.
- [2] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*; Wiley-VCH: Hoboken, New Jersey, **2003**; S. 255ff und S.1-172.
- [3] Lodge, T. P. Block Copolymers: Past Successes and Future Challenges. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 265-273.
- [4] Holden, G.; Legge, N. R. Thermoplastic Elastomers based on Polystyrene-Polydiene Block Copolymers. In *Thermoplastic Elastomers*; Holden, G.; Legge, N.R.; Quirk, R.P. Schroeder, H.E. (Eds.); Hanser-Verlag: München, **1987**; Kapitel 3, S. 47ff.
- [5] Wagner, D.; Knoll, K. Designerprodukte aus dem Baukasten - Styrol-Butadien Blockcopolymerie. *Kunststoffe* **2010**, *9*, 186-189.
- [6] Elias, H. G. *Makromoleküle - Band 1: Grundlagen*; 5te Auflage, Hüthig & Wepf-Verlag: Basel, Heidelberg, New York, **1990**; S. 962ff.
- [7] Staudinger, U.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Janke, A.; Knoll, K. Enhancement of mechanical properties of triblock copolymers by random copolymer middle blocks. *Eur. Polym.* **2007**, *43*, 2750–2758.
- [8] Staudinger, U.; Satapathy, B. K.; Weidisch, R. Influence of block composition on crack toughness behaviour of styrene-b-(styrene-random-butadiene)-b-styrene triblock copolymers. *Eur. Polym.* **2008**, *44*, 1822–1833.
- [9] Jouenne, S.; Gonzalez-Leon, J. A.; Ruzette, A.-V.; Lodefier, P.; Tence-Girault, S.; Leibler, L. Styrene/butadiene gradient block copolymers: molecular and mesoscopic structures. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2432-2442.
- [10] Spontak, R. J.; Smith, S. D. Perfectly alternating linear (AB)<sub>n</sub> multiblock copolymers: effect of molecular design on morphology and properties. *J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys.* **2001**, *39*, 947-955.
- [11] Zelinski, R. P.; Hsieh, H. L. High molecular polymers and method for their preparation. *Phillips Petroleum US Patent*, **1963**.
- [12] Elias, H. G. *Makromoleküle 1. Chemische Struktur und Synthesen*, 6te Auflage, Wiley-VCH, **2000**; Vol. 1, S. 48ff.
- [13] Brahm, M. *Polymerchemie kompakt: Grundlagen - Struktur der Makromoleküle - Technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme*; 2te Auflage, Hirzel: Stuttgart Deutschland, **2008**.
- [14] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953.
- [15] Robeson, L. M. *Polymer Blends - A Comprehensive Review*; Carl-Hanser-Verlag: München, **2007**; S. 17ff.
- [16] Weidisch, R. *Habilitationsschrift: Morphologie und Deformationsverhalten von nanometerstrukturierten Polymermaterialien*; vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg: Halle, **2002**.

- [17] Casassa, E. F.; Berry, G. C. Polymer Solutions. In *Comprehensive Polymer Science*; Pergamon Press: Oxford, **1988**; Kapitel 3, Vol. 2.
- [18] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525-557.
- [19] Meier, D. J. Theory of block copolymers. I. domain formation in A-B block copolymers. *J. Polym. Sci. Part C* **1969**, *26*, 81-98.
- [20] Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Wignall, G. D. Order and disorder in symmetric diblock copolymer melts. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1429-1449.
- [21] Fredrickson, G. H.; Bates, F. S. Dynamics of blockcopolymers: theory and experiment. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *41*, 501-550.
- [22] Leibler, L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602-1617.
- [23] Fredrickson, G. H.; Helfand, E. Fluctuation effects In the theory of microphase separation In block copolymers. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697-705.
- [24] Melenkevitz, J.; Muthukumar, M. Density functional theory of lamellar ordering in diblock copolymers. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4199-4205.
- [25] Almdal, K.; Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Wignall, G. D.; Fredrickson, G. H. Gaussian-to-stretched-coil transition in block copolymer melts. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 1112-1115.
- [26] Weidisch, R.; Stamm, M. Influence of Interfaces and Phase Morphology on Mechanical Properties of Multiphase Polymer Systems. In *Phase Morphology and Interfaces in Micro and Nano-Structured Polymer Blend Systems*; Harrats, C.; Thomas S.; Groenickx G. (Eds.); CRC-Press, 2005; Kapitel 5, S. 165-200.
- [27] Helfand, E. Block copolymer theory 3. statistical mechanics of the microdomain structure. *Macromolecules* **1975**, *8*, 522-556.
- [28] Helfand, E.; Wasserman, Z. R. Block copolymer theory. 4. narrow interphase approximation. *Macromolecules* **1976**, *9*, 879-887.
- [29] Helfand, E.; Wasserman, Z. R. Block copolymer theory: 5. spherical microdomains. *Macromolecules* **1978**, *11*, 960-966.
- [30] Semenov, A. N. Contribution to the theory of microphase layering in block copolymer melts. *Sov. Phys. JETP* **1985**, *61*, 733-742.
- [31] Semenov, A. N. Microphase separation in diblock copolymer melts: ordering of micelles. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2849-2851.
- [32] Papadakis, C. M.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Posselt, D. A small-angle scattering study of the bulk structure of a symmetric diblock copolymer system. *J. Phys. II France* **1997**, *7*, 1829-1854.
- [33] Hamley, I. W. *The Physics of block copolymers University Press*; Oxford-Press, School of chemistry University of leeds, **1998**; S. 25ff.
- [34] Matshuhita, Y. Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials. In *Block and graft copolymers*; Araki, T.; Tankong, U.; Shibayama M. (Eds.); Marcel Dekker Inc.: New York, 1998; Kapitel 5, S. 121ff.

- [35] Hamley, I. W.; Koppi, K. A.; Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K. Hexagonal mesophases between lamellae and cylinders in a diblock copolymer melt. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5959-5970.
- [36] Khandpur, A. J.; Förster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796-8806.
- [37] Hajduk, D. A.; Takenouchi, H.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. Stability of the perforated layer (PL) phase in diblock copolymer melt. *Macromolecules* **1997**, *13*, 3788-3795.
- [38] Matsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091-1998.
- [39] Matsen, M. W.; Schick, M. Self-assembly of block copolymers. *Curr. Opin. Sol. State and Mat. Sci.* **1996**, *1*, 329-336.
- [40] Mayes, A. M.; de la Cruz, M. O. Microphase separation in multiblock copolymer melts. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7228 - 7235.
- [41] Gehlsen, M. D.; Almdal, K.; Bates, F. S. Order-disorder transition diblock versus triblock copolymers. *Macromolecules* **1992**, *25*, 939-943.
- [42] Mori, K.; Tanaka, H.; Hashimoto, T. Scattering function for disordered two-component polymer systems including block copolymers. *Macromolecules* **1987**, *20*, 381-393.
- [43] Matsen, M. W. Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts. *J. Chem. Phys.* **2000**, *13*, 5539-5544.
- [44] Hamersky, M. W.; Smith, S. D.; Gozen, A. O.; Spontak, R. J. Phase behavior of triblock copolymers varying in molecular asymmetry. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 168306-168301.
- [45] Matsen, M. W.; Thompson, R. B. Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7139-7146.
- [46] Matsen, M. W.; Schick, M. Lamellar phase of a symmetric triblock copolymer. *Macromolecules* **1994**, *27*, 187-192.
- [47] Wu, L.; Cochran, E. W.; Lodge, T. P.; Bates, F. S. Consequences of block number on the order-disorder transition and viscoelastic properties of linear (AB)<sub>n</sub> multiblock copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3360-3668.
- [48] Matsen, M. W.; Schick, M. Stable and unstable phases of a linear multiblock copolymer. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7157-7163.
- [49] Spontak, R. J.; Zielinski, J. M.; Lipscomb, G. Effect of looping on the microstructure of linear multiblock copolymers. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6270-6276.
- [50] Castelletto, V.; Hamley, I. W. Morphologies of block copolymer melts. *Curr. Opin. Sol. State and Mat. Sci.* **2004**, *8*, 426-438.
- [51] Milner, S. T. Chain architecture and asymmetry in copolymer microphases. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2333-2335.
- [52] de La Cruz, M. O.; Sanchez, I. C. Theory of microphase separation in graft and star copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2501-2506.



- [53] Knoll, K.; Nießner, N. Styroflex- A new transparent styrene-butadiene copolymer with high flexibility. In *ACS Symp. Series 696, Applications of Anionic Polymerization Research*; **1998**; Kapitel 9, S. 112-128.
- [54] Annighöfer, F.; Gronski, W. Block copolymers with broad interphase - Determination of morphological parameters and interphase width by electron microscopy and small angle X-ray scattering. *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 2213-2231.
- [55] Bühler, F.; Gronski, W. Block copolymers with controlled interphase width: Effects of interphase and composition on domain dimensions. *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 2019-2037.
- [56] Bühler, F.; Gronski, W. Calculation of domain sizes in block copolymers with broad interphase. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 2995 - 3004.
- [57] Sameth, J.; Spontak, R. J.; Smith, S. D.; Ashraf, A.; Mortensen, K. Microphase separated tapered triblock copolymers. *J. Phys.* **1993**, 3, 59-62.
- [58] Hodrokoukes, P.; Floudas, G.; Pipas, S.; Hadjichristidis, N. Microphase separation in normal and inverse tapered block copolymers of polystyrene and polyisoprene: 1 Phase state. *Macromolecules* **2001**, 34, 650-657.
- [59] Zielinski, J. M.; Spontak, R. J. Thermodynamic consideration of triblock copolymers with a random middle block. *Macromolecules* **1992**, 25, 5957-5964.
- [60] Aksimentiev, A.; Holyst, R. Phase behaviour of gradient copolymers. *J. Chem. Phys.* **1999**, 11, 2329-2339.
- [61] Pakula, T.; Matyjaszewski, K. Copolymers with controlled distribution of comonomers along the chain. I. structure, thermodynamics and dynamic properties of gradient copolymers. computer simulation. *Macromol. Theory Simul.* **1996**, 5, 987-1006.
- [62] Adhikari, R.; Michler, G. H. Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 949-986.
- [63] Jouenne, S.; Gonzalez-Leon, J. A.; Ruzette, A.-V.; Lodefier, P.; Leibler, L. Styrene-butadiene gradient block copolymers for transparent impact polystyrene. *Macromolecules* **2008**, 41, 9823-9830.
- [64] Thunga, M.; Staudinger, U.; Satapathy, B. K.; Weidisch, R.; Abdel-Goad, M.; Janke, A.; Knoll, K. Influence of molecular architecture of S-S/B-S triblock copolymers on rheological properties. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2006**, 44, 2776-2788.
- [65] Thunga, M.; Satapathy, B. K.; Weidisch, R.; Stamm, M.; Sommer, J. U.; Knoll, K. Influence of chain architecture on phase behavior of styrene-(styrene/butadiene)-styrene triblock copolymers and their binary blends. *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 537-549.
- [66] Balsara, N. P.; Dai, H. J.; Watanabe, H.; Sato, T.; Osaki, K. Influence of defect density on the rheology of ordered block copolymers. *Macromolecules* **1996**, 29, 3507-3510.
- [67] Sakurai, S. Progress in control of microdomain orientation in block copolymers – efficiencies of various external fields. *Polymer* **2008**, 49, 2781-2796.
- [68] Keller, A.; Pedemonte, E.; Willmouth, F. M. Macro-lattice from segregated amorphous phases of a three block copolymer. *Nature* **1970**, 225, 538-539.
- [69] Chen, Z.- R.; Kornfield, J. A. Flow-induced alignment of lamellar block copolymer. *Macromolecules* **1998**, 31, 4679-4699.

- [70] Rychkov, I. Block copolymers under shear flow. *Macromol. Theory Simul.* **2005**, 14, 207–242.
- [71] Koppi, K. A.; Tirell, M.; Bates, F. S. Influence of shear on the hexagonal-to-disorder transition in a diblock copolymer melt. *Macromolecules* **1994**, 27, 5934 - 5936.
- [72] Koppi, K. A.; Tirrel, M.; Bates, F. S. Epitaxial growth and shearing of the body centered cubic phase in diblock copolymer melt. *J. Rheol.* **1994**, 4, 999-1027.
- [73] Leist, H.; Geiger, K.; Wiesner, U. Orientation flip of lamellar polystyrene-polyisoprene diblock copolymers under extrusion. *Macromolecules* **1999**, 32, 1315-1317.
- [74] Geiger, K.; Knoll, K.; Langela, M. Microstructure and rheological properties of triblock copolymers under extrusion condition. *Rheol. Acta* **2002**, 41, 345-355.
- [75] Shimizu, K.; Yasuda, T.; Saito, H. Perpendicular orientation of cylindrical microdomains in extruded triblock copolymer. *Macromolecules* **2010**, 43, 2088–2091.
- [76] Weidisch, R.; Michler, G. H.; Fischer, H.; Arnold, M.; Hoffmann, S.; Stamm, M. Mechanical properties of weakly segregated block copolymers: 1. synergism on tensile properties of poly(styrene-*b*-butylmethacrylate) diblock copolymers. *Polymer* **1999**, 40, 1191-1199.
- [77] Seguela, R.; Prud'homme, J. Affinity of grain deformation on mesomorphic block polymers submitted to simple elongation. *Macromolecules* **1988**, 21, 635-643.
- [78] Stasiak, J.; Squires, A. M.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Moggridge, G. D. Effect of stretching on the structure of cylinder- and sphere-forming styrene-isoprene-styrene block copolymers. *Macromolecules* **2009**, 42, 5256–5265.
- [79] Odell, J. A.; Keller, A. Deformation behaviour of an S-B-S copolymer. *Polym. Eng. Sci* **1977**, 17, 544-559.
- [80] Cohen, Y.; Albalak, R. J.; Dair, B. J.; Capel, M. S.; Thomas, E. L. Deformation of oriented lamellar block copolymer films. *Macromolecules* **2000**, 33, 6502–6516.
- [81] Cohen, Y.; Brinkmann, M.; Thomas, E. L. Undulation, dilation, and folding of a layered block copolymer. *J. Chem. Phys.* **2001**, 2, 984–992.
- [82] Seguela, R.; Prud'homme, J. Deformation mechanism of thermoplastic two-phase elastomers of lamellar morphology having a high volume fraction of rubbery microphase. *Macromolecules* **1981**, 14, 197–202.
- [83] Cohen, Y.; Thomas, E. L. Effect of defects on the response of a layered block copolymer to perpendicular deformation: one-dimensional necking. *Macromolecules* **2003**, 36, 5265-5270.
- [84] Dair, B. J.; Honeker, C. C.; Alward, D. B.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J.; Capel, M.; Thomas, E. L. Mechanical properties and deformation behaviour of double gyroid phase in thermoplastic elastomers. *Macromolecules* **1999**, 32, 8145-8152.
- [85] Dair, B. J.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. Mechanical properties of the double gyroid phase in oriented thermoplastic elastomers. *J. Mat. Sci.* **2000**, 35, 5207–5213.
- [86] Koltisko, B.; Hiltner, A.; Baer, E. Crazing in thin films of styrene-butadiene styrene block copolymers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1986**, 24, 2167-2183.

- [87] Ryu, C. Y.; Lee, M. S.; Hajduk, D. A.; Lodge, T. P. Structure and viscoelasticity of matched asymmetric diblock and triblock copolymers in the cylinder and sphere microstructures. *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2811-2823.
- [88] Schwier, C. E.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Craze plasticity in a series of polystyrene / polybutadiene diblock copolymers with spherical morphology. *Philos. Mag. A.* **1985**, *52*, 581-603.
- [89] Schwier, C. E.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Crazing in polystyrene-polybutadiene diblock copolymers containing cylindrical polybutadiene domains. *Polymer* **1985**, *26*, 1985-1993.
- [90] Mori, Y.; Lim, L. S.; Bates, F. S. Consequences of molecular bridging in lamellae-forming triblock/pentablock copolymer blends. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9879-9888.
- [91] Phatak, A.; Lim, L. S.; Reaves, C. K.; Bates, F. S. Toughness of glassy-semicrystalline multiblock copolymers. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6221-6228.
- [92] Khanna, V.; Ruokolainen, J.; Kramer, E. J.; Hahn, S. F. Deformation and fracture of lamellar and cylindrical blockcopolymers with unentangled glassy matrices: effect of chain architecture and microdomain orientation. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4480-4492.
- [93] Qiao, L.; Leibig, C.; Hahn, S. F.; Winey, K. I. Isolating the effects of morphology and chain architecture on the mechanical properties of triblock copolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5598-5602.
- [94] Drolet, F.; Fredrickson, G. H. Optimizing chain bridging in complex block copolymers. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5317-5324.
- [95] Weidisch, R.; Ensslen, M.; Michler, G. H.; Arnold, M.; Budde, H.; Horing, S. A novel scheme for prediction of deformation mechanisms of block copolymers based on phase behavior. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2528-2535.
- [96] Weidisch, R.; Laatsch, J.; Michler, G. H.; Arnold, M.; Schade, B.; Fischer, H. Transition from crazing to shear deformation in star block copolymers. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6585-6591.
- [97] Zhu, Y.; Weidisch, R.; Gido, S. G.; Velis, G.; Hadjichristidis, N. Morphologies and mechanical properties of a series of block-double-graft copolymers and terpolymers. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5903-5909.
- [98] Zhu, Y.; Burgaz, E.; Gido, S. P.; Staudinger, U.; Weidisch, R.; Uhrig, D.; Mays, J. W. Morphology and tensile properties of multigraft copolymers with regularly spaced tri-, tetra-, and hexafunctional junction points. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4428-4436.
- [99] Duan, Y.; Thunga, M.; Schlegel, R.; Schneider, K.; Rettler, E.; Weidisch, R.; Siesler, H. W.; Stamm, M.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N. Morphology and deformation mechanisms and tensile properties of tetrafunctional multigraft copolymers. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4155-4164.
- [100] Weidisch, R.; Stamm, M.; Michler, G. H.; Fischer, H.; Jerome, R. Mechanical properties of weakly segregated block copolymers: 3. influence of strain rate and temperature on tensile properties of poly(styrol-b-butylmethacrylate) diblock copolymers with different morphologies. *Macromolecules* **1999**, *32*, 742-750.
- [101] Gronski, W.; Annighofer, F.; Stadler, R. Structure and properties of phase boundaries in block copolymers. *Makromol. Chem. Suppl.* **1984**, *6*, 141-161.

- [102] Adhikari, R.; Buschnakowski, M.; Henning, S.; Goerlitz, S.; Huy, T.-A.; Lebek, W.; Godehardt, R.; Michler, G. H.; Lach, R.; Geiger, K.; Knoll, K. Double yielding in a styrene/butadiene star block copolymer. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 653–658.
- [103] Michler, G. H.; Adhikari, R.; Lebek, W.; Goerlitz, S.; Weidisch, R.; Knoll, K. Morphology and micromechanical deformation behavior of styrene/butadiene block copolymers. toughening mechanism in asymmetric star block copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 683–700.
- [104] Staudinger, U.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Lach, R.; Weidisch, R.; Knoll, K. Influence of phase miscibility and morphology on crack resistance behaviour and kinetics of crack propagation of nanostructured binary styrene-(styrene/butadiene)-styrene triblock copolymer blends. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 5844–5858.
- [105] Knoll, K.; Nießner, N. Styrolux and Styroflex—from transparent high impact polystyrene to new thermoplastic elastomers—synthesis, applications and blends with other styrene based polymers. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 231–243.
- [106] Knoll, K.; Fischer, W.; Gausepohl, W.; Koch, J.; Wunsch, J.; Naegele, P. Transparent, impact-resistant polystyrene on a styrene-butadiene block copolymer basis. *US Patent 6593430*, **2003**.
- [107] Buschnakowski, M. *Dissertation: Phasenseparations- und Deformationsverhalten von mikrostrukturierten Polystyrol/Polybutadien Blockcopolymerblends*; Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg: Halle (Saale), **2009**.
- [108] Hamley, I. W.; Castelletto, V. Small-angle scattering of block copolymers in the melt, solution and crystal states. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 909–948.
- [109] [http://hasylab.desy.de/facilities/doris\\_iii/beamlines/bw4](http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/bw4). vom 01.10.2011
- [110] Schneider, K.; Zafeiropoulos, N. E.; Stamm, M. In situ investigation of structural changes during deformation and fracture of polymers by synchrotron SAXS and WAXS. *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11*, 502–506.
- [111] Schneider, K. Investigation of structural changes in semi-crystalline polymers during deformation by synchrotron X-Ray scattering. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2010**, *48*, 1574–1586.
- [112] Rösler, J.; Harders, H.; Bäker, M. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*; Teubner Verlag: Wiesbaden, **2003**; Kapitel 5, S. 127ff.
- [113] Grellmann, W. Neue Entwicklungen bei der bruchmechanischen Zähigkeitsbewertung von Kunststoffen und Verbunden. In *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*; Grellmann, W., Seidler, S., Eds.; Springer Verlag Berlin: Heidelberg, **1998**, S. 3–26.
- [114] Mai, Y.-W.; Cotterell, B. On the essential work of ductile fracture in polymers. *Int. J. Fract* **1986**, *32*, 105–125.
- [115] Standart Draft of ESIS, *Test Protocol for Essential Work of Fracture*; ESIS, 2000.
- [116] Lach, R.; Schneider, K.; Weidisch, R.; Janke, A.; Knoll, K. Application of the essential work of fracture concept to nanostructured polymer materials. *Eur. Polym.* **2005**, *41*, 383–392.

- [117] Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Jehnichen, D. Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites. *Acta Mater.* **2008**, 56, 2247–2261.
- [118] Williams, J. G.; Rink, M. The standardisation of the EWF test. *Eng. Fract. Mech.* **2007**, 74, 1009–1017.
- [119] Mai, Y.-W.; Powell, P. Essential work of fracture and J-Integral measurements for ductile polymers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 785-793.
- [120] Báránya, T.; Czigánya, T.; Karger-Kocsis, J. Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. *Prog. in Polym. Sci.* **2010**, 35, 1257-1287.
- [121] Chen, Y. H.; Mai, Y.-W.; Tong, P.; Zhang, L. C. Numerical simulation of the essential fracture work method. In *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*; Williams, J. G., Pavan, A., (Eds.); Elsevier, ESIS Publication: Amsterdam, **2000**; Vol. 27, S. 175 ff.
- [122] Chen, H.; Wu, J. Understanding the underlying physics of the essential work of fracture on the molecular level. *Macromolecules* **2007**, 40, 4322-4326.
- [123] Anderson, T. L. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, **2005**, Kapitel 3, S. 131ff.
- [124] Thunga, M.; Staudinger, U.; Ganß, M.; Weidisch, R.; Knoll, K. Influence of molecular weight on physical and mechanical properties of linear symmetric S-(S/B)-S triblock copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 179-189.
- [125] Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Knoll, K. Molecular weight controlled brittle-to-semiductile-to-ductile transition in S-(S/B)-S triblock copolymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, 295, 178–188.
- [126] Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 875–893.
- [127] Schneider, H. A. Conformational entropy contributions to the glass temperature of blends of miscible polymers. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **1997**, 102, 229-247.
- [128] Saalwächter, K.; Thomann, Y.; Hasenhindl, A.; Schneider, H. Direct observation of interphase composition in block copolymers. *Macromolecules* **2008**, 41, 9187-9191.
- [129] Sakurai, S.; Sakamoto, J.; Shibayama, M.; Nomura, S. Effects of microdomain structures on the molecular orientation of poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) triblock copolymer. *Macromolecules* **1993**, 26, 3351-3356.
- [130] Honeker, C.; Thomas, E. L. Impact of morphological orientation in determining mechanical properties in triblock copolymer systems. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1702-1714.
- [131] Mamodia, M.; Panday, A.; Gido, S. P.; Lesser, A. J. . Effect of microdomain structure and process conditions on the mechanical behavior of cylindrical block copolymer systems. *Macromolecules* **2007**, 40, 7320-7328.
- [132] Michler, G. H. *Kunststoffmikromechanik - Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*; Carl Hanser-Verlag: München, **1992**, S. 116.

- [133] Ganß, M.; Staudinger, U.; Thunga, M.; Knoll, K.; Schneider, K.; Stamm, M.; Weidisch, R. Correlation between morphology and mechanical behaviour of polystyrene-block-poly(styrene-co-butadiene)-block-polystyrene triblock copolymers with high styrene contents. *in Vorbereitung für Polymer* **2011**.
- [134] Satapathy, B. K.; Lach, R.; Weidisch, R.; Schneider, K.; Janke, A.; Knoll, K. Morphology and crack toughness behaviour of nanostructured block copolymer/homopolymer blends. *Eng. Fract. Mech.* **2006**, 73, 2399–2412.
- [135] Satapathy, B. K.; Staudinger, U.; Weidisch, R.; Lach, R.; Janke, A.; Knoll, K. Strain field analysis and kinetics of crack propagation of binary triblock copolymer blends. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 266–273.
- [136] Lach, R.; Adhikari, R.; Weidisch, R.; Huy, T. A.; Michler, G. H.; Grellmann, W.; Knoll, K. Crack toughness behaviour of binary poly(styrene-butadiene) block copolymer blends. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 1-13.
- [137] Racherla, V.; Lopez-Pamies, O.; Castañeda, P. P. Macroscopic response and stability in lamellar nanostructured elastomers with “oriented” and “unoriented” polydomain microstructures. *Mech. Mater.* **2010**, 42, 451–468.
- [138] Fox, T. G.; Loshaek, S. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. *J. Polym. Sci.* **1955**, 15, 371-390.
- [139] Hashimoto, T.; Tsukuhara, Y.; Tachi, K.; Kawai, H. Structure and properties of tapered block copolymers. 4. domain boundary mixing and mixing in domain effects on microdomain morphology and linear dynamic mechanical response. *Macromolecules* **1983**, 4, 648-657.
- [140] Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Staudinger, U.; Weidisch, R.; Jehnichen, D.; Hempel, J.; Rettenmayr, M.; Garcia-Marcos, A.; Goertz, H. H. Morphology and mechanical response of S–B star block copolymer layered silicate nanocomposites. *Eur. Polym.* **2009**, 45, 2549–2563.
- [141] Langela, M. *Struktur und rheologische Eigenschaften von PS-PI und PS-PB Blockcopolymeren*; am Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz: Mainz, **2001**.
- [142] Phatak, A.; Macosko, C. W.; Bates, F. S. Extrusion of triblock and pentablock copolymers: evolution of bulk and surface morphology. *J. Rheol.* **2005**, 49, 197-214.
- [143] Villar, M. A.; Rueda, D. R.; Fernando, A.; Thomas, E. L. Study of oriented block copolymers films obtained by roll-casting. *Polymer* **2002**, 43, 5139–5145.
- [144] Ganß, M.; Weidisch, R.; Leuteritz, A.; Wagenknecht, U.; Garcia-Marcos, A.; Görtz, H.-H. Einfluss von PS-modifizierten Schichtsilikaten auf die Morphologie und das mechanische Verhalten eines Styrol-Butadien basierten Blockcopolymeren. *Konferenzbeitrag 13tes Problemseminar: Deformations- und Bruchverhalten von Kunststoffen, Merseburg*, **2011**.
- [145] Staudinger, U. *Dissertation: Morphologie und Bruchverhalten von Block- und Multipropfocopolymeren*; Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden, **2007**.

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen

<i>AB, ABA, ABC</i>	Die Buchstaben stehen für die Homopolymerblöcke
<i>BCC, S</i>	kubisch innenzentrierte Kugelstruktur, Kugeln
<i>BCP(e)</i>	Blockcopolymer(e)
<i>CPS</i>	dicht gepackte Kugeln
<i>CTOD-Konzept</i>	Rissspitzenöffnungsverschiebungs-Konzept
<i>DENT</i>	doppelseitig gekerbte Zugprüfkörper
<i>DESY</i>	Deutsches Elektronen-Synchrotron
<i>DIS</i>	ungeordneter Bereich
<i>DMA</i>	Dynamisch-Mechanische Analyse
<i>EDZ</i>	ebener Dehnungszustand
<i>ESZ</i>	ebener Spannungszustand
<i>EFW-Konzept</i>	Konzept der wahren Brucharbeit (Essential-Work-of-Fracture)
<i>GYR, G</i>	gyroide Struktur (bi-kontinuierlich)
<i>GPC</i>	Gelpermeationschromatographie
<i>HASYLAB</i>	Hamburger Synchrotronlabor
<i>HML</i>	hexagonal modulierte Lamellenmorphologie
<i>HPC, C</i>	hexagonal angeordnete Zylinder, Zylinder
<i>HPL</i>	hexagonal perforierte Lamellen
<i>ISL</i>	mittlere Entmischung (engl.: intermediate segregation limit)
<i>LAM</i>	Lamellen bzw. lamellare Struktur
<i>MST</i>	Mikrophasenseparations-Umwandlung
<i>NMR</i>	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>ODT</i>	Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung
<i>OOT</i>	Ordnungs-Ordnungs-Umwandlung
<i>OsO<sub>4</sub></i>	Osmiumtetroxid
<i>PB, B</i>	Polybutadien
<i>PBMA</i>	Poly( <i>n</i> -butylmethacrylat)
<i>PI, I</i>	Polyisopren
<i>PS, S</i>	Polystyrol
<i>PS<sub>1</sub>-P(G-B)-PS<sub>2</sub></i>	asymmetrisches Triblockcopolymer mit Gradientenmittelblock
<i>P(S-co-B)</i>	statistisches Copolymer aus Styrol und Butadien
<i>PS-PB, (SB)</i>	Polystyrol-Polybutadien-Diblockcopolymer
<i>PS-PBMA</i>	Polystyrol-Poly( <i>n</i> -butylmethacrylat)-Diblockcopolymer
<i>PS-PB-PS, (SBS)</i>	Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Triblockcopolymer

<i>PS-P(S-co-B)-PS</i>	Polystyrol-Poly(styrol-co-butadien)-Polystyrol-Triblockcopolymer
<i>PS-P(S-g-B)-PS</i>	Polystyrol-Poly(styrol-g-butadien)-Polystyrol-Triblockcopolymer
<i>PS-PI, (SI)</i>	Polystyrol-Polyisopren-Diblockcopolymer
<i>PS-PI-PS, (SIS)</i>	Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Triblockcopolymer
<i>PS-P(l-g-S)-PI</i>	Polystyrol-Polyisopren-Blockcopolymer mit inversen Gradientenblock auf Basis von Isopren und Styrol
<i>PS-P(S-g-l)-PI</i>	Polystyrol-Polyisopren-Blockcopolymer mit Gradientenblock auf Basis von Isopren und Styrol (verschmierter Übergang)
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskopie
<i>R-Kurven</i>	Risswiderstandskurven
<i>SANS</i>	Kleinwinkelneutronenstreuung
<i>SAXS</i>	Kleinwinkelröntgenstreuung
<i>SCF-Theorie</i>	Self-Consistent Field-Theorie
<i>SSL</i>	starke Entmischung (engl.: strong segregation limit)
<i>SZÜ</i>	spröd-zäh-Übergang
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>TPE</i>	Thermoplastische Elastomere
<i>WSL</i>	schwache Entmischung (engl.: weak segregation limit)

### **Symbole**

<i>a</i>	mittlere Segmentlänge
<i>a<sub>0</sub></i>	initiierte Risslänge
<i>a<sub>l</sub></i>	Breite der Grenzfläche
<i>b</i>	gemittelte statistische Segmentlänge ( $b=0,6703$ ).
<i>B</i>	Probendicke
<i>d<sub>0</sub>, d, (d<sub>hkl</sub>)</i>	Langperiode hier auch als Domänengröße bezeichnet (Netzebenenabstand)
<i>d<sub>x</sub></i>	Domänengröße bei einer bestimmten Dehnung
<i>E</i>	Elastizitätsmodul, E-Modul
<i>f</i>	Volumenverhältnis
<i>FWHM</i>	Halbwertsbreite
<i>F<sub>max</sub></i>	maximale Kraft
<i>f<sub>PI</sub></i>	Volumenanteil an Polyisopren
<i>f<sub>PS</sub></i>	Volumenanteil an Polystyrol
<i>G'</i>	Speichermodul bei Scherung
<i>G''</i>	Verlustmodul bei Scherung
<i>J</i>	J-Integral
<i>J<sub>C</sub></i>	Rissinitiierungswert des J-Integrals



$k_B$	Boltzmannkonstante
$l$	Ligamentlänge
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
$M_{BausS/B}, M_{SausS/B}$	molare Massen des polymerisierten Styrols bzw. Butadiens des P(S-co-B)-Blockes
$M_{PS1}, M_{PS2}$	molare Masse der PS-Außenblöcke
$M_S, M_B$	molare Masse der Monomere Styrol bzw. Butadien
$N$	Polymerisationsgrad
$N_A, N_B$	Polymerisationsgrad des Monomers A bzw. B
$N_{PS1}, N_{PS2}$	Polymerisationsgrad der PS-Außenblöcke
$N_S, N_B$	Polymerisationsgrad von Styrol und Butadien im P(S-co-B)
$PDI$	Polydispersitätsindex
$q$	Streuvektor
$q_0$	Streuvektor erster Ordnung
$R$	Gaskonstante
$S_C$	Entropieanteil in Folge der Kettenstreckung in der Grenzfläche
$S_P$	Konfigurationsentropie
$T$	Temperatur
$\tan\delta$	Dämpfungsfaktor
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_{g-PB}$	Glasübergangstemperatur von Polybutadien
$T_{g-PS}$	Glasübergangstemperatur von Polystyrol
$T_{g-PS-reich}$	Glasübergangstemperatur der Polystyrol-reichen Phase
$T_{g-S/B}$	Glasübergangstemperatur der P(S-co-B)-Phase
$T_{ODT}$	Ordnungs-Unordnungs-Temperatur
$U$	Deformationsenergie
$W$	Brucharbeit
$W_b$	Probenbreite
$W_e$	Brucharbeit zur Erzeugung einer neuen Bruchfläche
$w_e$	Widerstand gegen Rissinitiierung (Essential-Work of Fracture)
$W_P$	plastische Arbeit bzw. Brucharbeit in der plastischen Zone
$Z$	Koordinationszahl
$\alpha_{Kipp}$	Kippwinkel der Proben in den SAXS-Messungen (Einstrahlwinkel)
$\alpha_{Mittel}$	Winkel zur Beschreibung der Lamellenrotation
$\beta$	Geometrie der plastischen Zone (EWF-Konzept)
$\beta_S$	Scherwinkel der Lamellen

$\beta W_P$	Widerstand gegen Rissausbreitung (Non-Essential Work of Fracture)
$\dot{\gamma}_{app}$	scheinbare Scherrate
$\delta, CTOD$	Rissspitzenöffnungsverschiebung
$\Delta a$	Rissausbreitung bzw. Risswachstum
$\Delta G_m$	freie Gibbs'sche Mischungsenthalpie
$\Delta H_m$	Mischungsenthalpie
$\Delta S_m$	Mischungsentropie
$\Delta S_c$	Entropieanteil in Folge der Kettenstreckung in der Grenzfläche
$\Delta S_p$	Konfigurationsentropie
$\epsilon$	Dehnung
$\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$	Wechselwirkungsenergie pro Monomereinheit zwischen AB, AA, und BB
$\epsilon_B$	Bruchdehnung
$\epsilon_{Makro}$	makroskopische Dehnung
$\epsilon_{Mikro}$	mikroskopische Dehnung
$\Phi_A$	Konzentration an Komponente A
$\eta$	geometrieabhängiger Faktor für DENT-Prüfkörper
$\Omega$	azimutaler Streuwinkel
$\lambda$	Wellenlänge
$\rho$	Dichte
$\rho_{PS}, \rho_{PB}$	Dichte des Polystyrol bzw. Polybutadien
$\sigma$	Spannung
$\sigma_y$	Streckspannung
$\tau$	Symmetrieparameter
$\phi_A$ bzw. $\phi_B$	Phasenanteil an Monomer A bzw. B
$\phi_{PI}$	Phasenanteil an Polyisopren
$\phi_i$	Phasenanteil einer Komponente i
$\chi_{AB}$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen Monomer A und B
$\chi N$	Produkt aus Polymerisationsgrad und Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter (beschreibt die Stärke der Entmischung)
$(\chi N)_{crit}$	Produkt aus Polymerisationsgrad und Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter bei dem Phasenseparation eintritt
$\chi N_{ODT}$	kritischer $\chi N$ -Wert bei ODT

## Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen recht herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Roland Weidisch vom Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik und Professur für Mikro- und Nanostrukturbasierte Polymerverbundwerkstoffe an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die wissenschaftliche Betreuung sowie die Finanzierung und die vielen geistigen Freiheiten, die ich während meiner Arbeit genießen durfte.

Herrn Professor Dr. Gert Heinrich vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF Dresden) danke ich herzlichst für die Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit.

Da ich während meiner Promotionszeit zwei Umzüge der AG von Dresden nach Jena und später von Jena nach Halle begleiten durfte, gibt es eine Vielzahl von Kollegen bei denen ich mich auf herzlichste bedanken möchte. Für den guten „Startup“ und die gelungene Integration in die AG in Jena während meiner Studien- und Diplomarbeit danke ich besonders Frau Dr. Ulrike Staudinger (IPF Dresden), Herrn Dr. Bhabani K. Satapathy (IIT Delhi) und Herrn Dr. Mahendra Thunga (Iowa State University). Danke für die Exkursion in die indische Mentalität und Küche. Danke Ulli für die fortwährende Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Für die Synthese und Bereitstellung der vielen interessanten Materialien und für die molekulare Charakterisierung (GPC, NMR) bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr. Konrad Knoll und seinen Mitarbeitern von der BASF SE.

Besonders möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Konrad Schneider vom IPF Dresden bedanken, der mir die SAXS-Untersuchungen am DESY in Hamburg ermöglichte. Herzlichen Dank auch für die gewinnbringenden Diskussionen!

Für weitere Röntgenstreuuntersuchungen am Leibniz-Institut für Polymerforschung in Dresden danke ich Herrn Dr. Dieter Jehnichen, Herrn Torsten Hofmann sowie Herrn Professor Dr. Manfred Stamm.

Herrn Dr. Peter Kohn und Herrn Professor Dr. Thomas Thurn-Albrecht vom Institut für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich für die 2D-SAXS-Untersuchungen an den orientierten Blockcopolymeren.

Für die Präparation der vielen Ultramikrotomschnitte bedanke ich mich bei Herrn Dr. Mahendra Thunga und Frau Ines Thiele vom Institut für Materialwissenschaften und Werkstofftechnologie (IMT) in Jena. Für die rasante Einführung und Einarbeitung ins TEM danke ich Herrn Jürgen Hempel vom IMT.

Für die Extrusion des Sternblockcopolymers bedanke ich mich recht herzlich bei Herrn Dr. Kalman Geiger vom Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart.

Danke Heidrun (Frau Heidrun Garlipp, IMT) und Katharina (Frau Katharina Menzer, IWM Halle) für die REM-Untersuchungen. Bei Katharina möchte ich mich auch für die zahlreichen, verwirrenden Diskussionen zu Netzwerken in Nanokompositen und die Gespräche über den Sinn oder Unsinn des Lebens bedanken. Dank auch an Herrn Stefan Hölzer (IWM Halle) und Herrn Ralf Schlegel (IWM Halle) für die vielen Diskussionen, die nicht immer zielführend, aber im Endeffekt hilfreich waren. Danke Stefan für die Hilfe bei der Auswertung der in-situ SAXS Messungen.

Dank gilt ebenfalls Daniel Hera, Mario Albert und Björn Pinther, die mir einige experimentelle Arbeiten abgenommen haben.

Zum Schluss danke ich von ganzen Herzen meiner Familie, die mir stets die nötige Rückendeckung gab und allen Freunden für die geselligen und heiteren Stunden fern ab von der Wissenschaft!

Besonderer Dank gebührt meiner lieben Katrin für die Geduld und das Verständnis, das sie während der ständigen Achterbahnfahrt mit mir aufbringen musste.

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Martin Ganß, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der im Literaturverzeichnis zitierten Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Desweiteren erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht habe, noch mich mit einer anderen Arbeit erfolglos um den Doktorgrad beworben habe.

Halle, den 16.05.2012

Martin Ganß

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Ganß, Martin  
Geboren: 06.09.1981 in Erfurt  
Geschlecht: männlich  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Akademischer Grad: Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)  
Hauptwohnsitz: Lindenstraße 7 in 98617 Belrieth

### Schule und Ausbildung

09 / 1988 – 07 / 1992 Grundsule Vachdorf  
09 / 1992 – 06 / 2000 Allgemeine Hochschulreife am Henfling Gymnasium in Meiningen

### Wehrdienst

09 / 2000 – 06 / 2001 4. Jägerlehrbataillon 353 Hammelburg

### Studium:

10 / 2001- 11 / 2006 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Hochschulabschluss: Dipl.- Ing. der Werkstoffwissenschaft  
(Prädikat: „sehr gut“)  
05 / 2006- 10 / 2006 Diplomarbeit: Untersuchungen zur Rissausbreitung in Polypropylen/Multi-Walled-Carbon-Nanotube-Kompositen

### Beruflicher Werdegang:

12 / 2006 – 3 / 2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie, AG Mechanik der funktionellen Materialien bei Prof. Roland Weidisch  
4 / 2010 – 9 / 2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle, GF Polymeranwendungen  
seit 10 / 2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, AG Mikro- und Nanostrukturbasierte Polymerverbundwerkstoffe bei Prof. Roland Weidisch  
seit 10 / 2010 Gastwissenschaftler am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle, GF Polymeranwendungen

## Publikationen

Satapathy, B.K.; Ganß, M.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Keller, T.; Jandt, K.: Ductile-to-semiductile transition in PP-MWNT nanocomposites, *Macromolecular Rapid Communication* **2007**, 28, 834-841.

Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Janke, A.: Temperature Dependence of Creep Behavior of PP-MWNT Nanocomposites, *Macromolecular Rapid Communication* **2007**, 28, 1624-1633.

Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Jehnichen, D.: Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/ multi-walled carbon nanotube composites, *Acta Materialia* **2008**, 56, 2247-2261.

Thunga, M.; Staudinger, U.; Ganß, M.; Weidisch, R.; Knoll, K.: Influence of molecular weight on rheological properties of linear symmetric S-(S/B)-S triblockcopolymers, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, 210 (2), 179-188.

Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Staudinger, U.; Weidisch, R.; Jehnichen, D.; Hempel, J.; Rettenmayr, M.; Garcia-Marcos, A.; Goertz, H.H.: Morphology and mechanical response of S-B star block copolymer – Layered silicate nanocomposites. *European Polymer Journal* **2009**, 45 (9), 2549-2563.

Satapathy, B.K.; Ganß, M.; Pötschke, P.; Weidisch, R.; Stress Transfer and Fracture Mechanisms in Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Nanocomposites in "Optimization of Polymer Nanocomposite Properties", Ed. Vikas Mittal, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; First Edition: 2010*, ISBN-10: 3527325212.

Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Knoll, K.: Molecular-Weight-Controlled Brittle-to-Semiductile-to-Ductile Transition in S-(S/B)-S Triblock Copolymers, *Macromolecular Materials and Engineering* **2010**, 295, 178–188.

Ganß, M.; Staudinger, U.; Thunga, M.; Schneider, K.; Stamm, M.; Knoll, K.; Weidisch, R.: Influence of S/B middle block composition on the morphology and mechanical response of polystyrene-block-(styrene-co-butadiene)-block-polystyrene triblock copolymers, *Polymer* **2012**, 53(10), 2085-2098.

Hölzer, S.; Ganß, M.; Schneider, K.; Weidisch, R.: Deformation mechanisms in lamellar S-S/B-S triblock copolymers, eingereicht *European Polymer Journal* **2012**.

Ganß, M.; Satapathy, B.K.; Leuteritz, A.; Wagenknecht, U.; Weidisch, R.: Influence of PS-modified layered silicates on the fracture behaviour of styrene-butadiene based star block copolymer, in Vorbereitung.