

Kristallisations- und Phasenverhalten in Blockcopolymeren des  
Ethylenoxids mit tert.-Butylmethacrylat und Methylmethacrylat

Dissertation (A)

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Wissenschaftlichen Rat der  
Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg  
Fakultät für Naturwissenschaften

von Dipl.-Phys. Roland Unger  
geb. am 16. Juli 1959 in Halle

Genehmigte Dissertation  
Tag der Verteidigung: 11. Juli 1990

Gutachter: Prof. Dr. J. Ulbricht, THLM, Sektion Chemie  
Prof. Dr. W. Mischok, PH Güstrow, Sektion Physik  
Dr. E. Donth, THLM, Sektion Physik

Halle, 30. September 1989

Unger, Roland:

Kristallisations- und Phasenverhalten in Blockcopolymeren des Ethylenoxids mit tert.-Butylmethacrylat und Methylmethacrylat. / Roland Unger. - 1989. - 152 S., 62 Abb., 20 Tab. - Merseburg, Techn. Hochsch., Sektion Physik, Diss. A

Mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie, Röntgenstreu- und mikroskopischen Untersuchungen wird das thermische und Phasenverhalten von kristallin-(Polyethylenoxid (PEO))-amorphen Blockcopolymeren in Abhängigkeit von Verträglichkeit (PEO/Poly-tert.-butylmethacrylat (PTBMA) unverträglich, PEO/Polymethylmethacrylat (PMMA) verträglich), Blockstruktur und Zusammensetzung untersucht. In jedem Fall zeigt sich eine starke Strukturabhängigkeit des Kristallisations- und Schmelzverhaltens, aber im System PEO/PMMA erfolgt die Kristallisation in der Regel aus der verträglichen Mischung (UCST-Verhalten), im System PEO/PTBMA in den PEO-Domänen. Kristalllamellen- und Domänengrößen für das System PEO/PTBMA werden sowohl für das Nichtgleichgewicht als auch teilweise für das Gleichgewicht (Übereinstimmung mit Theorie) angegeben. Das Verhalten von Homo-PEO/Blockcopolymer-Systemen wird diskutiert.

## Inhaltsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Verwendete Abkürzungen  | IV |
| Symbole und Formelzeichen   | VI |
| Vorwort   | 3  |
| 1. Einführung   | 4  |
| Teil I  |    |
| 2. Kristallisationskinetik und Schmelze in Polymeren  | 6  |
| 2.1. Thermodynamische Beschreibung der Kristallisation  | 6  |
| 2.2. Keimbildung aus der Schmelze   | 7  |
| 2.2.1. Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie bzw. der kritischen Keimgröße  | 7  |
| 2.2.2. Keimbildungsgeschwindigkeit: Unterkühlung und Molekülbeweglichkeit   | 10 |
| 2.3. Kristallwachstum   | 12 |
| 2.3.1. Phänomenologische Beschreibung des Kristallwachstums   | 12 |
| 2.3.2. Analytische Beschreibung des Kristallwachstums   | 14 |
| 2.4. Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit für die Kristallisation aus der Lösung bzw. verträglichen Polymermischung | 15 |
| 2.5. Schmelzverhalten   | 19 |
| 3. Eigenschaften von Polymer-Polymer-Mischungen   | 21 |
| 3.1. Verträglichkeit und Unverträglichkeit in Polymermischungen   | 21 |
| 3.2. Eigenschaften unverträglicher Mischungen   | 23 |
| 3.3. Eigenschaften verträglicher Mischungen   | 25 |
| 3.4. Verträglichkeit in Polymersystemen mit PEO   | 26 |
| 3.4.1. Verträglichkeitsbestimmung mittels Nishi-Wang-Theorie  | 26 |
| 3.4.2. Verträglichkeit von PEO bezüglich verschiedener Polymere   | 27 |
| 3.4.3. Verträglichkeit von PEO mit PMMA   | 28 |
| 4. Mikrophasenmorphologie in Blockcopolymeren   | 31 |
| 4.1. Amorph-amorphe Blockcopolymere   | 31 |
| 4.2. Mikrophasenmorphologie in Blockcopolymeren mit einer kristallinen Komponente                                       | 37 |
| 4.3. Mischungen aus Homopolymeren und Blockcopolymeren  | 40 |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 5.      | Verhalten in Blockcopolymeren des PEO mit verschiedenen amorphen Blöcken                                    | 42 |
| 5.1.    | Unverträgliche Polymerblöcke  | 42 |
| 5.2.    | Verträgliche Polymerblöcke  | 43 |
| Teil II |   |    |
| 6.      | Experimentelle Angaben  | 45 |
| 6.1.    | Synthese und Charakterisierung der verwendeten Substanzen   | 45 |
| 6.2.    | Eingesetzte Meßverfahren und Auswertung   | 47 |
| 6.2.1.  | Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC)  | 47 |
| 6.2.2.  | Röntgenstreuuntersuchungen  | 50 |
| 6.2.3.  | Weitere Meßverfahren  | 52 |
| 7.      | Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Homopolymere und Homopolymerblends                             | 53 |
| 7.1.    | Polyethylenoxid (PEO)   | 53 |
| 7.2.    | Poly-tert.-butylmethacrylat (PTBMA) und Poly-methylmethacrylat (PMMA)                                       | 57 |
| 7.3.    | Thermische Stabilität   | 60 |
| 7.4.    | Phasenverhalten in PEO/PTBMA- und PEO/PMMA-Blends   | 61 |
| 7.5.    | Tieftemperaturverhalten in PEO/PMMA-Blends und -Blockcopolymeren  | 65 |
| 8.      | Kristallisations- und Phasenverhalten in den Systemen PEO/PTBMA und PEO/PMMA. Ergebnisse und Diskussion.    | 67 |
| 8.1.    | Übersicht   | 67 |
| 8.2.    | PEO-PTBMA-Diblockcopolymeren  | 73 |
| 8.2.1.  | Kristallisations- und Phasenverhalten im Nichtgleichgewicht   | 73 |
| 8.2.2.  | Isotherme Messungen und Aussagen zum Phasenverhalten im thermodynamischen Gleichgewicht                     | 79 |
| 8.2.3.  | Röntgenweitwinkeluntersuchungen zur Kristallgitteranalyse   | 84 |
| 8.2.4.  | Langzeitverhalten   | 84 |
| 8.3.    | P(MMA-b-EO-b-MMA)- und P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren mit zunehmenden PMMA- bzw. PTBMA-Blocklängen | 85 |
| 8.4.    | Blockcopolymeren mit alternierender Blockstruktur   | 88 |
| 8.5.    | Sternförmige Blockcopolymeren   | 92 |
| 8.6.    | Einfluß des Initiators auf das thermische und Phasenverhalten   | 93 |

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| 8.7.       | Kristallisations- und Phasenverhalten in Homo-PEO/<br>Blockcopolymermischungen                                      | 94  |
| 8.8.       | Unterschiede bei der Strukturbildung für die<br>Kristallisation aus der Schmelze und aus der ver-<br>dünnten Lösung | 98  |
| 9.         | Zusammenfassung   | 99  |
|            | Literaturverzeichnis  | 105 |
| Anlage 1:  | Probendaten System PEO/PTBMA  | 120 |
| Anlage 2:  | Blends  | 125 |
| Anlage 3:  | Thermische Charakterisierung der in Anlage 1<br>genannten Proben  | 126 |
| Anlage 4:  | Thermische Charakterisierung der Blends<br>(Anlage 2)   | 129 |
| Anlage 5:  | System PEO/PMMA: Probendaten /146/ und thermi-<br>sche Charakterisierung /155/                                      | 130 |
| Anlage 6:  | Blends im System PEO/PMMA /146, 155/  | 132 |
| Anlage 7:  | WAXS: PEO-Reflexe bei $\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ )   | 133 |
| Anlage 8:  | Physikalische Eigenschaften des PEO   | 134 |
| Anlage 9:  | Physikalische Eigenschaften PMMA und PTBMA  | 136 |
| Anlage 10: | Zuordnung der Proben in Abb. 40 und 41  | 137 |
| Anlage 11: | Weitere Meßergebnisse   | 140 |
| Anlage 12: | Weitere Abbildungen   | 143 |

## Verwendete Abkürzungen

|              |  |
|--------------|--|
| B            | Butadien   |
| CK           | Cumylkalium<br>= $\alpha, \alpha$ -Dimethylbenzylkalium<br>= Phenylisopropylkalium |
| DK           | Dielektrische Untersuchung   |
| DMS          | Dimethylsiloxan  |
| DPMK         | Diphenylmethylkalium   |
| DPMLi        | Diphenylmethyllithium  |
| DSC          | Differential Scanning Calorimetry  |
| EO           | Ethylenoxid  |
| I            | Isopren  |
| In           | Initiator  |
| IR           | Infrarotspektroskopie  |
| K $\alpha$ K | Dimeres $\alpha$ -Methylstyrylkalium   |
| MMA          | Methylmethacrylat  |
| NK           | Naphthalenkalium   |
| NMR          | Kernresonanzspektroskopie  |
| OH           | $M_n$ -Bestimmung aus Endgruppen-(OH)-Anzahl                                       |
| OS           | Membranosmose  |
| PB           | Polybutadien   |
| PDMS         | Polydimethylsiloxan<br>= Poly(oxydimethylsilylen)                                  |
| PEO          | Polyethylenoxid<br>= Poly(oxyethylen)<br>= Polyethylenglykol                       |
| PI           | Polyisopren<br>= Poly-2-methylbutadien   |
| PMMA         | Polymethylmethacrylat<br>= Poly(1-(methoxycarbonyl)-1-methylethylen)               |
| aPMMA        | ataktisches PMMA   |
| iPMMA        | isotaktisches PMMA   |
| sPMMA        | syndiotaktisches PMMA  |
| PO           | Propylenoxid   |
| PPO          | Polypropylenoxid   |
| PS           | Polystyren<br>= Poly(1-phenylethylen)  |
| PTBMA        | Poly-tert.-butylmethacrylat<br>= Poly(1-(tert.-butoxycarbonyl)-1-methylethylen)    |
| PVAc         | Polyvinylazetat  |
| PVC          | Polyvinylchlorid   |
| PVDF         | Polyvinylidenfluorid   |
| S            | Styren   |
| SANS         | Neutronenkleinwinkelstreuung   |

|      |  |
|------|--|
| SAXS | Röntgenkleinwinkelstreuung   |
| SEC  | Size Exclusion Chromatography (Größenausschlußchromatographie) = GPC (Gelpermeationschromatographie) |
| TBMA | tert.-Butylmethacrylat   |
| TEM  | Transmissionselektronenmikroskopie   |
| TGS  | Thermogravimetrische Analyse   |
| THF  | Tetrahydrofuran  |
| VPO  | Dampfdruckosmometrie   |
| WAXS | Röntgenweitwinkelstreuung  |

## Symbole und Formelzeichen

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| a                               | Breite eines quaderförmigen Keimes  |
| a*                              | Kritische Keimbreite  |
| a <sub>I</sub>                  | Grenzflächendicke   |
| A <sub>i</sub>                  | Keimgrenzflächen  |
| b                               | Keimdicke (Dicke eines quaderförmigen Keimes)   |
| b*                              | Kritische Keimdicke   |
| b <sub>0</sub>                  | Abstand zweier Kristallebenen   |
| b <sub>K</sub>                  | Kuhnsche statistische Segmentlänge  |
| B                               | Wechselwirkungsparameter $B = RT\chi_{12}$  |
| c <sub>p</sub>                  | spezifische Wärmekapazität  |
| C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> | WLF-Konstanten  |
| d                               | Identitätsperiode Domänenstruktur   |
| d <sub>a</sub> , d <sub>b</sub> | Größe der A- bzw. B-Domäne  |
| d                               | Netzebenenabstand   |
| f                               | Freie Energie je Einheitsvolumen  |
| f                               | Frequenz  |
| F                               | Freie Energie   |
| g                               | Freie Enthalpie (Gibbs Freie Energie) je Einheitsvolumen  |
| G                               | Freie Enthalpie   |
| G                               | Wachstumsgeschwindigkeit  |
| $\Delta G_{kr}$                 | Freie Kristallisationsenthalpie(differenz)  |
| $\Delta G_{mix}$                | Freie Mischenthalpie(differenz)   |
| $\Delta G^*$                    | Freie Enthalpie zur Bildung eines kritischen primären Keims                                     |
| $\Delta G_s$                    | Freie Enthalpie zur Bildung eines kritischen sekundären Keims                                   |
| $\Delta G_\eta$                 | Freie Enthalpie für Transport der Polymerkette durch die Phasengrenzfläche                      |
| h                               | Streuvektor $h = 4\pi/\lambda \sin \theta$  |
| h <sub>p</sub>                  | Plancksches Wirkungsquantum   |
| $\Delta h_m$                    | Spezifische Schmelzenthalpie je Einheitsvolumen   |
| $\Delta h_m^\infty$             | Schmelzenthalpie je Einheitsvolumen für perfekten Polymerkristall (Kristallisationsgrad = 100%) |
| $\Delta H_m$                    | Spezifische Schmelzenthalpie je Einheitsmasse   |
| $\Delta H_m^\infty$             | Schmelzenthalpie je Einheitsmasse für perfekten Kristall  |
| $\Delta H_c$                    | Spezifische Kristallisationsenthalpie   |
| $\Delta H_a$                    | Spezifische Kristallisationsenthalpie, deren Kristallisation nach der Avrami-Gleichung erfolgt  |
| I                               | Streuintensität   |
| I <sub>hom</sub>                | Keimbildungsgeschwindigkeit homogene Keimbildung  |
| I <sub>het</sub>                | Keimbildungsgeschwindigkeit heterogene Keimbildung  |
| k                               | Kinetische Avramikonstante  |
| k <sub>1</sub>                  | Lineare kinetische Avrami-Konstante $k_1 = k^{1/n}$   |

|                  |   |
|------------------|---|
| $k_B$            | Boltzmannkonstante  |
| $l$              | Keimlänge   |
| $l^*, l_{crit}$  | Kritische Keimlänge   |
| $l_{lam}$        | Lamellendicke   |
| $l_n$            | Zahlenmittlere Lamellendicke  |
| $l_w$            | Gewichtsmittlere Lamellendicke  |
| $l_z$            | Z-mittlere Lamellendicke (3. Moment)  |
| $L$              | Langperiode   |
| $M_n$            | Zahlenmittlere Molmasse   |
| $M_w$            | Gewichtsmittlere Molmasse   |
| $n$              | Avrami-Exponent   |
| $\dot{Q}(t)$     | (DSC)-Wärmefluß   |
| $\dot{Q}_0$      | DSC-Grundlinie  |
| $\dot{Q}_{max}$  | Wärmefluß im Peakmaximum (-minimum)   |
| $R$              | Gaskonstante  |
| $t_0$            | Einsatzzeitpunkt isotherme Kristallisation                                    |
| $t_a$            | Temperzeit  |
| $t_{1/2}$        | Kristallisationshalbwertszeit   |
| $t_{max}$        | Zeitpunkt Maximum isotherme Kristallisation                                   |
| $t_{1/2}$        | Kristallisationshalbwertszeit   |
| $T_a$            | Tempertemperatur  |
| $T_{c,on}$       | Kristallisationstemperatur, Peakeinsatz                                       |
| $T_{c,max}$      | Kristallisationstemperatur, Peakminimum                                       |
| $T_{m,on}$       | Schmelztemperatur, Peakeinsatz  |
| $T_{m,max}$      | Schmelztemperatur, Peakmaximum  |
| $T_g$            | Glastemperatur  |
| $\Delta T_g$     | Glastemperaturübergangsbereich  |
| $T_\infty$       | $T_\infty = T_g - C_2$  |
| $T_m^0$          | Gleichgewichtsschmelztemperatur   |
| $T_m^\infty$     | Gleichgewichtsschmelztemperatur eines hypothetisch unendlich dicken Kristalls |
| $\Delta T$       | Unterkühlung $\Delta T = T_m^\infty - T_m$                                    |
| $T_N$            | Keimbildungstemperatur  |
| $T_1, T_{1g}$    | NMR-Relaxationszeiten $T_1, T_{1g}$   |
| $u_L$            | Uneinheitlichkeit Lamellendicke   |
| $U$              | Polymerisationsumsatz   |
| $V$              | Volumen   |
| $V_{ex}$         | Volumen des ungehindert wachsenden Kristalls                                  |
| $V_{1u}, V_{2u}$ | Segmentvolumina   |
| $V_a, V_c$       | Volumen der amorphen bzw. kristallinen Phase                                  |
| $w$              | Gewichtsanteil  |
| $Z$              | Polymerisationsgrad   |
| $\alpha$         | Kristallisationsgrad  |
| $\alpha_A$       | Kristallisationsgrad bezogen auf 100% nach Avrami kristallisiertes Material   |

|                  |  |
|------------------|--|
| $\delta$         | Dielektrischer Verlustwinkel               |
| $\rho_a, \rho_c$ | Dichte amorphes bzw. kristallines Material |
| $\sigma$         | Grenzflächenspannung Kristallseitenfläche  |
| $\sigma_e$       | Grenzflächenspannung Kristalldeckfläche    |
| $\theta$         | Streuwinkel                                |
| $\lambda$        | Wellenlänge                                |
| $\Phi$           | Volumenanteil                              |
| $\chi_2$         | Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter     |

## Vorwort

Zielstellung dieser Arbeit ist die Analyse der Wechselbeziehungen zwischen Kristallisations- und Phasenverhalten bzw. zwischen physikalischen Eigenschaften und der chemischen Blockstruktur von Blockcopolymeren am Beispiel der Systeme Polyethylenoxid (PEO)/Poly-tert.-butylmethacrylat (PTBMA) und PEO/Polymethylmethacrylat (PMMA).

Diese Arbeit ist Bestandteil des interdisziplinären Forschungsprojektes "Polymere Mehrphasensysteme" an der TH "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. habil. J. Ulbricht. Die Arbeit wurde erst durch die enge Zusammenarbeit mit den Chemikern in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Ulbricht ermöglicht. So gilt mein Dank insbesondere den Herrn Dr. H. Reuter, Dr. S. Höring und Dr. D. K. Garg.

Es standen zwei Hauptaufgaben. Erstens: die Unterstützung der Polymeranalytik; und zweitens: die Schaffung verallgemeinerungsfähiger Aussagen zur Physik kristallin-amorpher Blockcopolymerer.

Herrn Dr. sc. nat. E. Donth danke ich herzlichst für die wissenschaftliche Betreuung und Unterstützung sowie für das stete Wohlwollen, welches er der Arbeit und dem Bearbeiter entgegenbrachte.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Erstellung dieser Dissertation unterstützt haben: Herrn DP. W. Bekkert (Lichtmikroskopie), Herrn DP D. Beyer und Frau Ch. Hatscher (SAXS), Frau E. Hörig (TEM und Ultradünnschnitte), Frau K. Nowak (NMR), Herrn H. Oswald (DSC 1 (Perkin Elmer)), Herrn Dr. G. Schulze (WAXS und Diskussion), Herrn Prof. H. Tanneberger (Diskussion), Herrn Dr. J. Vogel (Bereitstellung DSC 2c (Perkin Elmer Corp.)), Frau R. Wozniak (DSC 1 u.v.a.) und Herrn DP V. Zschuppe (Diskussion).

## 1. Einführung

Zur Herstellung von polymeren Werkstoffen mit neuen Eigenschaftsbildern können mehrere Wege beschrrieben werden.

1. Synthese neuer Monomere und Polymere. Dieser Weg ist nur bedingt beschreibbar. Zum einen steigt der Syntheseaufwand dieser meist kompliziert aufgebauten Monomere, zum anderen ist das (physikalische) Eigenschaftsbild nur schwer voraussagbar.
2. Mischung von Polymeren. Dies ist eine technologisch sehr einfache Methode, setzt aber die Verträglichkeit (Mischbarkeit) der beteiligten Polymere voraus, um homogene Werkstoffe zu erzielen. Leider gibt es nur sehr wenige verträgliche Polymersysteme (im Vergleich zur Gesamtanzahl untersuchter Polymersysteme). Das zu erwartende Eigenschaftsbild wird von beiden Polymeren bestimmt und hängt wesentlich von der Zusammensetzung der Mischung ab.
3. Copolymerisation. Sie ermöglicht die Vereinigung von Polymeren mit konträren Eigenschaften (z.B. hydrophil-hydrophob, kristallin-amorph, adhäsiv-kohäsiv, polar-unpolar, elastisch-plastisch u. a.) auch im Falle unverträglicher Polymere und führt dennoch zu homogenen Werkstoffen im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Gerade bei der Blockcopolymerisation unverträglicher Polymere können die Eigenschaften beider Polymere aufgrund der Mikrophasentrennung voll zur Geltung kommen. Dem Verfahren der Copolymerisation steht ein hoher technologischer Aufwand gegenüber.
4. Die Verwendung weiterer Homopolymere oder Blockcopolymere in einem Blend aufgrund grenzflächenaktiver und verträglichkeitsvermittelnder Wirkung stellt eine weitere kostengünstige Möglichkeit dar.

So konnte z.B. der Einsatz von Polybutadien-Polystyren-Blockcopolymeren und Blends mit Homo-PS und/oder Homo-PB z.B. als Klebstoff und Spritzgußmaterial kommerziell erfolgreich gestaltet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden speziell Blockcopolymere aus PEO/PTBMA und PEO/PMMA mit den Eigenschaften kristallin-amorph und hydrophil-hydrophob untersucht. Auch wenn diese Systeme (vorläufig) nicht technisch genutzt werden, so könnte doch ein allgemeines Interesse an den Ergebnissen z.B. für die Voraussage thermischer und mechanischer Eigenschaften, für den Einsatz in Fest-

körper-elektrolyten und für die Polymeranalytik bestehen.

Zum anderen besteht ein allgemeines physikalisches Interesse an Erkenntnissen über den Einfluß des Phasenzustandes (Verträglichkeit, Nähe der Spinodale, Mikrophasentrennung) auf das Keimbildungs- und Kristallisationsverhalten und an Aufschlüssen über das Phasenverhalten im 10-nm-Bereich. Das physikalische Verhalten wird im Rahmen dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Verträglichkeit bzw. der damit verbundenen Möglichkeit zur Mikrophasentrennung, von der Blockstruktur, von den Blockmolmassen und dem Abschluß des Endes der kristallinen PEO-Segmente untersucht. Eine besonders starke Abhängigkeit von der Verträglichkeit, Struktur und Zusammensetzung wird in der Lage bzw. dem Betrag der Glas-temperatur  $T_g$ , der Schmelz- ( $T_m$ ) bzw. Kristallisationstemperatur  $T_c$  und der Keimbildungstemperatur  $T_N$  sowie anderer Größen deutlich.

Das Kristallisationsverhalten bzw. die Kristallisationskinetik aus der Schmelze wurden mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) untersucht. Röntgenstreu- und mikroskopische Untersuchungen wurden zur Charakterisierung des Phasenverhaltens herangezogen.

In den Abschnitten 2 bis 5 wurde die Literatur bezüglich der Themenstellung aufgearbeitet. Die Abschnitte 6 bis 8 bringen im wesentlichen die eigenen Arbeiten.

## 2. Kristallisation und Schmelze in Polymeren

### 2.1. Thermodynamische Beschreibung der Kristallisation

Durch Kristallisation entstehen aus der Schmelze hochgeordnete Bereiche. Dieser Phasenübergang hängt empfindlich von der Blockstruktur, der Morphologie und der Beweglichkeit der Polymere, aber auch von Beimengungen und Grenzflächeneigenschaften ab.

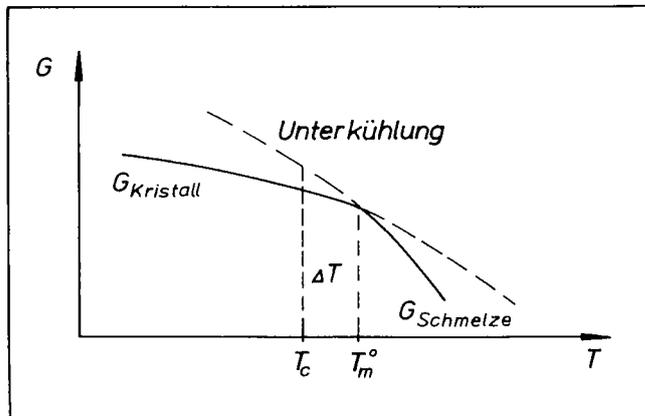


Abb. 1 Freie Enthalpie als Funktion der Temperatur ( $p = \text{konstant}$ )

Die Phasenumwandlung kann einsetzen, wenn durch die Bildung des Kristalls eine Verringerung der Freien Enthalpie (Gibbs Freie Energie) erfolgt, d.h.,

$$\Delta G = G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}} \quad (2.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

muß negativ werden.

Eine Kristallisation streng gemäß Gleichung 2.2 (d.h. bei der Gleichgewichtstemperatur  $T_m^0$  mit  $\Delta G = 0$ ) würde zur Ausbildung eines uniformen Kristalls über das gesamte Volumen führen. Bei der Kristallisation von Polymeren sowohl aus der Schmelze als auch aus der Lösung werden jedoch große Unterkühlungen  $\Delta T$  benötigt ( $\Delta T = T_m^0 - T_m$ ).

Die Kristallisation setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen: Keimbildung und Kristallwachstum (Tammann /2, 148/). Da der durch Fluktuation aus der Schmelze oder Lösung entstandene Keim eine hohe spezifische Grenzfläche besitzt, ist für dessen Bildung eine Unterkühlung  $\Delta T > 0$  notwendig. Die Freie Enthalpie setzt sich aus einem Volumen- und einem Grenzflächenanteil zusammen.

$$\Delta G = -V \Delta g_c + \sum_i \sigma_i A_i \quad (2.3)$$

( $\Delta g$  Freie Volumenenthalpieänderung je Einheitsvolumen,  $\sigma_i$  Grenzflächenspannung,  $A_i$  dazugehörige Grenzflächen).

Mit wachsender Unterkühlung  $\Delta T$  verringert sich aber auch die Molekülbeweglichkeit. Der Einfluß der Molekülbeweglichkeit wird im Abschnitt 2.2.2. beschrieben.

## 2.2. Keimbildung aus der Schmelze /1-20/

### 2.2.1. Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie bzw. der kritischen Keimgrößen

In Abhängigkeit von den aktuellen Grenzflächenbedingungen unterscheidet man folgende Arten der Keimbildung: Der primäre homogene

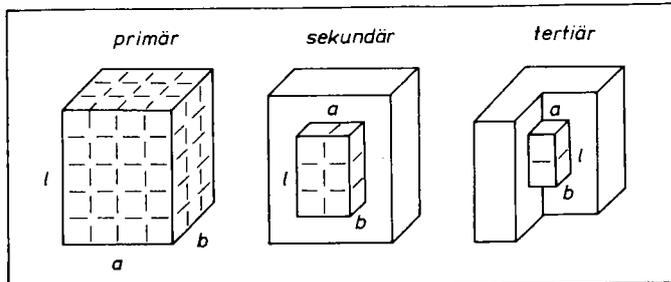


Abb. 2 Kristallkeimtypen

Keim entsteht durch Dichtefluktuation ohne Anwesenheit einer Grenzfläche, während die Bildung des primären heterogenen Keims an einer bereits bestehenden materialfremden Grenzfläche erfolgt, die die notwendige Freie Keimbildungsenergie reduziert.

Bei sekundärer bzw. tertiärer Keimbildung erfolgt die Reduzierung der Keimbildungsenergie durch die Anwesenheit einer bzw. zweier Grenzflächen des schon gebildeten eigenen Kristalls.

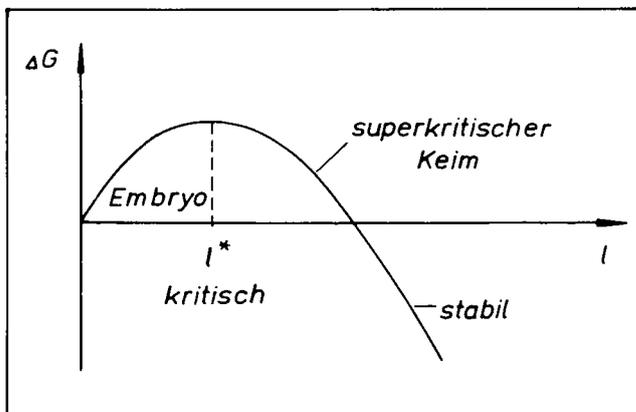


Abb. 3 Änderung der Freien Enthalpie in Abhängigkeit von der Keimgröße l

Wie aus Gleichung 2.3 und Abb. 3 ersichtlich, ist die Freie Enthalpie stark von der Keimgröße l abhängig. Erst bei Überschreiten einer bestimmten kritischen Keimgröße  $l^*$  bleibt der Keim stabil.

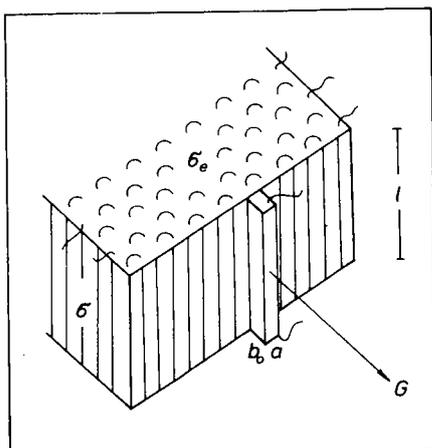


Abb. 4 Faltenlamelle als Modell für die Beschreibung der Keimbildungsgeschwindigkeiten. Es sind l die Lamellenhöhe,  $\sigma$  die Grenzflächenspannung der Kristallseitenfläche,  $\sigma_e$  die der Kristalldeckfläche, a und b, die Keimgrößen und G die Kristallwachstums-geschwindigkeit.

Die Anwendung der Gleichung 2.3 auf die primäre homogene Keimbildung (Hoffman et al. /6-16/) führt zu

$$\Delta G = -a^2 \Delta g_c + 4a\sigma + 2a^2 \sigma_e \quad (2.4)$$

Setzt man die partiellen Ableitungen Null, so erhält man die kritischen Keimgrößen

$$l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g_c} \quad a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g_c} \quad (2.5)$$

Für kleine Unterkühlungen  $\Delta T$ , wo die Schmelzentropie  $\Delta s_m = \Delta h_m / T_m$  temperaturunabhängig angenommen werden kann, erhält man

$$\Delta g_c = \Delta h_m - T \frac{\Delta h_m}{T_m^0} = \frac{\Delta T \Delta h_m}{T_m^0} \approx \frac{\Delta T \Delta h_m^\infty}{T_m^\infty} \quad (2.6)$$

wobei  $\Delta h_m$  die Schmelzenthalpie je Volumeneinheit,  $\Delta h_m^\infty$  die Schmelzenthalpie und  $T_m^\infty$  die Gleichgewichtsschmelztemperatur des unendlich großen Kristalls darstellen. Die Identität der Terme 3 und 4 in Gleichung 2.6 ist für große Molmassen (und somit Kristalldicken) gegeben; in der Regel sind aber nur  $\Delta h_m^\infty$  und  $T_m^\infty$  bekannt.

Für größere Unterkühlungen geben Hoffman und Weeks folgende Näherungen an:

$$\Delta g_c = \frac{T \Delta T \Delta h_m}{(T_m^0)^2} \quad /5/ \quad (2.7a)$$

$$\Delta g_c = \frac{2T \Delta T \Delta h_m}{(T_m^0)^2 + T T_m^0} \quad /8/ \quad (2.7b)$$

(siehe auch Lauritzen /10/).

Für kleine Unterkühlungen erhält man aus den Gleichungen 2.5 und 2.6

$$l^* = \frac{4\sigma_e T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \quad a^* = \frac{4\sigma T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \quad (2.8)$$

bzw. die Energiebarriere für die Bildung des kritischen Keimes

$$\Delta G^* = \frac{32\sigma^2\sigma_e(T_m^\infty)^2}{(\Delta T\Delta h_m^\infty)^2} \sim \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (2.9)$$

Obwohl die Bedingung einer geringen Unterkühlung im Falle homogener Keimbildung in der Regel nicht erfüllt ist, werden üblicherweise trotzdem die Gleichungen 2.8 und 2.9 genutzt.

In analoger Weise erhält man für die primäre heterogene Keimbildung (Binsbergen /35/)

$$\begin{aligned} \Delta G &= -abl\Delta g_c + 2ab\sigma_e + 2bl\sigma + al\sigma + al(\sigma_{cs} - \sigma_{ms}) \\ &= -abl\Delta g_c + 2ab\sigma_e + 2bl\sigma + al\Delta\sigma, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei  $\sigma_{cs}$  die Kristall-Substrat- und  $\sigma_{ms}$  die Schmelze-Substrat-Grenzflächenspannungen sind. Wie aus Gleichung 2.10 ersichtlich, ist die primäre heterogene Keimbildung nur unter der Bedingung  $\Delta\sigma < 2\sigma$  möglich. Als kritische Werte erhält man für den Fall geringer Unterkühlung

$$l^* = \frac{4\sigma_e T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \quad a^* = \frac{4\sigma T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \quad b^* = \frac{2\Delta\sigma T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \quad (2.11a)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\sigma\sigma_e\Delta\sigma(T_m^\infty)^2}{(\Delta T\Delta h_m^\infty)^2} \sim \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (2.11b)$$

Im Fall höherer Unterkühlung - für Polymere immer erfüllt - erreicht  $b^*$  die molekulare Dicke  $b_0$ , so daß sich für die Freie Enthalpieänderung und die kritischen Parameter folgendes ergibt:

$$\Delta G = -al(b_0\Delta g_c - \Delta\sigma) + 2b_0(a\sigma_e + l\sigma)$$

bzw.

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta g_c - \Delta\sigma/b_0} \quad a^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_c - \Delta\sigma/b_0}$$

$$\Delta G^* = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty - T_m^\infty \Delta\sigma/b_0} \sim \frac{1}{\Delta T} \quad (2.12)$$

d.h.,  $\Delta G^*$  ist nicht mehr proportional zu  $(\Delta T)^{-2}$  wie im Falle homogener Keimbildung, sondern proportional zu  $(\Delta T)^{-1}$ . Das Auf-

wachsen eines Kristalls auf einer Grenzfläche ist (in der Regel) mit einer Verringerung der Freien Enthalpie verbunden (Lacmann /34/).

Die sekundäre Keimbildung unterscheidet sich von der primären heterogenen dadurch, daß das Substrat bereits der Keim selbst ist. Somit wird  $\Delta\sigma = 0$  und man erhält:

$$l^* = \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \quad a^* = \frac{2\sigma T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \quad (2.13)$$

$$\Delta G^* = \frac{4b_0 \sigma \sigma_e T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \sim \frac{1}{\Delta T}$$

Die Gleichung für  $l^*$  ist identisch mit der Gibbs-Thomson-Formel für die Schmelzpunktdepression bei endlicher Kristalldicke /161/ und stellt ebenfalls die Mindestgröße für einen kritischen Keim dar. Andererseits stellt die kritische Keimgröße  $l^*$  der homogenen Keimbildung (Gleichung 2.8) den oberen Grenzwert für die (heterogene) Keimbildung dar.

### 2.2.2. Keimbildungsgeschwindigkeit: Unterkühlung und Molekülbeweglichkeit

Von Becker /17/ bzw. Turnbull und Fisher /18/ wurde nachfolgende Gleichung zur Bestimmung der Keimbildungsgeschwindigkeit angegeben.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Dabei stellt  $\Delta G_\eta$  im Viskositätsterm die für den Materietransport durch die Phasengrenzfläche erforderliche Freie Enthalpie dar, die sich mit der WLF-Gleichung (Williams, Landel, Ferry /33/) beschreiben läßt:

$$\frac{\Delta G_\eta}{RT} = \frac{C_1}{R(T - (T_g - C_2))} = \frac{C_1}{R(T - T_\infty)} \quad (2.15)$$

$C_1 \approx 17,25$  kJ/mol (Aktivierungsenergie) und  $C_2 \approx 51,6$  K /33/ stellen die WLF-Konstanten dar, deren Werte für zahlreiche Polymere ohne größeren Fehler gültig sind.

Für die im Keimbildungsterm enthaltene Freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G^*$  eines kritischen Keimes können die Ausdrücke in den Gleichungen

chungen 2.9, 2.11b, 2.12 und 2.13 eingesetzt werden (Hoffman et al. /6-16, 1-2/).

$I_0$  ist nach /18/

$$I_0 = \frac{N k_B T}{h_p} \quad (2.16)$$

wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $h_p$  das Plancksche Wirkungsquantum sind.  $N$  ist die Anzahl der unkristallisierten Elemente, die fähig sind, in einem Schritt an der Keimbildung teilzunehmen. Für niedermolekulare Stoffe ist  $N$  mit der Avogadrokonstanten identisch.

Mit wachsender Unterkühlung nimmt die Keimbildungsenergie ab, was zu erhöhter Keimbildungsgeschwindigkeit führen würde. Jedoch nehmen die Beweglichkeit und damit verbunden auch die Keimbildungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur ab. Die Darstellung der Keimbildungsgeschwindigkeit  $I$  über die Temperatur  $T$  ergibt eine glockenförmige Kurve, wobei die Lage des Temperaturmaximums stark von der Größe der Freien Keimbildungsenthalpie abhängt (siehe Abb. 5). Wenn  $\tau$  die reduzierte Temperatur gemäß

$$\tau = \frac{T - T_\infty}{T_m^\infty - T_\infty} \quad (2.17)$$

ist, so erhält man das Temperaturmaximum für sekundäre Keimbildung für Homopolymere bei  $\tau \approx 0,63$  (Magill und Gandica /19/, Privalko /20/) bzw. das der homogenen primären Keimbildung bei  $\tau \approx 0,3 \dots 0,4$ .

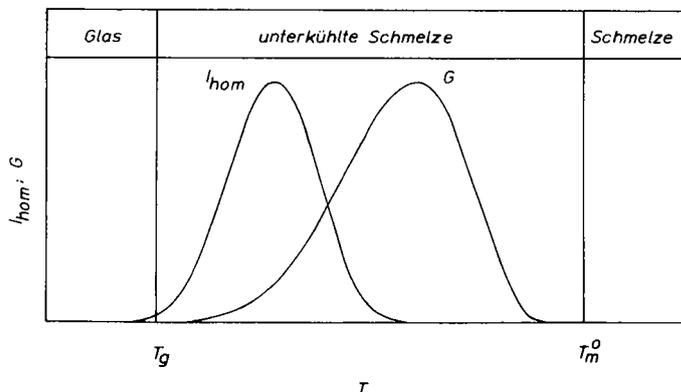


Abb. 5 Keimbildungsgeschwindigkeit  $I$  in Abhängigkeit von der Temperatur und der Art der Keimbildung

## 2.3. Kristallwachstum

### 2.3.1. Phänomenologische Beschreibung des Kristallwachstums

Aufgrund der hohen Kettenlängen von Polymermolekülen ist eine Ausbildung der energetisch günstigen Gestrecktkettenkonformation nur unter besonderen Bedingungen möglich (Molmasse kleiner als die kritische Entanglementmolmasse, Kristallisation aus der Lösung bei geringer Unterkühlung, Kristallisation unter Druck). Für PEO (kritische Entanglementmolmasse 4400 g/mol /36/) wurde von Arlie et al. /37/ Gestrecktkettenkristallisation im Bereich 990 bis 3340 g/mol gefunden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Keller /38/ an Polyethylenekristallen zeigten jedoch Lamellendicken, die wesentlich kleiner als die Länge der gestreckten Kette waren. Darauf gründet sich das von Keller /38/ vorgeschlagene Faltenmodell mit scharfer Rückfaltung (siehe Abb. 6). Der Nachweis des Vorliegens von Faltenlamellen im PEO wurde von Spegt et al. /40/ erbracht. Faltenlamellen wurden aber auch in anderen Polymeren gefunden (z.B. lineare Alkane /39/, Aufzählung weiterer in /14/, S. 514ff). Das Faltenmodell bildet ebenfalls die Grundlage der kinetischen Theorie der Polymerkristallisation von Hoffman et al. /1-2, 16/. Problem dieses Modells ist, daß die scharfe Rückfaltung weitreichende Diffusionsbewegungen voraussetzt, die aufgrund nicht ausreichender Molekülbeweglichkeit und dem Vorhandensein von Entanglements nicht erwartet werden können.

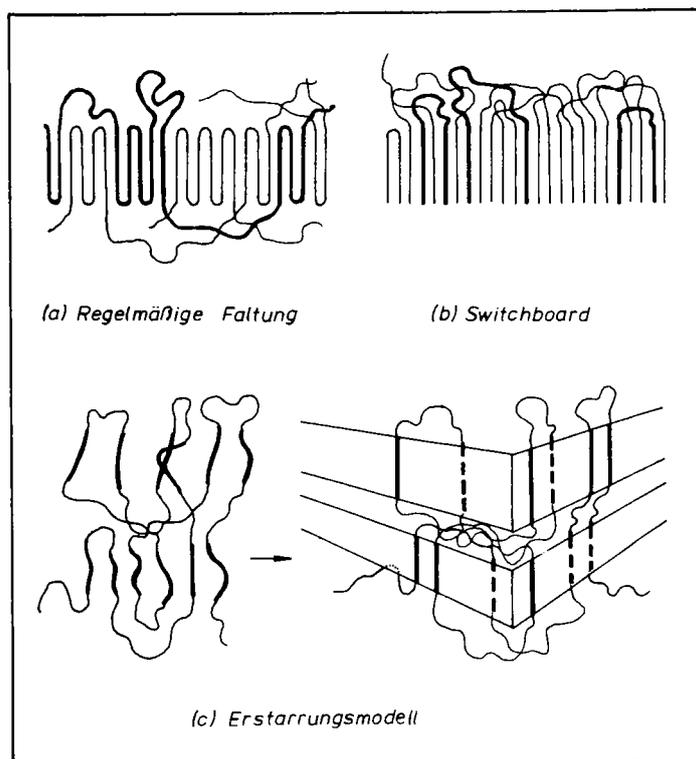


Abb. 6 Modelle für Polymerkristallisation

Demgegenüber stehen alternative Modelle für die Lamellenausbildung: das Erstarrungsmodell von Fischer /49/ und das Switchboard-Modell von Flory /62/ (siehe Abb. 6). Beim Erstarrungsmodell wird angenommen, daß nur ein Ausrichten der Knäuelsequenzen erfolgt. Flory entwickelte sein Modell auf der Annahme, daß eine regelmäßige Faltung das Lösen der Verschlaufungen als Voraussetzung

haben muß, obwohl der nichtbenachbarte Eintritt in die Lamelle wegen der mit der größeren Keimfläche verbundenen größeren Energiebarriere weniger wahrscheinlich ist. Für diese beiden Modelle spricht, daß Rault et al. /50/ mit Röntgenkleinwinkelstreuuntersuchungen feststellen, daß die Langperiode mit dem Knäuelradius (Gyrationsradius) weitgehend übereinstimmt, d.h.

$$L \sim r_G \sim \sqrt{Z} \quad (2.18)$$

ist. Da die kristalline Lamellendicke  $l \approx \alpha L$  ist ( $\alpha$  Kristallisationsgrad), gilt für sie eine entsprechende Beziehung. Gegen diese Modelle spricht die hohe Kettenkonzentration in den amorphen Zwischenschichten.

Rault et al. /50/ haben hierzu ein Zweistufenmodell vorgeschlagen. Im ersten Schritt kommt das Erstarrungsmodell zur Anwendung, da es nur lokale Diffusionsbewegungen erfordert (siehe auch Skoulios /42/). Im Anschluß daran kommt es durch weitreichende Bewegungen zur Ausbildung regelmäßig gefalteter Lamellen und zum Dickenwachstum. Als Ursache der Kettenfaltung wird die Knäuelstruktur der Ketten (und damit bereits Faltenbildung) in der Schmelze angesehen, wobei die Knäueldimension und die Kettensteifigkeit sowohl Lamellenstruktur als auch Lamellendimension bestimmen.

Zur Struktur der Lamelle können zwei Aussagen gemacht werden. Zum einen bewies Buckley /41/, daß aus thermodynamischen Gründen eine Kettenfaltung nur an der Lamellenoberfläche, aber nicht im Inneren der Lamelle stattfinden kann. Zum anderen zeigten Kovacs et al. /47/, daß die Kettenenden ebenfalls an der Lamellenoberfläche lokalisiert sind. Dabei hängt die Lamellenhöhe stark von der kritischen Keimgröße in Kettenrichtung ab (Keller /43/).

An PEO konnte Spegt /40b, c/ zeigen, daß die Lamellendicke durch Tempern schrittweise mit der Tempertemperatur und -zeit zunimmt. In der Nähe der Schmelztemperatur kommt es aber durch Fraktionierungseffekte zu einer diskontinuierlichen Änderung der Langperiode bzw. Lamellendicke (Arlie et al. /37/). Die Entfaltung führt zu einer thermodynamisch günstigeren Konformation. Die Makromoleküle gleiten in Richtung der Kettenachse durch den Kristall (siehe Kovacs et al. /47c/), wobei die Kettenenden die Aktivierungsenergie für die Passage durch die Lamelle bestimmen. Im Falle des PEO zeigten Fraser et al. /44/, Thierry et al. /45/ und Kovacs et al. /47c/, daß die Substitution der endständigen OH-Gruppe durch größere Substituenten wie Benzyloxy-, Octadecyl- und

Diphenylgruppen zu geringerer Wachstumsgeschwindigkeit führt. Andererseits fördert diese Substitution auch die Faltungstendenz (Booth et al. /46/). Lauritzen /11/ stellte hierzu fest, daß eine geringe Keimbildungsgeschwindigkeit die Tendenz zur Ausbildung von Faltenlamellen fördert.

Die makroskopische Struktur unterscheidet sich im Fall der Polymeren jedoch stark von der mikroskopischen. Das beschriebene Faltenmodell würde zweidimensionales Wachstum dominieren. Durch Störungen beim Kristallwachstum, wie Richtungsänderung, Verzweigungen und Verdrillungen beim Kristallwachstum kommt es zu höherdimensionalem Wachstum. Diese räumliche Ausbreitung ist um so ausgeprägter, je schneller und störungsreicher die Kristallisation erfolgt. Eine typische Struktur ist die Sphärolithstruktur, bei der von einem Zentrum ausgehend Lamellenbüschel radial wachsen und sich dabei verdrillen. Mit dem Polarisationsmikroskop und der Analyse der Kristallisationsgeschwindigkeit nach Avrami /21/ läßt sich dieses makroskopische Wachstum beobachten bzw. beschreiben.

### 2.3.2. Analytische Beschreibung des Kristallwachstums

Für das Kristallwachstum ist in erster Linie die sekundäre Keimbildung maßgebend. Die Wachstumsgeschwindigkeit  $G$  ist proportional zu  $I_0 b_0$ . Somit läßt sich die Turnbull-Fisher-Gleichung auch für das Kristallwachstum anwenden:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

wobei  $G_0 \approx I_0 b_0$  und  $\Delta G_s$  die Freie Enthalpie zur Bildung eines sekundären Keimes gemäß Gleichung 2.13 darstellen. Mit einer möglichen zeitlichen Änderung z.B. der Glasstemperatur kann es zu einer zeitlichen Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit kommen.

Mit der Gleichung von Avrami /21/ und Kolmogorov /22/ ist es möglich, daß Volumenwachstum zeitunabhängig zu beschreiben (Zusammenstellung aller Theorien und Kommentar bei Dietz /24/). Der bereits kristallisierte Anteil (bezogen auf den maximal kristallisierbaren Anteil)  $\alpha_A$  ergibt sich zu

$$1 - \alpha_A = \exp -V_{ex} \quad (2.20)$$

wobei  $V_{ex}$  das Volumen des ungehindert wachsenden Kristalls ist. Dieses Volumen läßt sich wie folgt berechnen:

$$V_{\text{ex}} = \left[ \int_0^t k_1(T(t)) dt \right]^n \quad (2.21)$$

$k_1$  beschreibt die lineare Wachstumsgeschwindigkeit (proportional zu  $G$  in Gleichung 2.19) und  $n$  die Wachstumsdimension. Von Avrami wurde das Ergebnis für isotherme Kristallisation formuliert:

$$1 - \alpha_A = \exp(-kt^n) = \exp(-(k_1 t)^n) \quad (2.22)$$

und eine Erklärung der Konstanten  $k$  (bzw.  $k_1$ ) und  $n$  gegeben. So geht in  $n$  nicht nur die Wachstumsdimension ein ( $n=1$  linear,  $n=2$  lamellar,  $n=3$  sphärisch), sondern auch die Art der Keimbildung ( $n \rightarrow n$  für athermische Keimbildung (Keime liegen bereits vor der Kristallisation vor) bzw.  $n \rightarrow n+1$  für thermische Keimbildung (die Anzahl der Keime vergrößert sich zeitabhängig) als die beiden Grenzfälle).

Die Anwendung auf die nichtisotherme Kristallisation erfordert die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von  $k_1(T)$ . Die Verfahren zur experimentellen Auswertung von Ziabicki /25/, Jeziorny /26/ setzen für  $k_1(T)$  nur einen temperaturunabhängigen Durchschnittswert an, in dem nur die Kühlgeschwindigkeit eingeht. Bei den Verfahren von Ozawa /23/ und Harnisch und Muschik /28/ wird die Anisothermie durch eine von der Kühlgeschwindigkeit abhängige Zeitskala  $t = -\Delta T/\dot{T}$  berücksichtigt. D.h., die isotherme Avrami-Gleichung wird mit zum Teil recht unbefriedigenden Näherungen auf die anisotherme Kristallisation angewandt. Ein anderer Weg wird von Hülsmann /27/ beschritten. Für den Fall der athermischen Keimbildung setzt er für  $k_1$  die Turnbull-Fisher-Gleichung an, was eine exaktere Beschreibung der anisothermen Kristallisation zuläßt.

#### 2.4. Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit für die Kristallisation aus der Lösung bzw. verträglichen Polymermischung

Die Kristallisation aus der Lösung bzw. aus einer verträglichen Polymermischung wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

1. Wahrscheinlichkeit, daß die erforderliche Anzahl von Sequenzen für die Keimbildung aus der Lösung bzw. aus der Mischung ausfällt,
2. Einfluß auf die Systemglastemperatur,
3. Veränderung der Aktivierungsenergie (Viskositätsterm der Turnbull-Fisher-Gleichung).

Boon und Azcue /29/, Flory /30/, Mandelkern /31/ und Bartczak et

al. /32/ geben modifizierte Formen der Turnbull-Fisher-Gleichung an. Mandelkern /31b/ beschreibt die Modifikation der Keimbildungskonstante  $I_0$ , da die Keimbildungsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration kristallisationsfähiger Einheiten ist. Als Glastemperatur im Viskositätsterm ist die der Mischung einzusetzen.

Hauptgegenstand ist jedoch die Ergänzung des Keimbildungsterms durch einen Zusatzterm, der die Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration beschreibt, daß durch Fluktuation die für die Bildung eines stabilen Keims notwendige Anzahl Sequenzen aus der Mischung austritt. Boon und Azcue erhalten für den Fall der (sekundären) Keimbildung von quaderförmigen zweidimensionalen Keimen

$$I = \Phi I_0 \exp\left[-\frac{C_1}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left[-\frac{4b_0\sigma\sigma_e T_m^\infty}{k_B T \Delta T \Delta h_m^\infty} + \frac{2\sigma T_m^\infty \ln \Phi}{b_0 \Delta T \Delta h_m^\infty}\right] \quad (2.23)$$

was mit der Herleitung von Mandelkern an zylindrischen Keimen /31a/ übereinstimmt.  $\Phi$  ist der Volumenanteil des kristallisationsfähigen Polymers. Mit sinkendem Polymeranteil sinkt ebenfalls das Temperaturmaximum der Keimbildung. Für geringen Lösungsmittelanteil läßt sich Gleichung 2.23 gut zur Beschreibung der Kristallisationswachstumsgeschwindigkeit anwenden, d.h., das Wachstum ist keimbildungsbestimmt. Für höhere Lösungsmittelkonzentrationen wurden zu große Werte für die Wachstumsgeschwindigkeit gefunden. Für das nun dominierende Wachstum wurde unter Nutzung der Daten von Keith und Padden /48/ von Boon und Azcue folgende empirische Formel angegeben:

$$G_{\text{verdünnt}} = \Phi \exp\left[k_1 \frac{T_m^\infty}{T_m^\infty - T} \ln \Phi\right] G_{\text{unverdünnt}} \quad (2.24)$$

$k_1$  ist eine experimentelle Konstante.

Bartczak gibt für die homogene Keimbildung die Freie Keimbildungsenthalpie wie folgt an:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{32\sigma^2\sigma_e}{(\Delta g_c)^2} - \frac{16\sigma^2 k_B T \ln \Phi}{b_0^2 (\Delta g_c)^2} \quad (2.25a)$$

bzw. für die der heterogenen Keimbildung

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16\sigma\sigma_e\Delta\sigma}{(\Delta g_c)^2} - \frac{8\sigma\Delta\sigma k_B T \ln \bar{\phi}}{b_0^2 (\Delta g_c)^2} \quad (2.25b)$$

Das Ergebnis entspricht qualitativ dem von Boon u. a. Die Ergebnisse wurden am System PEO/PMMA (max. 20wt% PMMA) überprüft. Allerdings wurden keine Angaben zur Wahl von  $\Delta g_c$  und  $\Delta\sigma$  gemacht.

Die Anwendbarkeit der Formeln bei hohem Anteil eines zugemischten Polymers mit höherer Glasstemperatur als die des kristallisationsfähigen Polymers ist nicht gegeben, da sie zu in der Praxis nicht erreichbaren geringen Keimbildungsgeschwindigkeiten führt bzw. die Temperaturlage des Keimbildungsmaximums unter die Systemglasstemperatur absinken kann. In diesem Fall setzt die Kristallisation ganz aus.

Auf einen wichtigen Aspekt muß bei der Diskussion der Kristallisation aus der Lösung bzw. verträglichen Polymermischung eingegangen werden. Bei der Kristallisation aus der Schmelze ändert sich nur die Keimzahl  $I_0$  mit der Größe des amorphen Volumens, die Temperaturlage der Keimbildungs- und Wachstumskurve  $I(T)$  bzw.  $G(T)$  bleibt jedoch erhalten. Die mit dem Kristallwachstum verbundene Konzentrationsverringerung in der Lösung bzw. verträglichen Mischung verändert jedoch zusätzlich sowohl den Viskositäts- als auch den Keimbildungsterm.

Im Keimbildungsterm ist die Konzentration direkt enthalten. Eine Volumenanteilreduzierung führt grundsätzlich zu einer Verringerung des Temperaturmaximums für  $I(T)$  bzw.  $G(T)$  und in der Regel zu spürbarer Verringerung des Maximalwertes für  $I$  und  $G$ .

In verträglichen Polymer-Lösungsmittel- bzw. Polymer-Polymer-Systemen läßt sich die Veränderung der Systemglasstemperatur mit der Fox- oder Gordon-Taylor-Gleichung (3.12, 3.13) aus den Glasstemperaturen der Einzelkomponenten errechnen. In Lösungsmittelsystemen und in Polymer-Polymer-Mischungen, deren hinzugemischtes Polymer eine geringere Glasstemperatur als das kristallisationsfähige besitzt, nimmt die Systemglasstemperatur mit sich verringerndem Anteil des kristallisierenden Polymers ab, und ebenfalls das Temperaturmaximum von  $I(T)$  bzw.  $G(T)$ . In Fällen, wo das hinzugemischte Polymer eine höhere Glasstemperatur besitzt - wie im Fall des Systems PEO/PMMA -, steigt die Systemglasstemperatur an, d.h., in der (modifizierten) Turnbull-Fisher-Gleichung bewirken Viskositäts- und Keimbildungsterm gegensinnige Verlagerungen des Maximums in  $I(T)$  bzw.  $G(T)$ . Übersteigt die Systemglasstemperatur die (Gleichgewichts)schmelztemperatur, so setzt die Kristallisation

ganz aus.

Die Aktivierungsenergie zum Transport der kristallisationsfähigen Materie durch die Phasengrenze Kristall-amorphes Gebiet wird ebenfalls verändert. Bei der Kristallisation aus der Lösung findet man als Ergebnis der Verdünnung erhöhte Beweglichkeit der Polymersegmente und eine geringere Anzahl von Verschlaufungen, d.h., die Aktivierungsenergie verringert sich. In Polymer-Polymer-Mischungen erhöht sich die Aktivierungsenergie, da Energie für die Verdrängung der Moleküle des nichtkristallisationsfähigen Polymers, d.h. für die partielle Phasentrennung, benötigt wird.

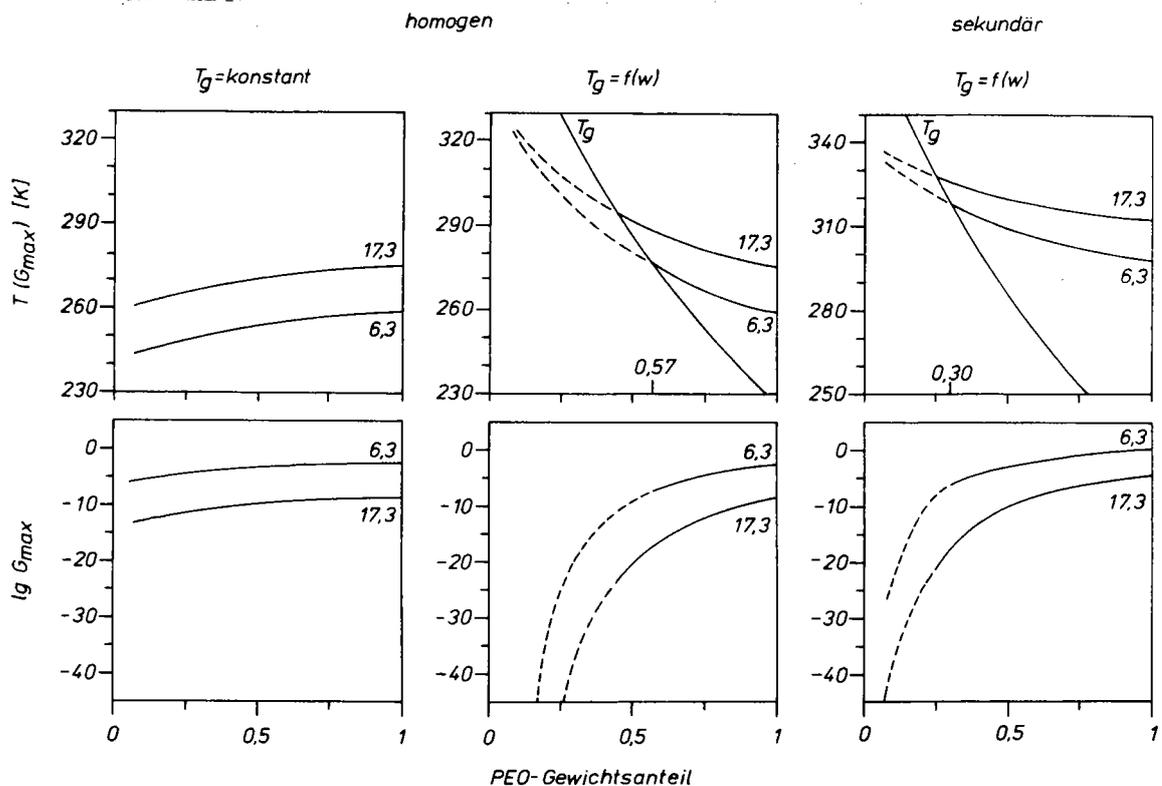


Abb. 7 Temperaturlage des Maximums der Keimbildungsgeschwindigkeit und dessen Größe in Abhängigkeit von PEO-Konzentration, WLF-Konstanten  $C_1$  (Aktivierungsenergie, Angabe an jeder Kurve in kJ/mol) und der Glas-temperatur (der Glas-temperaturverlauf ist in den Diagrammen mit angegeben. Da eine Kristallisation unterhalb der Glas-temperatur nicht möglich ist, sind die entsprechende Kurvenverläufe gestrichelt gezeichnet)

Berechnungen am System PEO/PMMA sollen dies verdeutlichen (siehe Abb. 7). Die Glas-temperatur des PMMA ( $T_g \approx 380$  K) liegt weit oberhalb der des kristallisationsfähigen PEO ( $T_g = 206$  K für rein amorphes PEO /175/). Unter Nutzung der Glas-temperaturwerte aus

Anlage 4 ist die Beschreibung des Glastemperaturverhaltens der Mischung über den gesamten Konzentrationsbereich mit der Fox-(3.12) und der Gordon-Taylor-Gleichung 3.13 ( $K = 1.9$ ) gut möglich. Es wurden sowohl die Temperatur bestimmt, bei der das Keimbildungsmaximum auftritt, als auch dieses Maximum selbst. Als Aktivierungsenergie wurden  $C_1 = 17,25$  kJ/mol /33/ und  $C_1 = 6,28$  kJ/mol (aus /14/ für PEO) gewählt. Die Glastemperatur wurde zum einen als konstant angenommen ( $T_g = 227$  K) und zum anderen mit Hilfe der Foxgleichung berechnet.

Aus Abb. 7 erkennt man:

1. Die für homogene Keimbildung erhaltenen Temperaturwerte (Bartczak) liegen natürlich tiefer als die für sekundäre Keimbildung (Boon, Azcue).
2. Bei konstant angenommener Glastemperatur verringert sich die Temperatur des Keimbildungsmaximums mit sinkender PEO-Konzentration, bei realer Glastemperatur erhöht sie sich.
3. Das Maximum der Keimbildungsgeschwindigkeit verringert sich im Fall realer Glastemperaturlage wesentlich stärker als im Fall konstant angenommener Glastemperatur. Bei errechneten relativen Keimbildungsgeschwindigkeiten unter  $10^{-20}$  sollte eine Kristallisation kaum noch möglich sein.
4. Ansteigende Aktivierungsenergie führt zu einer Erhöhung der Temperatur des Keimbildungsmaximums, aber auch zu einer merklichen Verringerung des Keimbildungsmaximums.
5. Im Falle realer Glastemperaturen setzt die sekundäre Keimbildung bei weniger als 30wt% PEO und die homogene Keimbildung bei weniger als 57wt% PEO ganz aus.

## 2.5. Schmelzverhalten

Für den Fall sphärischer Kristalle stellte Thomson /3, 161/ eine Abhängigkeit der Schmelztemperatur  $T_m$  vom Kristallkugelradius  $r$  auf

$$T_m = T_m^\infty \left( 1 - \frac{2\sigma}{r\Delta h_m} \right) \quad (2.26)$$

wobei  $\Delta h_m$  die Schmelzwärme (je Einheitsvolumen) und  $\sigma$  die Kristall-Schmelze-Grenzflächenspannung darstellen.

Diese Formel läßt sich entsprechend Gleichung 2.27 auch auf Polymere anwenden (Hoffman et al. /6, 8/, Rim und Runt /110/).

$$T_m = T_m^\infty \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h_m^\infty} - \frac{4\sigma}{a\Delta h_m^\infty} \right) \quad (2.27a)$$

wobei  $\sigma$  bzw.  $\sigma_e$  die Grenzflächenspannungen bezüglich der Kristallseiten- und -deckfläche und  $l$  die Lamellenhöhe sind.  $a$  sei die Breite bzw. Tiefe eines Kristalls mit quadratisch angenommener Querschnittsfläche. Diese ist jedoch in Polymeren in der Regel wesentlich größer als die Lamellenhöhe, so daß sich die Gleichung 2.27a zu Gleichung 2.27b reduziert.

$$T_m = T_m^\infty \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h_m^\infty} \right) \quad (2.27b)$$

### 3. Eigenschaften von Polymer-Polymer-Mischungen

#### 3.1. Verträglichkeit und Unverträglichkeit in Polymermischungen

Bei der Beschreibung der Eigenschaften von Polymermischungen und Copolymeren, insbesondere diejenigen, die von der Ausbildung (spezieller) Phasen abhängen, ist die Frage nach der Verträglichkeit von fundamentaler Bedeutung. Betrachtet man die Differenz

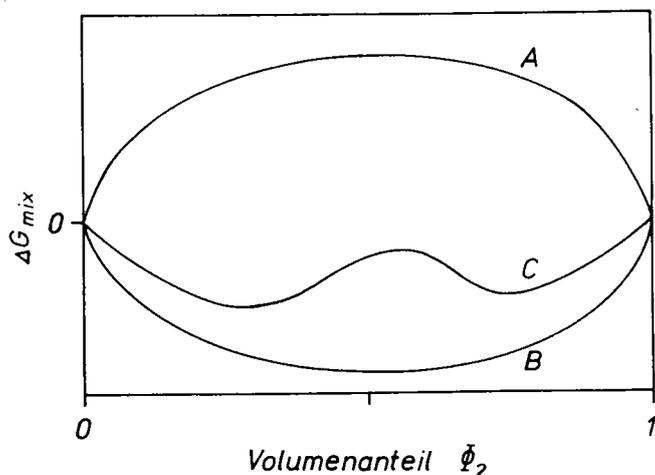


Abb. 8 Freie Mischungsenthalpie als Funktion des Volumenanteils.

Kurve A: Mischung ist unverträglich, Kurve B: Mischung ist über den gesamten Konzentrationsbereich verträglich, Kurve C enthält eine Mischungslücke.

der Freien Enthalpie  $\Delta g_{mix}$  einer (hypothetisch) homogenen Mischung und der anteiligen Summe beider Einzelkomponenten, so ergeben sich als notwendige und hinreichende Bedingung für Verträglichkeit

$$\Delta g_{mix} < 0 \quad (3.1)$$

$$\left( \frac{\partial^2 g_{mix}}{\partial \phi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (3.2)$$

Gleichung 3.2 stellt dabei das Stabilitätskriterium (Binodalkriterium) dar. (Das Spinodalkriterium ergibt sich, wenn die partielle Ableitung 3.2 verschwindet). Wie aus Kurve C in Abb. 8 ersichtlich, gibt es hier einen Bereich, in dem trotz Gültigkeit von Gleichung 3.1 keine Verträglichkeit (d.h. eine Mischungslücke) vorliegt. Über die Temperaturabhängigkeit des Mischungsverhaltens geben Phasendiagramme Auskunft. Abb. 9 zeigt typische Beispiele für derartige Phasendiagramme. Dabei wird das LCST- (lower critical solution temperature)-Verhalten bei Polymeren am häufigsten beobachtet. Im Bereich zwischen Binodale und Spinodale ist das System nur metastabil.

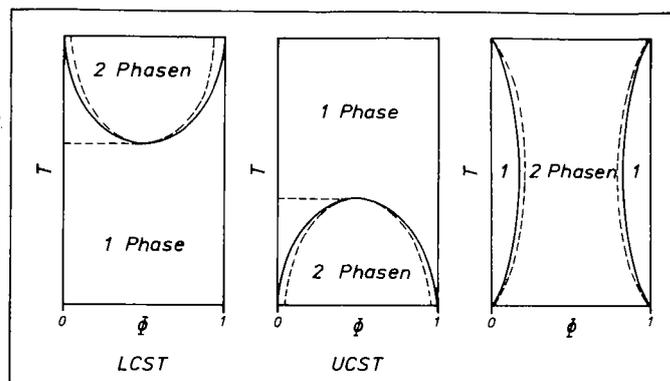


Abb. 9 Flüssig-Flüssig-Phasenverhalten für binäre Mischungen (— Binodale, - - - Spinodale)

Mit der Gleichung

$$\Delta g_{\text{mix}} = \Delta h_{\text{mix}} - T \Delta s_{\text{mix}}^k - T \Delta s_{\text{mix}}^z \quad (3.3)$$

ist das Mischungsverhalten prinzipiell beschreibbar, dabei stellen  $\Delta h_{\text{mix}}$  die Mischenthalpie (je Volumeneinheit),  $\Delta s_{\text{mix}}^k$  die kombinatorische Mischentropie und  $\Delta s_{\text{mix}}^z$  zusätzliche Mischentropiebeiträge dar.

Durch Betrachtung der Mischung von Polymersegmenten mit Lösungsmittelmolekülen oder anderen Polymersegmenten erhielt Flory /64a/ näherungsweise für die kombinatorische Mischentropie

$$\Delta s_{\text{mix}}^k = -R \left( \frac{\bar{\Phi}_1}{v_1} \ln \bar{\Phi}_1 + \frac{\bar{\Phi}_2}{v_2} \ln \bar{\Phi}_2 \right) \quad (3.4)$$

wobei  $\bar{\Phi}_i$  die Volumenanteile,  $v_i$  die molaren Volumina und  $R$  die Gaskonstante sind. Flory berücksichtigte aber keine Volumenänderungen beim Mischen. Dieser und andere zusätzliche Entropiebeiträge finden in  $\Delta s_{\text{mix}}^z$  ihren Niederschlag. Für hohe Molekulargewichte wie im Falle von Polymeren wird  $\Delta s_{\text{mix}}^k$  sehr klein oder verschwindet, da  $v_i$  proportional zu den Molekulargewichten sind. (Neuere Theorien berücksichtigen die volumetrischen Entropiebeiträge, siehe z.B. /69/).

Schwächstes Glied der meisten Theorien ist der Ausdruck für  $\Delta h_{\text{mix}}$ , für den fast ausschließlich

$$\Delta h_{\text{mix}} = B(\bar{\Phi}_1, T) \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 = RT \chi_{12}(\bar{\Phi}_1, T) \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \quad (3.5)$$

angesetzt wird. Zum einen gilt der parabolische Zusammenhang  $\Delta h_{\text{mix}} \sim \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2$  nicht in jedem Fall, so daß  $\chi_{12}(\bar{\Phi}_1)$  zur Wirkung kommen muß, zum anderen geben die meisten Theorien keinen Ein-

blick in die Größe der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten bzw. in die Größe des Wechselwirkungsparameters B bzw. der Flory-Huggins-Wechselwirkungskonstante  $\chi_{12}$  /64, 65/.

Im Grenzfall hochmolekularer Stoffe wird Gleichung 3.3 zu

$$\Delta g_{\text{mix}} = \Delta h_{\text{mix}} - T \Delta s_{\text{mix}}^z, \quad (3.6)$$

d.h. die kombinatorische Mischentropie nach Flory verschwindet, und es ist nicht möglich, aus ihr Hinweise zur Verträglichkeit zu erhalten. Im allgemeinen ist die komplette Verträglichkeit das Ergebnis negativer (exothermer) bzw. geringer positiver (endothermer) Mischungsenthalpie bzw. negativer oder geringer positiver Wechselwirkungskonstante. Scott /66/ gibt diesbezüglich ein Kriterium für Verträglichkeit an:

$$\chi_{12} \leq \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{z_1}} + \frac{1}{\sqrt{z_2}} \right]^2 \quad (3.7)$$

In der Form der Gleichung 3.3 ohne umfangreiche Analyse von  $\Delta s_{\text{mix}}^z$  ist nur UCST-Verhalten erklärbar. Sanchez /69/ gibt durch Analyse gerade dieses Terms (d.h. durch Analyse der Volumenzustände) die Möglichkeit zur Beschreibung von LCST-Verhalten.

Die vorgestellte Beschreibung läßt sich auf mehrkomponentige (z.B. ternäre) Systeme erweitern /64-68/.

Eine Aufstellung zahlreicher Verfahren für die Untersuchung der Polymerverträglichkeit ist z.B. in /74/ zu finden.

### 3.2. Eigenschaften unverträglicher Mischungen

Unverträgliche Polymere bilden beim Mischen mehr oder weniger große, aus einem Polymer bestehende Phasen aus, wovon das Eigenschaftsbild geprägt wird. Diese Materialien weisen zum Teil beträchtliche Inhomogenitäten auf, wobei die Eigenschaften beider Polymere (z.B. Glastemperaturen) in der Regel separat nachgewiesen werden können. Deshalb besteht an solchen polymeren Werkstoffen kaum technologisches Interesse.

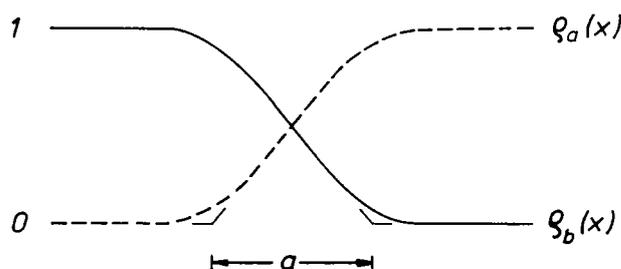
Abweichungen von einer additiven Größe der Freien Enthalpie entstehen aber durch die Existenz der Phasengrenzfläche. Die gesamte Freie Enthalpie setzt sich aus zwei Termen zusammen: der erste ist verbunden mit der Enthalpie getrennter Phasen, der zweite ergibt sich aus der Grenzflächenenergie. Die Minimierung des

zweiten Terms stellt die Triebkraft zum Phasenwachstum dar. Geringe Phasengrenzspannungen und geringe Polymerbeweglichkeit verhindern die Phasenagglomeration. Als Maß für die Grenzflächen-  
spannung kann die Polymerunverträglichkeit angesehen werden. Im Falle kleiner (positiver) Wechselwirkungsparameter  $\chi_{12}$  (d.h. insbesondere im Grenzgebiet zwischen Verträglichkeit und Unverträglichkeit) kann die Grenzschicht sehr breit werden.

Von Helfand et al. /70-72/ stammt eine Theorie zur Ausbildung dieser Grenzflächen. Die hier aufgeführten Ergebnisse gelten für ein symmetrisches Polymerpaar (identische Dichten und Kuhn'sche statistische Segmentlängen  $b_k$ ) gemäß /70, 71/, eine Erweiterung auf nichtsymmetrische Polymere ist in /72/ zu finden.

Die Herleitung basiert auf der Random-Walk-Statistik. Durch spontane Fluktuation treten  $Z$  Polymermonomereinheiten in die fremde Phase ein. Aus dem Vergleich dieser zusätzlichen Energie  $Z \chi_{12} k_B T$  mit der typischen Fluktuationsenergie  $k_B T$  erhält man die Anzahl der Monomereinheiten in der fremden Phase  $Z \approx 1/\chi_{12}$ , woraus man mit  $r_G = b_k Z^{1/2}$  die charakteristische Eindringtiefe

$$a_I = \frac{b_k}{\sqrt{\chi_{12}}} \quad (3.8)$$



erhält. Desweiteren ist mit einem Verlust an Konformationsentropie zu rechnen, da die Polymerkette in die eigene Phase zurückkehren muß. Die selbstkonsistente Theorie für symmetrische Polymere liefert für die Grenzflächendicke

Abb. 10 Dichteverteilung in der Phasengrenzschicht

$$a_I = \frac{2 b_k}{\sqrt{6 \chi_{12}}} \quad (3.9)$$

für die Dichteverteilung

$$\rho(x) = \frac{\rho_0}{2} \left[ 1 - \tanh \frac{2x}{a_I} \right] \quad (3.10)$$

und für die Grenzflächenspannung

$$\sigma = \sqrt{6 \chi_{12}} \rho_0 b_k k_B T \quad (3.11)$$

Mit  $a_I \sim b_K / \sqrt{\chi_{12}}$  ergibt sich eine Skalierung für Phänomene, die auf inhomogener Polymermischung basieren (ähnlich der für spinodale Phasentrennung, siehe deGennes /73/).  $a_I$  kann insbesondere bei kleinen  $\chi_{12}$  sehr breit werden, so daß die Phasengrenzschicht einen nicht vernachlässigbaren Anteil am Polymervolumen einnehmen kann.

Für die Theorie der Phasenbildung in Blockcopolymeren (siehe Abschnitt 4) spielt die Kenntnis der Größe der Phasengrenzschicht eine wichtige Rolle.

### 3.3. Eigenschaften verträglicher Mischungen /54, 56, 61-63/

Verträgliche Polymere weisen ein homogenes Eigenschaftsbild auf. Eine der wichtigsten Größen, die Glastemperatur, läßt sich in der Regel durch die Fox-Gleichung /62/

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3.12)$$

bzw. durch die Gordon-Taylor-Gleichung /61/

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} \quad (3.13)$$

gut beschreiben.  $T_{gi}$  sind die Glastemperaturen der Einzelkomponenten,  $w_i$  die Gewichtsanteile.  $K$  stellt eine adjustierbare Konstante dar und beträgt z.B. für Polymer-Lösungsmittel-Systeme  $K \approx 2 \dots 3$  /204/.

Gleichungen des Typs 3.12 oder 3.13 lassen sich ebenso für die Beschreibung anderer Größen, z.B. Elastizitäts- und Torsionsmoduli, einsetzen.

Aufgrund der Homogenität und der Einstellbarkeit von verschiedenen Eigenschaften über die Polymerkonzentration haben verträgliche Polymere große technische Bedeutung. Über die Mittlerrolle eines dritten Polymers lassen sich auch verträgliche Mischungen erzielen, wenn bei einer binären Mischung Unverträglichkeit besteht (z.B. Ameduri /75/ für das System Polycaprolacton-PVC-chloriertes PVC (PVC/CPVC unverträglich) oder Shilov et al. /106/ für das System PEO-PMMA-PVDF (PEO/PVDF unverträglich) (siehe auch Abschnitt 3.4.2.)).

Tritt eines der Polymere kristallin auf, so gilt das System als

verträglich, wenn sich die Komponenten im amorphen Zustand homogen mischen lassen, auch wenn die Kristallisation zu partieller Phasentrennung führt.

### 3.4. Verträglichkeit in Polymersystemen mit PEO

#### 3.4.1. Verträglichkeitsbestimmung mittels Nishi-Wang-Theorie /107/

Da PEO ein teilkristallines Material darstellt, gibt es zusätzliche Möglichkeiten über die Analyse des Kristallisations- und Schmelzverhaltens, um zu Aussagen über die Verträglichkeit zu gelangen. Neben optischen morphologischen Untersuchungen, Untersuchungen zur Kristallwachstumsgeschwindigkeit wird sehr häufig die Schmelzpunkterniedrigung in verträglichen Blends zu Aussagen über die Verträglichkeit benutzt.

In einer verträglichen Mischung wird das chemische Potential eines Polymers gegenüber dem reinen Polymer verringert. Unter Nutzung der thermodynamischen Betrachtungen Scotts /66/ leiteten Nishi und Wang /107/ u.a. /108, 109/ eine Beziehung zur Schmelzpunkterniedrigung ab.

$$\frac{1}{T_{m,Blend}^{\circ}} - \frac{1}{T_{m,rein}^{\circ}} = -\frac{RV_{1u}}{\Delta H_m^{\infty} V_{2u}} \left[ \frac{\ln \Phi_1}{Z_1} + \left[ \frac{1}{Z_1} - \frac{1}{Z_2} \right] \Phi \right] - \frac{RV_{1u}}{\Delta H_m^{\infty} V_{2u}} x_{12} \Phi_2^2 \quad (3.14a)$$

wobei  $T_{m,Blend}^{\circ}$  die Gleichgewichtsschmelztemperatur des Gemisches,  $T_{m,rein}^{\circ}$  die der reinen Substanz,  $V_{iu}$  die molaren Segmentvolumina,  $\Phi_i$  die Volumenanteile,  $Z_i$  die Polymerisationsgrade,  $x_{12}$  der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter und  $\Delta H_m^{\infty}$  die Schmelzenthalpie für einen perfekten Kristall (100% Kristallinität) sind. Index 1 kennzeichnet die kristalline Substanz, Index 2 die amorphe. Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 3.14a bildet den Mischentropiebeitrag zur Schmelzpunkterniedrigung und der zweite den Mischenthalpiebeitrag. Im Falle von Polymermischungen wird aufgrund hoher Polymerisationsgrade der erste Term vernachlässigt, und man erhält:

$$\frac{1}{T_{m,Blend}^{\circ}} - \frac{1}{T_{m,rein}^{\circ}} = -\frac{RV_{1u}}{\Delta H_m^{\infty} V_{2u}} x_{12} \Phi_2^2 \quad (3.14b)$$

Dieser (scheinbar) einfache Zugang zu  $x_{12}$  dient häufig als (einziger) Beweis für Verträglichkeit. Die Theorie von Nishi und

Wang kann aber nur negative  $\chi_{12}$  liefern, obwohl entsprechend der Scott-Gleichung 3.7 auch Verträglichkeit bei kleinen positiven  $\chi_{12}$  möglich ist. Außerdem gibt es verschiedene unterstützende Methoden (z.B. Glaspunktbestimmung), um zu sicheren Aussagen zur Verträglichkeit zu gelangen.

In der Diskussion von Rim und Runt /110/ bzw. von Alfonso et al. /76/ speziell für das System PEO/PMMA wird auf zahlreiche experimentelle Schwierigkeiten verwiesen:

1. Die Gleichgewichtsschmelztemperaturen werden in der Regel mit der Methode nach Hoffman und Weeks /8/ bestimmt. Durch die notwendige Extrapolation der Geradengleichung  $T_m(T_c)$  auf die Gerade  $T_m = T_c$  werden zum Teil Fehler erhalten (einige K), die größer sind als die zu erwartende Schmelzpunktniedrigung. Die Methode zur Bestimmung aus Schmelztemperatur und dazugehöriger Langperiode (Extrapolation  $1/L \rightarrow 0$ ) ist äußerst schwierig.
2. Der Schmelzpunkt hängt entsprechend der Gibbs-Thomson-Gleichung 2.27a stark von der Lamellenhöhe, aber auch von der Querschnittsdimension ab. Beim Aufheizen von  $T_c$  nach  $T_m$  kann es zum Lamellendickenwachstum (u.a. abhängig von der Molekülbeweglichkeit) und zu Modifikationen der Kristallstruktur kommen. Eine Überhitzung ist ebenfalls nicht auszuschließen. Der Einfluß des Additives auf die Querschnittsdimension ist ebenfalls unbekannt.

Die angegebenen Wechselwirkungsparameter sind deshalb mit Vorsicht zu betrachten.

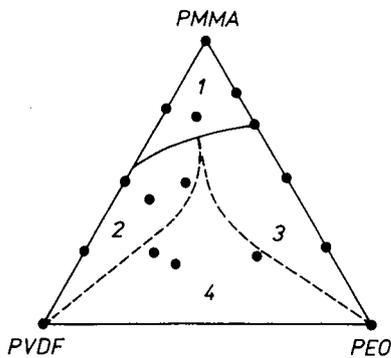
#### 3.4.2. Verträglichkeit von PEO bezüglich verschiedener Polymere /76-106, 209-211/

PEO geht mit folgenden Substanzen verträgliche Mischungen ein: PMMA, Polyvinylacetat (Martuscelli et al. /81e, i, 90), PVC (Katime /89/), Polycarbonsäuren (Ikawa /103/, Jeon /209/; Polyacrylsäure: Smith et al. /98/, Chatterjee /104/; Polymethacrylsäure: Bailey et al. /97/), Poly- $\beta$ -vinylnaphthalen (Cuddihy et al. /95, 96/), Polymethylacrylat (Fernandes et al. /102/), Polymonobenzylitaconat (Quintana et al. /91/) und Polypropylenoxid (nur oligomeres PPO /99, 100, 101/, ansonst unverträglich  $\chi_{12} \approx 0,5$  /210, 211/).

Partielle Verträglichkeit findet man in Mischungen mit Polyethersulfon und Polysulfon, wobei das PEO niedrige Molmasse ( $\leq 10000$  g/mol) besitzen muß und der Anteil PEO etwa 60wt% nicht überstei-

gen darf (Swinyard et al. /93/).

Unverträglich dagegen sind (u.a.) Mischungen mit Polystyren (Cuddihy /94, 95/, Suzuki /144/), Poly-4-vinylbiphenyl (Cuddihy et al. /95/), Polyvinylidenfluorid (PVDF) (Lipatov et al. /92/, wenn  $> 5\text{wt}\%$  PEO) und mit Polydimethylsiloxan ( $\chi_{12} = 0,4 \dots 1,1$  Galin et al. /198/).



- 1) homogene Mischung
- 2) eine kristalline Komponente (PVDF)
- 3) eine kristalline Komponente (PEO)
- 4) zwei kristalline Komponenten

Abb. 11 Phasendiagramm für das System PEO-PMMA-PVDF nach /106/

Untersuchungen an PEO-PB /195b/ und PEO-Poly-tert-butylstyren-Blockcopolymeren /200/ lassen auf Unverträglichkeit in diesen Systemen schließen.

Im ternären System PEO-PMMA-PVDF (Shilov et al. /106/) ist jedoch Verträglichkeit zu erzielen, wie Abb. 11 verdeutlicht (PMMA/PVDF verträglich: Nishi, Wang /107/).

Die Ursache für die Verträglichkeit ist nicht in jedem Fall bekannt. In Systemen mit COOH-gruppenhaltigen Polymeren sind Wasserstoffbrückenbindungen dafür zuständig (zwischen H der COOH-Gruppe und dem Sauerstoffatom im PEO: Smith et al. /98/).

### 3.4.3. Verträglichkeit von PEO mit PMMA

Das System PEO-PMMA ist das am umfangreichsten untersuchte System, das PEO enthält (Calahorra et al. /88/, Martuscelli et al. /80, 81a-j, 82/, Li und Hsu /86/, Liberman et al. /87/, Alfonso, Ito und Russel /76, 77-79/, John et al. /84/, Kretzschmar /155/ und Murakami /83/). Die wichtigsten Ergebnisse seien hier vorgestellt:

1. Nachweis eines einzelnen Glasübergangs im Bereich von ca. 220K ( $T_g$  PEO) und ca. 380K ( $T_g$  PMMA) (z.B. Li und Hsu /86/).
2. Nachweis einer einzelnen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Relaxationszeit  $T_1$  bei  $T=333\text{K}$  und  $T=363\text{K}$  (Martuscelli et al. /81b/).
3. Drastische Reduzierung der Kristallisations- und Keimbildungsgeschwindigkeit mit wachsendem PMMA-Anteil (z.B. Martuscelli et al. /81b/).
4. Reduzierung des Kristallisationsgrades mit wachsendem PMMA-Anteil (z.B. Li, Hsu /86/, Kretzschmar /155/; siehe auch Abb. 35 auf Seite 64).

5. Untersuchungen am Polarisationsmikroskop zeigen, daß bis etwa 40wt% PEO das gesamte Volumen mit PEO-Sphärolithen ausgefüllt ist (z.B. Martuscelli et al. /81c/). SAXS-Untersuchungen zeigen ein Anwachsen sowohl der Langperiode als auch der amorphen und kristallinen Schichtdicken mit wachsendem PMMA-Anteil (z.B. Silvestre et al. /81f/, Russel et al. /79/). Das deutet darauf hin, daß das PMMA sowohl in die zwischenlamellaren als auch interfibrillären (d.h. zwischen die Büscheläste) Bereiche eingelagert wird.
6. Es wird vermutet, daß die Beweglichkeit des PMMA ebenfalls eine wichtige Rolle für die Kristallisationskinetik spielt (z.B. Calahorra /88b, c/).
7. Mit wachsendem PMMA-Anteil sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit, sie bleibt aber zeitlich konstant (John et al. /84/). D.h., die mit der Kristallisation verbundene Konzentrationsänderung tritt nur lokal auf.
8. Nach der Methode von Nishi und Wang wurden folgende Wechselwirkungsparameter angegeben:
  - $\chi_{12} = -0,131$  bei 333 K (Cortazar et al. /88/)
  - $\chi_{12} = -0,157$  bei 333 K (Lieberman et al. /87/)
  - $\chi_{12} = -1,93$  bei 349 K (Martuscelli et al. /80/)
  - $\chi_{12} = -0,35$  bei 347 K (Martuscelli et al. /81c/)
 Der dritte Wert wird von Martuscelli et al. /81c/ selbst als betragsmäßig zu groß eingeschätzt.
9. Die Mischbarkeit ist abhängig von der Taktizität des PMMA (Cimmino et al. /81h, j/; John et al. /84/). Die Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge syndiotaktisches PMMA (sPMMA), ataktisches PMMA (aPMMA) und isotaktisches PMMA (iPMMA) zu. Die im Punkt 5 genannte Abhängigkeit ist für sPMMA am stärksten. Für iPMMA wird keine Konzentrationsabhängigkeit der Langperiode beobachtet, dafür zwei getrennte Glas-temperaturen. Die Verträglichkeit nimmt in Richtung sPMMA, aPMMA, iPMMA ab. Beim iPMMA wird das PMMA hauptsächlich in die interfibrillären Bereiche eingelagert.
10. Die Kristallisation des PEOs sowohl im PEO/PMMA-Blend als auch im reinen PEO erfolgt im Regime I (Cimmino et al. /81i/), Definition Regime I, II, III bei Hoffman et al. /13, 15/.
11. Die Grenzflächenspannung  $\sigma_e$  sinkt mit wachsendem PMMA-Anteil auf ca. 1/3 gegenüber reinem PEO (Cimmino et al. /81i/).
12. Mittels IR-Spektroskopie wurde als Ursache für die Verträglichkeit im PEO/PMMA die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen des PEO und den Carbonyl-Kohlenstoffatomen des aPMMA gefunden, diese Wechselwirkung wird jedoch durch die Abstoßungskräfte der Sauerstoffatome des aPMMA abgeschwächt.

Die resultierende Wechselwirkung ist sehr schwach und mit der der Van-der-Waals-Kräfte vergleichbar (Rao et al. /82/). Die unter Punkt 9 und 12 angegebenen Fakten lassen die großen Werte für  $\chi_{12}$  (Punkt 8) recht zweifelhaft erscheinen.

13. Es wird angenommen, daß PEO/aPMMA im Bereich von 273K bis 473K verträglich ist, über 620K wird LCST-Verhalten erwartet (Cimmino et al. /81i/). Irregularitäten in der Abhängigkeit der Glas temperatur von der Zusammensetzung (Martuscelli et al. /81d/) und der Einsatz homogener Keimbildung bei tiefen Temperaturen (Zschuppe et al. /156/; siehe auch Abschnitt 7.5.) lassen den Schluß zu, daß unterhalb 300K mit (partieller) Phasentrennung bzw. UCST-Verhalten zu rechnen ist.
14. Mittels Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) wurde für PEO (145.000 g/mol)/deuteriertes aPMMA (129.000 g/mol) der  $\chi_{12}$  - Parameter für unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (bei T=358K) (Ito et al. /77/, siehe Abb. 12). Von Lefebvre et al. /78b/ wurde festgestellt, daß  $\chi_{12}$  bei f=0,74 über ein Temperaturintervall von 85K (von ? bis ?) konstant bleibt.

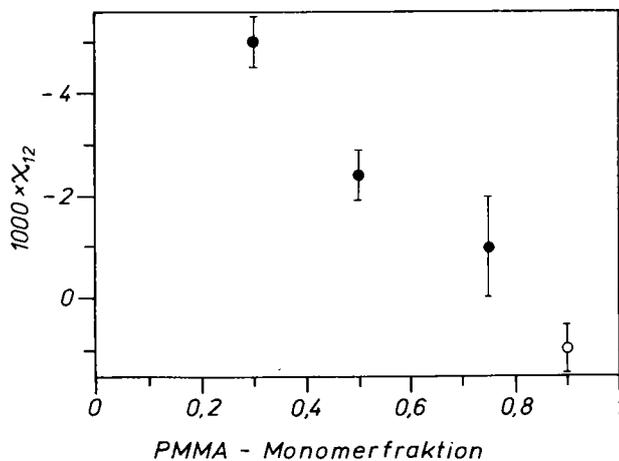


Abb. 12 Wechselwirkungsparameter in Abhängigkeit der aPMMA-Konzentration

$\chi_{12}$  ist an der Ordinate in negativer Richtung aufgetragen. (● Ito et al. /77/, ○ Lefebvre et al. /78a/).

#### 4. Mikrophasenmorphologie in Blockcopolymeren

##### 4.1. Amorph-amorphe Blockcopolymere /111-124, 128-134, 143/

Die Unverträglichkeit zweier Polymere ist die Voraussetzung dafür, daß es in Blockcopolymeren zur Mikrophasentrennung kommt. Die Tatsache, daß sich hiermit Polymere mit gegensinnigen Eigenschaften vereinigen lassen und der Blockcopolymerwerkstoff im makroskopischen Sinne homogen ist, ist Grund für zahlreiche technische Anwendungen von Blockcopolymeren.

Die Hauptfragen der theoretischen und experimentellen Untersuchungen sind hierbei: 1. Welche thermodynamisch stabilste geometrische Form der Domänen stellt sich ein und 2. welche Größe haben sie?

Zu Aussagen darüber gelangt man über die Analyse der Freien Energie im Blockcopolymeren:

$$f = f_{\text{Oberfläche}} + f_{\text{Verknüpfung}} + f_{\text{Domäne}} - f_{\text{Mischung}} \quad (4.1)$$

$f_{\text{Oberfläche}}$  charakterisiert die Freie Energie, die für die Ausbildung der Phasengrenzfläche notwendig ist. Diese Freie Energie (pro Einheitsvolumen) verringert sich mit wachsender Domänengröße, d.h., sie treibt zu größtmöglichem Phasenwachstum. Um gegen die Voraussetzung der Unverträglichkeit nicht zu verstoßen, muß die Blockverknüpfungsstelle im (Homopolymer-) Zwischengebiet eingebaut werden.  $f_{\text{Verknüpfung}}$  wird somit ein Maß für die Platzierungsfreiheit der Moleküle. Damit verbunden sind ein Entropieverlust (proportional zu  $k \log \bar{\phi}_I$ , wenn  $\bar{\phi}_I$  der Volumenanteil der Zwischenschichten ist) und ein Zuwachs an Freier Energie. Die Forderung für die Domänengebiete besteht darin, daß die Dichte in ihr konstant bleibt bzw. daß das Dichtegefälle in der Polymer-zwischenschicht dasselbe ist wie in Zwischenschichten von Homopolymermischungen. Dies führt zu einer Verringerung der Konformationsentropie bzw. zum Anstieg der Freien Energie  $f_{\text{Domäne}}$ .  $f_{\text{Mischung}}$  beschreibt die Freie Energie in einer (hypothetisch) homogenen Mischung. Dieser Term ist unabhängig von der Domänengröße und bildet somit nur den Nullpunkt für die Freie Energie.

Das thermodynamische Gleichgewicht wird dann erreicht, wenn  $\Delta f$  sein Minimum in Abhängigkeit von der Domänengröße und Form erreicht.

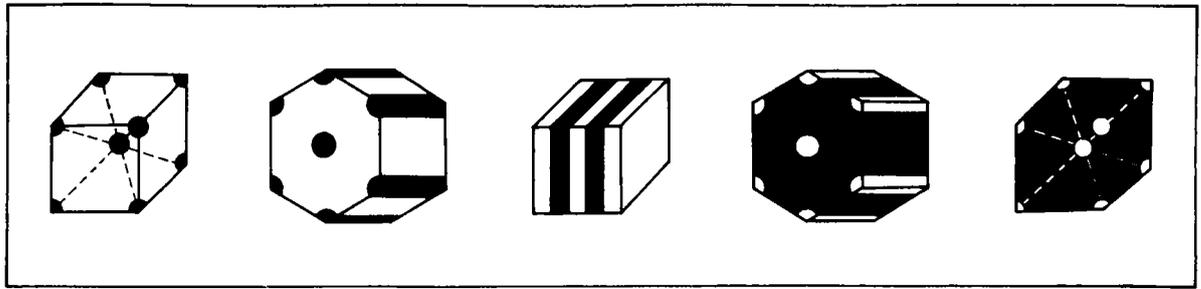


Abb. 13 Experimentell in Diblock- und Triblockcopolymeren gefundene Domänenstrukturen

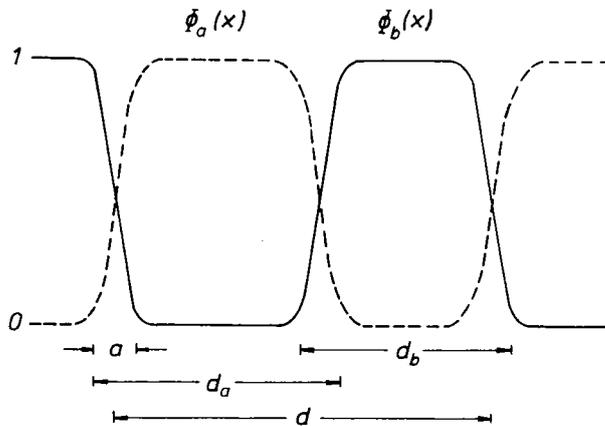


Abb. 14 Änderung der Volumenfraktion für eine lamellare Domänenstruktur

Von Kämpf et al. /131/ und Echte /132/ wurden an Polybutadien-Polystyren-Diblockcopolymeren sphärische, zylindrische und lamellare Domänenstrukturen in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil gefunden (siehe Abb. 13 und Tabelle 1 auf Seite 35).

Untersuchungen von Hashimoto et al. /134/ an lamellaren und sphärischen Domänen bzw. von Mori et al. /136/ an zylindrischen Domänen in PS-Polyisopren-(PI)-Blockcopolymeren zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Domänengröße vom Polymerisationsgrad entsprechend

$$d \sim Z^{2/3} \quad (4.2)$$

für den Gleichgewichtsfall. Die Abweichung von den Dimensionen eines Polymerknäuels ( $r \sim Z^{1/2}$ ) ist Ergebnis der Kettenstreckung in den Domänen.

In den Arbeiten von Meier /113/ wurden erstmals die bedeutenden Elemente für die Theorie der statistischen Thermodynamik der Blockcopolymeren (oberhalb der Glastemperatur) aufgezeigt (siehe auch Gleichung 4.1). Als notwendige Konsequenz der Mikrophasentrennung wurde die Ausbildung einer Zwischenschicht angesehen, der damit verbundene Entropieverlust aufgrund der Platzierungsbeschränkungen in Abhängigkeit von der Zwischenschichtdicke berechnet und mit der Mischungsentropie verglichen. Am Beispiel der Ausbildung sphärischer Domänen in Diblockcopolymeren /113a/ wurde

die kritische Molmasse für die Domänenbildung berechnet und die Domänengröße zu  $d \sim Z^{1/2}$  angegeben.

Mit Hilfe der Theorie der Gleichgewichtsthermodynamik (Gaußketten- bzw. Random-Walk-Statistik) konnten Helfand und Wasserman /114-117/, Leavy und Williams /123/ bzw. Kawasaki et al. /124b/ eine beträchtliche Weiterentwicklung der Theorie der Domänenbildung erzielen. Leibler /118/, Hong und Noolandi /122/ und Ohta et al. /124a/ gelangten mit der Methode der Mean-Field-Näherung (für Dichtefunktion  $\rho(\vec{r})$ ) zu adäquaten Ergebnissen. Semenov /120/ nutzte als Modell für die Domänenbildung das Analogon des Modells des elektrischen Potentialfeldes, wobei die Dichtedifferenz zwischen A- und B-reicher Domäne als Quelle für dieses elektrische Feld angenommen wird.

Nachfolgend seien die wichtigsten Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen genannt:

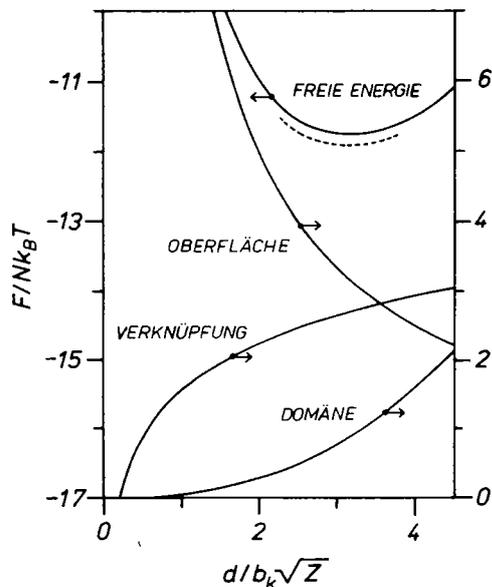


Abb. 15 Freie Energiebeiträge in Abhängigkeit von  $d$  (Identitätsperiode). --- ohne Berücksichtigung Grenzfläche /116a, 117/

1. Die Freie Energie läßt sich mit einer Gleichung ähnlich

$$F = c_1 \frac{Z}{d} + c_2 \left[ \frac{d}{\sqrt{Z}} \right]^\omega \quad (4.3)$$

/z.B. 116a/ formulieren.  $d$  ist die Größe der Identitätsperiode (Elementarschrittweite der periodischen Domänenanordnung),  $c_1$  und  $c_2$  zwei numerische Konstanten. Der Exponent  $\omega$  beträgt 2...2,5 (Helfand, Wasserman  $\omega=2,5$  /116a/; Ohta und Kawasaki /124/ bzw. Semenov /120/  $\omega=2$ ; Whitmore  $\omega=2,3$  für kleine  $Z$ ,  $\omega=2$  für große  $Z$  /128/). Im Falle der Theorie von Helfand /116a, 117/ ergeben sich für eine lamellare Anordnung die in Abb. 15 ersichtlichen Freien Energiebeiträge ( $b_k$  Kuhnsche statistische Segmentlänge).

2. Für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts erhält man in Abhängigkeit von der Wahl der Fluktuationfunktion für den Fall schwacher Phasentrennung (d.h. Grenzfläche in der Größenordnung der Domänendimension)

$$d \sim Z^{1/2} \quad (\text{Meier /113a/, Leibler /118/}) \quad (4.4)$$

und für den Fall der starken Phasentrennung (Grenzfläche  $\ll$  Domänengröße; Bezeichnung Helfand Narrow Interphase Approximation (NIA) /116a/)

$$d \sim Z^{0,636} \quad (\text{Helfand /116a/})$$

$$d \sim Z^{2/3} \quad (\text{Ohta /124/, Semenov /120/}) \\ (\text{Hong, Noolandi /122/}) \quad (4.5)$$

Die weiteren Ergebnisse werden erhalten, wenn in Gleichung 4.1 weitere Freie Energiebeiträge, z.B. die aufgrund der makroskopischen Morphologie, berücksichtigt werden.

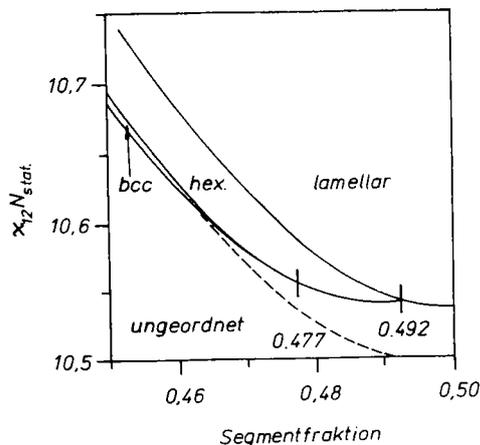


Abb. 16 Phasendiagramm für Diblockcopolymer mit  $N_{\text{stat}} = 10^9$  /119/; ---- klassische Spinodale

3. Der Übergang zwischen ungeordnetem (homogenen) und geordnetem Zustand bzw. zwischen geordneten Zuständen sind Phasenübergänge erster Ordnung (Leibler /118/, Fredrickson /119/). Er wird im wesentlichen bestimmt durch die (statistische) Segmentfraktion, die Anzahl statistischer Segmente je Kette  $N_{\text{stat}}$  und dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{12}$  (siehe Abb. 16).

4. Die stabilste zylindrische Struktur ist die hexagonale Struktur (Leibler /118/). Die Freie Energie im Falle der sphärischen Domänenstruktur unterscheidet sich zwischen bcc-(body centred cubic /kubisch-raumzentriert/)- und fcc-(face centred cubic /kubisch-flächenzentriert/)-Anordnung nur geringfügig, die bcc-Struktur ist aber die energetisch günstigere (Ohta /124a/).

5. In allen Fällen (sphärisch, zylindrisch, lamellar) wird dieselbe charakteristische Domänengröße

$$\frac{d}{a_I} = c(\Phi) \frac{(f(1-f))^{1/3}}{a_I^{1/3}} Z^{2/3} \quad (4.6)$$

erhalten ( $f$ : Monomerfraktion,  $\bar{\phi}$ : Volumenanteil,  $a_I$  Grenzflächendicke), der Vorfaktor  $c(\bar{\phi})$  ist strukturabhängig und enthält außer dem Volumenanteil keinen anderen Parameter (Ohta /124a/).

6. Vergleicht man die minimale Freie Energie für diese Domänenanordnung miteinander, so erhält man den Übergang von sphärischer zu zylindrischer  $f_{sz}$  bzw. von zylindrischer zu lamellarer Domänenanordnung  $f_{zl}$  in Abhängigkeit von der Monomerfraktion.

Tab. 1 Übergänge zwischen den Domänenformen

| $f_{sz}$              | $f_{zl}$              | Literatur  |
|-----------------------|-----------------------|--|
| 0,04                  | 0,25                  | Leibler /118/ für $x_{12} N_{stat}=11$ , von Ohta /124/ angegeben, <u>schwache</u> Phasentrennung                    |
| 0,12<br>0,215<br>0,34 | 0,28<br>0,355<br>0,42 | Semenov /120/, starke Phasentrennung<br>Ohta /124a/, starke Phasentrennung<br>Kawasaki /124b/, starke Phasentrennung |
| 22wt%<br>15wt%        | 40wt%                 | Hashimoto et al. /134c/, experimentell<br>Kämpf et al. /131/, experimentell  |

Dabei zeigt sich, daß die Werte für  $f_{sz}$  bzw.  $f_{zl}$  stark von der Wahl der ausgeführten Näherung abhängig sind (Kawasaki /124b/).

Für die Herleitung der vorangegangenen Formeln müssen folgende Einschränkungen genannt werden:

1. Die Gleichungen repräsentieren nur das Verhalten im thermodynamischen Gleichgewicht. Aussagen zur Kinetik der Phasentrennung gehen in die beschriebenen Verfahren nicht ein.
2. Die Aussagen gelten in der Nähe des kritischen Punktes der Phasentrennung (MST Microphase separation transition).
3. Die Theorien wurden fast ausschließlich auf Diblockcopolymeren angewandt. Das Problem für Triblockcopolymeren wird durch gedankliches Zerteilen des Mittelblocks auf Diblockcopolymeren zurückgeführt.

4. Die Gültigkeit ist auf hohe Molmassen beschränkt.
5. Die tatsächlichen Unterschiede der Freien Energie zwischen sphärischer, zylindrischer und lamellarer Struktur sind sehr klein. Das führt zu Schwierigkeiten bei der Festlegung der Phasenübergänge, die Möglichkeit der Koexistenz mehrerer Domänenformen besteht.
6. Die Theorien setzen die Inkompressibilität der Polymere (in der Schmelze der Fall) und vernachlässigbare Volumenänderungen beim Mischen voraus.

Experimentell wird nachfolgende Temperaturabhängigkeit der Domänengrößen gefunden:

$$d \sim T^{-1/3} \quad (4.7)$$

(z.B. Hashimoto et al. /134b/, Spontak /142/). Die Theorien von Leavy, Williams et al. /123/ liefern diese Temperaturabhängigkeit, die von Ohta et al. /124a/ nur unter der Voraussetzung, daß  $\sigma/\rho$  temperaturunabhängig ist. Die Hauptursache für die Temperaturabhängigkeit ist die Temperaturabhängigkeit des molaren Volumens (bzw. der Dichte) bzw. in geringerem Maße die Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters  $\chi_{12}$ , dabei findet in der Nähe der Glas temperatur eine starke Änderung der Volumenausdehnung bzw. ein Einfrieren der Strukturen unterhalb  $T_g$  statt (Spontak /124/).

Untersuchungen von Alward et al. /143/ an sternförmigen PI-PS-Blockcopolymeren zeigten, daß eine andere als die in Abb. 13 angegebene Strukturen möglich ist. PI bildet das Sterninnere und hatte einen Anteil von 70wt%, PS bildete das Ende der Sternarme. Die Anzahl der Arme betrug 2 bis 18. Die Gesamtmolmasse  $M_n$  der sternförmigen Blockcopolymeren betrug (2,3...10)  $10^4$  g/mol.

Bei einer Armzahl  $\geq 6$  konnte anstelle der erwarteten zylindrischen Struktur eine doppelte Diamantmorphologie (bitetraedrisch) beobachtet werden. Je vier PS-Zylinder sind in der Form zweier sich gegenseitig durchdringender Tetraeder in der sonst ununterbrochenen PI-Matrix enthalten.

Aufbauend auf den Theorien von Semenov /120/ bzw. Ohta und Kawasaki /124a/ wurden entsprechende Theorien zur Beschreibung der Domänendimensionen von Birshtein et al. /129/ und Anderson et

al. /130/ vorgestellt.

Diese doppelt-tetraedrische Struktur (OBDD OrdereD Bicontinuous Double-Diamond) ist die stabilste im Bereich um  $\phi=0,26$ . Eine Entscheidung, wann der Übergang von zylindrischer zur OBDD-Struktur in Abhängigkeit von der Armanzahl auftritt, konnte nicht vorgenommen werden /130/.

#### 4.2. Mikrophasenmorphologie in Blockcopolymeren mit einer kristallinen Komponente /125-126, 193-195/

Im Homopolymer entsteht durch Kettenfaltung ein metastabiler Kristall. Durch Temperung kann sich unter Umständen der gestreckt-kettige Kristall als Gleichgewichtszustand herausbilden. Im Blockcopolymer mit einer kristallinen Komponente (im weiteren als kristallin-amorphe Blockcopolymer bezeichnet) bildet sich im Gleichgewicht ein kettengefalteter Kristall heraus (DiMarzio et al. /125/). Dieser Zustand ist, ähnlich wie im amorph-amorphen Blockcopolymeren, Konsequenz der Forderung nach konstanter Dichte in den Domänen. Unter der Voraussetzung eines inkompressiblen Systems wurden unter Anwendung der Gaußkettenstatistik von DiMarzio et al. /125/ die Gleichgewichtsdimensionen für eine lamellare Domänenanordnung der kristallinen bzw. amorphen Schicht berechnet:

$$d_{kr} \sim Z_{kr} Z_{am}^{-1/3} T^{-1/3} \sigma_{sf}^{1/3} \quad (4.8)$$

$$d_{am} \sim Z_{am}^{2/3} T^{-1/3} \sigma_{sf}^{1/3} \quad (4.9)$$

wobei  $Z_{kr}$  und  $Z_{am}$  die Polymerisationsgrade des kristallinen bzw. amorphen Blocks sind.  $\sigma_{sf}$  ist abhängig von der Grenzflächenspannung und der Energie der Kettenfaltung.

Untersuchungen von Lotz und Kovacs /193/ bzw. Gervais und Gallot /194-195/ an PEO-PS und PEO-PB-Blockcopolymeren lassen auf die in Abb. 17 (nächste Seite) angegebenen Strukturmodelle schließen. Dabei repräsentiert das einlagige (PEO)-Schichtmodell die geringere Freie Energie.

Mit der von Hong und Noolandi beschriebenen Methode der Mean-Field-Näherung /122/ wurde von Whitmore und Noolandi /126/ eine Berechnung der Gleichgewichtsstruktur in amorph-kristallinen Blockcopolymeren für den Fall der lamellaren Struktur durchgeführt.

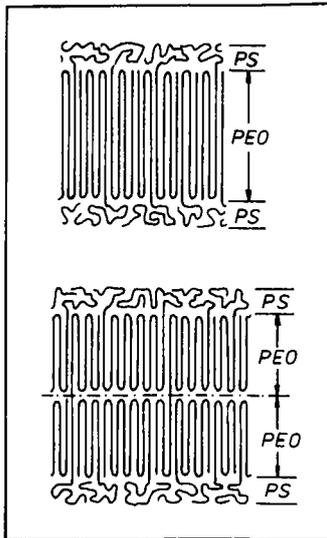


Abb. 17 PEO-PS-Kristallisationsmodell  
(einlagige und zweilagige  
kristalline Schicht) /193/

Es ergibt sich für die Freie Energie in einem solchen System

$$f = f_{\text{Kristall}} + f_{\text{amorph}} + f_{\text{Verknüpfung}} + f_{\text{Wechselwirk}} \quad (4.10)$$

Der Term  $f_{\text{Wechselwirk}}$  beschreibt zum einen die mit der Grenzflächenenergie verbundene freie Energieänderung als auch die Eigenschaften in der homogenen Mischung. Gleichung 4.10 entspricht somit weitgehend der Gleichung 4.1 mit dem Unterschied, daß Gleichung 4.10 mit  $f_{\text{Kristall}}$  einen Term besitzt, der den Freien Energiebeitrag durch die Kristallbildung berücksichtigt. Er ergibt sich zu

$$f_{\text{Kristall}} \sim \frac{n_f}{Z_{\text{kr}}} E_{\text{falt}} - \frac{\alpha \Delta H_m^\infty}{\rho_{\text{kr}}} \quad (4.11)$$

/126/, wobei  $n_f$  die Anzahl der Kettenfaltungen,  $E_{\text{falt}}$  die notwendige Faltungsenergie,  $Z_{\text{kr}}$  der Polymerisationsgrad des kristallisationsfähigen Blocks,  $\alpha$  der Kristallisationsgrad,  $\Delta H_m^\infty$  die Schmelzwärme eines perfekten (100% kristallinen) Kristalls und  $\rho_{\text{kr}}$  die Dichte des Kristallmaterials sind.

Die Minimierung der Freien Energie führt dabei zu folgenden Gleichgewichtsgrößen:

$$d_{\text{kr}} \sim Z_{\text{kr}} Z_{\text{am}}^{-5/12} (E_{\text{falt}}/T)^{1/3} \quad (4.12)$$

$$d_{\text{am}} \sim Z_{\text{am}}^{7/12} (E_{\text{falt}}/T)^{1/3} \quad (4.13)$$

(das entspricht qualitativ den Angaben von DiMarzio et al. /125/), und es ergibt sich die Anzahl der Kettenfaltungen zu

$$n_{f,eq} \sim (T/E_{falt})^{1/3} Z_{am}^{5/12} \quad (4.14)$$

d.h., die Faltenanzahl ist unabhängig vom Polymerisationsgrad des kristallinen Blockes.

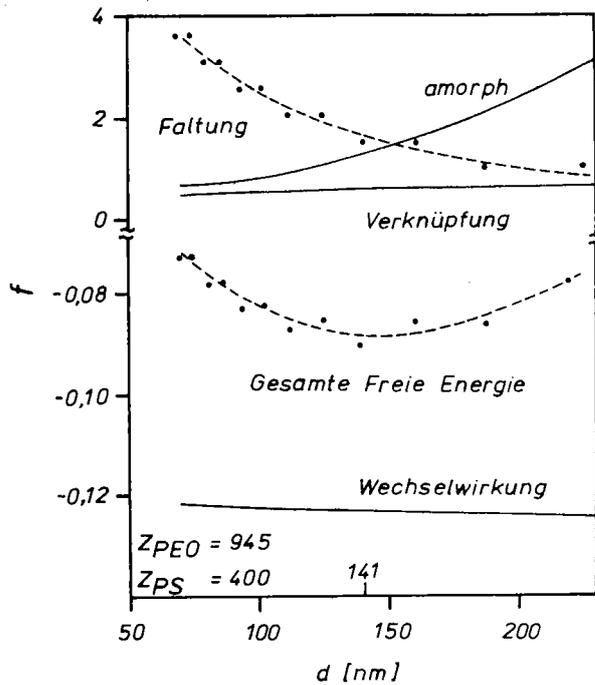


Abb. 18 Freie Energiebeiträge in Abhängigkeit von der Identitätsperiode  $d$  /126/. Anstelle Freie Kristallenergie Freie Faltungsennergie, da spez. Schmelzwärme groß, aber konstant ist.  
 $M_{n,PEO} = M_{n,PS} = 42000$  g/mol

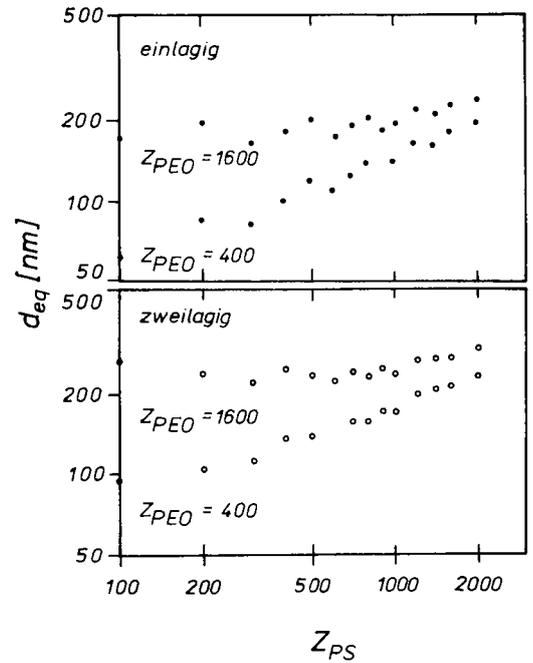


Abb. 19 Theoretisch berechnete Identitätsperiode im System PEO-PS /126/

Wie Abb. 18 zeigt, wird die Freie Energie weitgehend durch die Freien Energie in der amorphen bzw. kristallinen Schicht bestimmt. Die Freie Energie in der amorphen Schicht bzw. die Kettenstreckung lassen sich in analoger Weise wie die in amorph-amorphen Blockcopolymeren behandeln. Die Abhängigkeit der Freien Energie in der kristallinen Schicht von der Schichtdicke wird weitgehend durch die Energie der Kettenfaltung bestimmt.

Im Experiment wurden bisher nur lamellare Strukturen der Mikrophasen - zumindest für den Fall relativ großer Anteile der kristallinen Komponente (größer 10wt%) - gefunden /194, 193/, so daß die Einschränkung der Theorie auf lamellare Systeme gerechtfertigt erscheint.

Die Gleichgewichtsdimensionen sind sowohl für das einlagige als auch zweilagige Modell berechnet worden, die Ergebnisse enthält Abb. 19. Dabei ist die Dicke einer einzelnen kristallinen Lamelle des Zweilagigenmodells etwa um den Faktor 1,25 geringer als die im Einlagenmodell /126/. (Die Abweichungen von der Geradenabhängigkeit rühren aus der Tatsache her, daß die Anzahl der Kettenfaltungen nur ganzzahlig sein kann). Obwohl das einlagige Modell das energetisch günstigere darstellt, kann für teilkristalline Materialien aufgrund der Notwendigkeit der Unterbringung der amorphen Schichten in die kristalline Domäne unter Umständen in einer zweilagigen Struktur eine Verringerung der Freien Energie gegenüber der einlagigen Struktur erzielt werden.

Die Untersuchungen an PEO-PS-Blockcopolymeren /194/ bestätigen die Theorie, so wird  $n_f \sim Z_{PS}^{0,4}$  gefunden. Jedoch werden experimentell größere Werte für  $n_f$  gefunden als sie theoretisch vorausgesagt werden (sowohl Einlagen- als auch Zweilagigenmodell). Das wird auf die ungenügende Kenntnis insbesondere der Faltungsenergie zurückgeführt.

#### 4.3. Mischungen aus Homopolymeren und Blockcopolymeren

Das Mischbarkeitsverhalten von Homopolymeren in Blockcopolymeren ist stark von den Molmassen der Homopolymere und der der entsprechenden Teilblöcke in den Blockcopolymeren abhängig. Das Homopolymer wird komplett in die entsprechende Mikrodomäne aufgenommen, solange seine Molmasse (viel) kleiner als die des Teilblockes ist (Inoue et al. /133/ PS, Polyisopren (PI) in P(S-b-I); Toy et al. /137/ PB in P(S-b-B-b-S); Hashimoto et al. /138/ PS, PI in P(S-b-I)). Diese Mischbarkeit (Auflösbarkeit) gilt aber häufig nur in einem eingeschränkten Zusammensetzungsbereich (Rameau et al. /139/ UCST-Verhalten von P(S-b-B) mit oligomeren PB, PS; Roe und Zin /140/ komplettes Phasendiagramm der Mischung aus P(S-b-B) (7600 g/mol - 20000 g/mol) mit PS (2400 g/mol und 26000 g/mol): komplexes UCST-Verhalten).

Obwohl lange Zeit die Annahme verbreitet war, daß im Falle einer Molmasse des Homopolymers gleich, größer oder wesentlich größer als die des entsprechenden Blockes keine Mischbarkeit zu erwarten wäre, ist diese jedoch partiell ebenfalls möglich (Lu et al. /141/ PS in P(S-b-Dimethylsiloxan), wobei  $M_{n,PS} : M_{n,PS-Seg} = 20$ ). Wang und Krause /135/ zeigten, daß selbst in Mischungen aus PS ( $M_n = 10^5$  g/mol) mit P(S-b-Dimethylsiloxan) (3300 g/mol - 500 g/mol) partielle Mischbarkeit vorliegt. Bis zu einem Gewichts-

anteil von  $w \approx 60\%$  (bei 400K) ( $w = m_{\text{PS}}/m_{\text{PS-Segment}}$ )<sup>1)</sup> werden zwei verschiedene Phasen (reines mikrophasengetrenntes Diblockcopolymer und PS in Diblockcopolymer gemischt), im Bereich  $w \approx 60\% \dots 90\%$  (bei 400K) wird eine Mischphase (PS in Styrendomäne) (LCST-Typ) und ab  $w \approx 90\%$  (bei 400K) wird zusätzlich eine reine PS-Phase gefunden.

Leibler /127/, Hong und Noolandi /122a/ bzw. Whitmore und Noolandi /128, 126b/ geben im Rahmen ihrer Theorie ebenfalls die Möglichkeit zur Beschreibung (einfacher) Phasenbeziehungen in Homopolymer-Blockcopolymer-Mischungen. Whitmore /128a/ ist auch in der Lage, solche komplexen Phasendiagramme wie die in der Art von Roe und Zin /140/ zu beschreiben.

-----  
1)  $m_{\text{PS-Segment}}$  schließt PS und die PS-Segmente des Blockcopolymeren ein

## 5. Verhalten in Blockcopolymeren des PEO mit verschiedenen amorphen Blöcken

### 5.1. Unverträgliche Polymerblöcke

Kalorimetrische Untersuchungen von O'Malley /192, 191/ an PEO-PS-Blockcopolymeren ( $T_{g,PS} = 373$  K) zeigten verringerte Kristallisationstemperaturen gegenüber Homo-PEO, in Abhängigkeit von der Blockstruktur wurde zusätzlich eine zweite Kristallisation bei tieferen Temperaturen (um 250K) gefunden. Es wird eine Zuordnung von homogener (um 250K) und heterogener Keimbildung zu den Kristallisationspeaks vorgeschlagen. Für PEO-Blockmolmassen  $< 2000$  g/mol wird keine Kristallisation gefunden, bei Molmassen über 5000 g/mol konnte sie beobachtet werden. Die ebenfalls verringerte Schmelztemperatur wird auf geringere Kristallperfektion zurückgeführt.

Morphologische Untersuchungen von Lotz und Kovacs /193/ bzw. Gervais und Gallot /194, 195/ führten zu Strukturmodellen für PEO-PS-Schichtfolgen (siehe Abb. 17 auf Seite 38). Die Meßergebnisse von Gervais und Gallot dienen der Verifizierung der theoretischen Beschreibung der kristallin-amorphen Domänenmorphologie von Whitmore und Noolandi /126/ (siehe auch Abschnitt 4.2.).

Von Robitaille und Prud'homme /197/ wurde an P(EO-b-I-b-EO)-Triblockcopolymeren (14wt% PEO) ebenfalls Tieftemperaturkristallisation gefunden und das auf eine Dispergierung von PEO in der PI-Matrix zurückgeführt ( $T_{g,PI} = 203$  K (cis-PI), 205-220 K (trans-PI) /188/).

Galín und Mathis /198/ fanden in P(DMS-b-EO-b-DMS)-Triblockcopolymeren ebenfalls verringerte Kristallinität als im Homo-PEO. Die Schmelztemperatur war unabhängig von der PDMS-Blocklänge ( $T_{g,PDMS} = 150$  K /188/).

Auch die Untersuchungen an PEO-PB- /195b/ und PEO-Poly-tert.-Butylstyren-Blockcopolymeren /200/ durch Gervais und Gallot erbrachten nur lamellare (flüssig-kristalline) Strukturen bzw. verringerte Schmelztemperaturen.

Die Verknüpfung zweier PEO-Blöcke mit einem amorphen Block (PS-(PEO)<sub>2</sub> /196/ und Poly-tert.-butylstyren-(PEO)<sub>2</sub> /200/) führt ebenfalls zu einer lamellaren Struktur, jedoch zu geringeren Schmelztemperaturen gegenüber vergleichbaren Diblockcopolymeren. Die Schmelztemperatur und der Kristallisationsgrad sinken mit fallen-

dem PEO-Anteil.

Die Kristallisations- und Schmelzeigenschaften werden häufig mit der Domänenbildung erklärt. Die Glasatemperatur des amorphen Polymers spielt zumindest nicht die entscheidende Rolle. Mit der Blockverknüpfung sind jeweils eine Verringerung des Kristallisationsgrades und der Schmelztemperatur verbunden.

Mit SAXS-Untersuchungen wurden immer nur lamellare kristallin-amorphe Domänenstrukturen mit sowohl ein- als auch zweilagigen PEO-Schichten nachgewiesen (siehe Abb. 17 auf Seite 38).

## 5.2. Verträgliche Polymerblöcke

Von Ashman, Booth et al. /199/ stammen Untersuchungen an PEO-Blockcopolymeren mit oligomeren Propylenoxid (PO) ( $T_{g,PO}=198$  K /188/). An PEO-b-PO-Diblockcopolymeren mit einer PEO-Molmasse von 1750 g/mol wurden Gestrecktkettenkristalle gefunden, das PO ist zwischen zwei PEO-Kristallschichten eingebettet ("Sandwich"-Anordnung). Mit wachsender PO-Kettenlänge nimmt die Schmelztemperatur ab, aber der Kristallisationsgrad bleibt konstant ( $\alpha \approx 69\%$ ) /199a/.

In PEO-b-PO-b-PEO-Triblockcopolymeren hat der PO-Mittelblock kaum Einfluß auf die Bildung des PEO-Kristalls /199 b,c/. In PO-b-PEO-b-PO-Triblockcopolymeren hat die PO-Blocklänge jedoch starken Einfluß auf die Kristallbildung. Bei Blocklängen über 3 bis 4 PO-Monomereinheiten je Block erfolgt ein Übergang vom Gestreckt- zum Faltenkristall /199 d,e/. Im Falle verzweigter Multiblockcopolymeren  $PEO-(PO-PEO)_n$  wurde eine Abnahme der Kristallinität um 40% beobachtet /199f/.

Von Inui /83/ und Murakami /144/ wurden Untersuchungen mittels Inverser Gaschromatographie an PEO/PMMA-Blends und P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymeren vorgenommen. Jedoch war der PEO-Anteil sehr gering (unter 35wt%). Für ein Triblockcopolymer mit 73wt% PMMA kann ein thermischer Übergang um 337 K erahnt werden. Bei Triblockcopolymeren mit > 90wt% PMMA wurden zwei thermische Übergänge festgestellt. Der bei 355K wird dem Glaspunkt des PMMA und der bei 337K dem PEO-Schmelzübergang zugeordnet, obwohl diese Temperatur um 9K höher als die des Homo-PEOs liegt.

Es scheint aber auch möglich, daß sich in dem Triblockcopolymer mit einem PMMA-Anteil > 90wt% eine zweiphasige Struktur herausbildet, eine Mischphase mit hohem PEO-Anteil und eine mit einem

niedrigen PEO-Anteil. Somit wären auch zwei verschiedene Glastemperaturen möglich. Der weitere Zusatz von PEO könnte zu einer gleichmäßigeren Phasenausbildung führen. Daß eine Kristallisation des PEOs bei einem PMMA-Anteil von über 90wt% auftreten soll und bei einem PMMA-Anteil von 70wt% nicht, ist zumindest sehr unwahrscheinlich, berücksichtigt man das Mischverhalten im System PEO/PMMA.

## 6. Experimentelle Angaben

### 6.1. Synthese und Charakterisierung der verwendeten Substanzen /146, 147/

Für die Klärung des Kristallisations- und Phasenverhaltens von kristallin-amorphen (und zusätzlich hydrophil-hydrophoben) Blockcopolymeren standen zahlreiche, durch sequentielle anionische Polymerisation synthetisierte Polyethylenoxid-(PEO)-Polymethylmethacrylat-(PMMA)- (Garg /146/) und PEO-Poly-tert.-butylmethacrylat-(PTBMA)-Blockcopolymere (Reuter /147/) zur Verfügung.

Entgegen konventionellen Vorstellungen (Fetters /212/) wurde festgestellt, daß "lebende" Polyethylenoxidanionen die Polymerisation von Alkylmethacrylat auslösen und folglich Blockcopolymere auf diesem Weg gebildet werden. Angeregt von den Untersuchungen von Suzuki et al. /145/ stellten Garg /146/ und Reuter /147/ Blockcopolymere durch sequentielle anionische Polymerisation von Ethylenoxid und Methylmethacrylat bzw. tert.-Butylmethacrylat her.

Die Synthese der P(EO-b-MMA)-Diblockcopolymere erfolgte in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur. Als Initiator wurde Cumylkalium ( $\alpha, \alpha$ -Dimethylbenzylkalium) eingesetzt (Synthese nach Ziegler /152/). Die P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymere wurden mit dem bifunktionell wirkenden Initiator Naphthalenkalium ebenfalls bei Raumtemperatur erhalten (nach Kazanskij /154/, Initiatorsynthese nach /153/). Die Blockcopolymere wurden in Petroläther gefällt und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. SEC-Chromatogramme zeigten eine leichte Schulter im hochmolekularen Bereich im Falle der Triblockcopolymere, was auf einen Anteil von mehr als 20% kompliziert aufgebauter Blockcopolymere hinweist. Die verwendeten Proben sind in Anlage 5 und Anlage 6 charakterisiert. Die PEO-Molmassen von 50000 g/mol - insbesondere bei den Triblockcopolymeren -, die bei Garg /146/ und Kretzschmar /155/ angegeben wurden, wurden aus den Syntheseansätzen und Umsätzen berechnet. Aufgrund neuerer Analysen (NMR-Peakflächenanalyse, IR-Spektroskopie) und weiterer Erfahrungen bezüglich der PEO-Polymerisationskinetik (Reuter /147/) wurden die PEO-Molmassenangaben auf 20000 g/mol reduziert. Eine endgültige Klärung war bisher nicht möglich.

Bei der MMA-Polymerisation können zahlreiche Nebenreaktionen auftreten. Dabei erfolgt immer ein Angriff auf die Carbonylgruppe, wobei die Methoxygruppe abgespaltet wird. Zum einen entstehen aufgrund dieser Nebenreaktionen keine linearen, sondern verzweig-

te Blockcopolymeren. Andererseits kommt es durch Übertragungsreaktionen zu Blockcopolymeren mit PMMA-Blöcken, die kürzer als vorausgerechnet sind, und zur Bildung von Homo-PMMA.

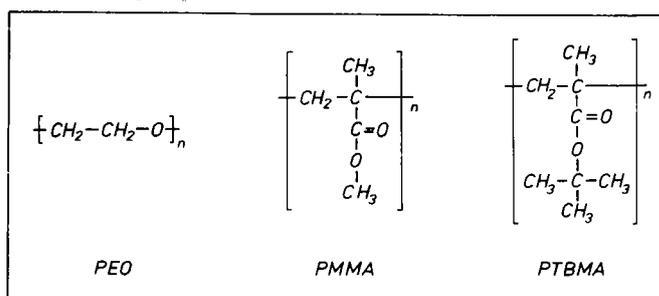


Abb. 20 Strukturformeln

Mit der Wahl von tert.-Butylmethacrylat sollten die möglichen Nebenreaktionen vermieden werden, da die tert.-Butylgruppe die Carbonylgruppe abschirmt. Dadurch wird die Synthese komplizierterer Blockstrukturen möglich.

Die Di- und Multiblockcopolymeren mit Ausnahme der Serie hah 179 bis hah 184 wurden mittels sequentieller anionischer Polymerisation von EO und TBMA unter Verwendung des Initiators Cumylkalium in THF synthetisiert. TBMA wurde durch Addition von Isobuten an Methacrylsäure erhalten (McCloskey et al. /149/). Die EO-Polymerisation erfolgte bei 313 K, die des TBMA bei 298 K. Die PEO-(313K) und PTBMA-Homopolymere (298K) wurden in der Regel unter Verwendung des Initiators Cumylkalium synthetisiert. Die Polymerisation des TBMA wurde nach 30 Minuten mit 2-Propanol abgebrochen. Die Bezeichnung der PEO-PTBMA-Blockcopolymeren gibt sowohl Aufschluß über die Blockstruktur als auch über die Polymerisationsreihenfolge (von links nach rechts), dabei steht a für einen PEO-Block und h für einen PTBMA-Block. Am Anfang des Blockcopolymeren befindet sich die Initiatorgruppe, das Kettenende ist im Falle eines PEO-Endblockes mit einer OH-Gruppe abgeschlossen.

Die PEO-Dianionen für die P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren der Serie hah 179 bis hah 184 wurden in THF bei 313 K mit dem dimeren  $\alpha$ -Methylstyrylkalium ( $\text{K}\alpha\alpha\text{K}$ ) (Synthese nach Lee et al. /150/) erhalten. Die Initiatorgruppe befindet sich somit in der Mitte des PEO-Blockes. Das zweiseitige Wachstum der Triblockcopolymeren mit dem Initiator  $\text{K}\alpha\alpha\text{K}$  wirkt sich komplizierend auf den Polymerisationsverlauf aus. Im Falle der Probe hah 181 traten bereits Vernetzungen auf.

Die PEO-PTBMA-Blockcopolymeren wurden durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert und anschließend über Diphosphorpentoxid getrocknet. Die Blockcopolymeren wurden mit Wasser extrahiert und

sind frei von Homo-PEO.

Die Synthese der dreiarmligen sternförmigen Blockcopolymere wurde in THF bei 298 K durch Kopplungsreaktion lebender Diblockcopolymere mit Trichlorphenylsilan ausgeführt. Kalium-2-methoxyethoxid diente als Initiator. Der Initiator löst sich in THF nicht vollständig. Vielmehr bildet sich ein Gleichgewicht aus assoziierter und entassoziierter Form aus. Bei den Proben ha 213 und ha 214 wurden 33wt% bzw. 51wt% des PEO-Anteils extrahiert. Die Kopplungsprodukte enthalten einen unbekanntem Anteil an Homo-PEO und einen unbekanntem Anteil der Precursoren bzw. verschiedener sternförmiger Blockcopolymere.

Die SEC-(Size Exclusion Chromatography)-Untersuchungen wurden in THF bei 298 K ausgeführt, die Eichung erfolgte mit PS-Standards. Die IR-Analyse der Carbonylbande ( $\nu(\text{C=O})$  bei  $1717\text{ cm}^{-1}$ ) diente der Bestimmung des TBMA-Anteils in der Probe (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ; M80 Carl Zeiss Jena).

Die Molmassenangaben, der verwendete Initiator und weitere Angaben zur Charakterisierung sind in Anlage 1 enthalten.

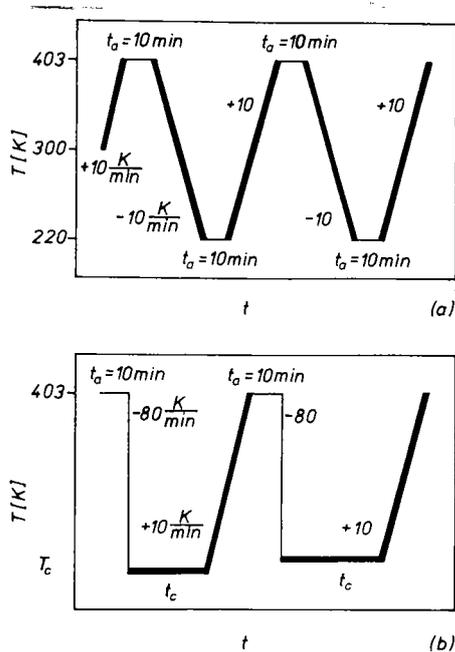
Für die Herstellung der Blends wurden die Einzelkomponenten 24 Stunden in THF aufgelöst (ca. 1 vol% Polymer). Nach dem Mischen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Die Lösungs- und Ausfällbedingungen wurden innerhalb einer Serie konstant gehalten, um einen geringen Einfluß auf die DSC-Kurvenverläufe zu haben.

## 6.2. Eingesetzte Meßverfahren

### 6.2.1. Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) /157, 158/

Die thermische Analyse wurde an einem DSC-2c (Perkin Elmer Corp.) ausgeführt. Als Kühlmittel wurde eine Ethanol-Trockeneis-Mischung eingesetzt, so daß eine untere Einsatztemperatur von 220 K erreicht werden konnte. Als Inertgas wurde  $\text{N}_2$  eingesetzt. Die Eichung erfolgte anhand der Schmelztemperaturen des Indiums (429,78 K) und des Bleis (600,65 K). Die eingesetzten Probenmassen lagen im Bereich 5 bis 15 mg.

Für alle Proben wurde das in Abb. 21a gezeigte dynamische Meßprogramm eingesetzt. Die untere Temperaturgrenze ergibt sich aus der Lage der PEO-Glastemperatur (um 230 K), da unterhalb der Glastemperatur des (reinen) Homo-PEOs eine Kristallisation nicht stattfinden kann. Die obere Temperaturgrenze bei 403 K wird durch zwei



gegenseitige Prozesse bestimmt. Je höher die Tempertemperatur in der PEO-Schmelze und je länger die Tempertzeit sind, um so besser gelingt es, eine homogene (ideale) Schmelze zu erreichen und die thermische Vorgeschichte zu unterdrücken. Die thermische Zersetzung über 400 K sowohl des PMMA als auch des PTBMA (siehe auch Abschnitt 7.3) limitiert aber die einsetzbare Tempertemperatur in der Schmelze.

Abb. 21 Meßprogramme

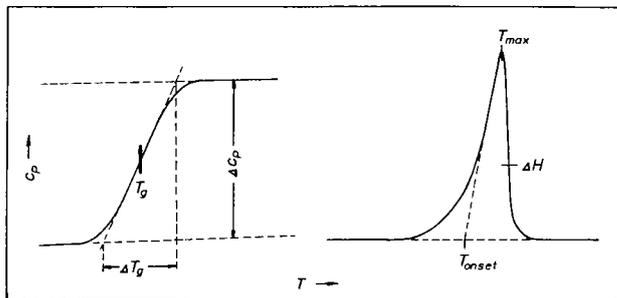


Abb. 22 Definition der Meßgrößen

Aus Abb. 22 geht die Definition der in der Tabellen angegebenen Parameter für den Glasübergang bzw. die Kristallisations- und Schmelzübergänge hervor. Wenn nicht anders angegeben, werden in Tabellen nur die Temperaturwerte für die Peakextrema bzw. die Schmelzenthalpien bezogen auf die Gesamtmasse aufgeführt. Der Kristallisationsgrad  $\alpha$  wurde gemäß

$$\alpha = \frac{\Delta H_m(\text{PEO})}{\Delta H_m^\infty} \quad (6.1)$$

auf den in der Probe enthaltenen PEO-Anteil bezogen,  $\Delta H_m^\infty$  beträgt 205 J/g bzw. 188 J/g für protoniertes bzw. deuteriertes PEO (Mandelkern et al. /173/). Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen, wurde die ursprüngliche Angabe des Wärmeflusses

$$\dot{Q} = m c_p \dot{T} \quad (6.2)$$

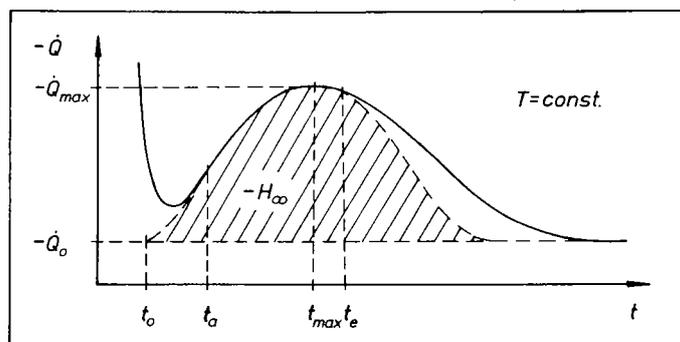
in Wärmekapazitätsänderungen  $\Delta c_p$  umgerechnet, das Thermogramm ist so weitgehend unabhängig von den Versuchsbedingungen (Probenmas-

se, Temperaturänderungsgeschwindigkeit), obwohl die Kristallisationstemperatur von der Kühlgeschwindigkeit (Größenordnung K) abhängt.

Der Meßfehler für die Schmelz- und Kristallisationstemperaturangaben beträgt ca. 0,3 K, der für die Glastemperaturen ca. 3 K.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur und zur Analyse der Kristallisationskinetik wurde das Meßprogramm gemäß Abb. 21b angewandt. Die Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_m^0$  wurde mit der Methode nach Hoffman und Weeks /8/ ausgeführt (siehe hierzu Abb. 49 auf Seite 81). Der mit der Extrapolation der  $T_c - T_m$ -Geraden auf die Gerade  $T_c = T_m$  verbundene Fehler beträgt mehrere K und ist deshalb in den Tabellen mit angegeben. Aufgrund der Tatsache, daß die Kristallisations- und Schmelzenthalpien im Rahmen des Meßfehlers übereinstimmen, können Dickenwachstum und Erhöhung der Lamellenperfektion während des anschließenden Aufheizvorgangs ausgeschlossen werden (siehe hierzu auch Abschnitt 3.4.1.), d.h.,  $T_m^0$  ist weitgehend unabhängig vom Aufheizzyklus.

Die Kristallisationskinetik wurde mit Hilfe der Avrami-Gleichung /21, 22/ ausgewertet. Der Wärmefluß  $\dot{Q}$  entspricht dabei der ersten



Ableitung des Kristallisationsumsatzes  $\alpha_A$  nach der Zeit, so daß sich  $\alpha_A$  zu

$$\alpha_A = \frac{\int_0^t \dot{Q}(t) dt}{\int_0^\infty \dot{Q}(t) dt} \quad (6.3)$$

Abb. 23 Typische isotherme DSC-Kristallisationskurve

ergibt. Wie aus Abb. 23 ersichtlich, ist jedoch

der Kurveneinlauf durch den vorangegangenen Abschreckprozeß stark verfälscht, was die Berechnung der Enthalpieproduktion unmöglich macht. Dieses Kurvenstück wurde durch ein Polynom 2. Grades derart ersetzt, daß für  $t=0$  der Wert  $\dot{Q}$  gewählt wurde, der nach abgeschlossener Kristallisation erreicht wird, und daß sich dieses Kurvenstück stetig an die restliche Meßkurve anpaßt. Die Avramikonstanten  $n$  und  $k_1$  wurden durch lineare Regression der zweifach logarithmierten Avrami-Gleichung 2.22 gewonnen.

$$\ln(-\ln(1-\alpha_A)) = n \ln k_1 + n \ln t \quad (6.4)$$

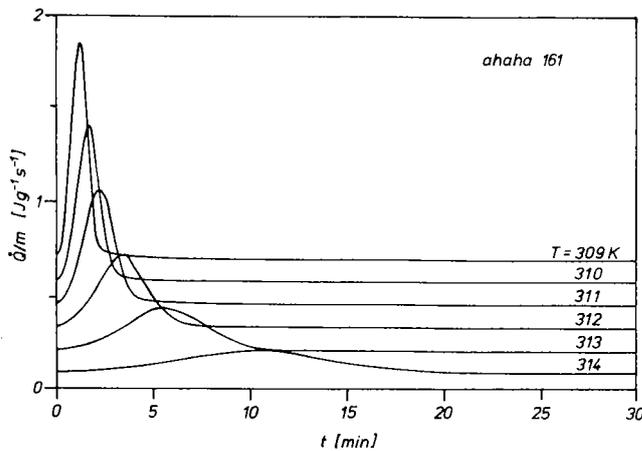


Abb. 24 Korrigierte isotherme Kurvenverläufe am Beispiel der Probe ahaha 161

Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  ( $\alpha_A = 0,5$ ) und die mit dem Avrami-Prozeß erzielbare Wärme lassen sich mit den folgenden Gleichungen ermitteln:

$$t_{1/2} = \frac{(\ln 2)^{1/n}}{k_1} \quad (6.5)$$

$$\Delta H_\infty = \frac{(\dot{Q}_{\max} - \dot{Q}_0)(t_{\max} - t_0)}{(n-1) \exp((1-n)/n)} \quad (6.6)$$

$\Delta H_\infty$  nahm bei allen Proben Werte an, die größer als 90% der gesamten Kristallisationsenthalpie  $\Delta H_c$  waren, d.h., 90% der Enthalpieproduktion sind Ergebnis der mit der Avrami-Gleichung beschreibbaren Kristallisation. Anlage 12 enthält eine Abbildung, wo eine Meßkurve mit der ausgeglichenen Meßkurve gegenüber gestellt ist.

Die Kristallamellendicken wurden aus dem Temperaturmaximum des Schmelzpeaks nach der Thomsonformel 2.27b berechnet.

Speziell für die Nutzung am DSC 2c wurde für die kristallisationskinetische Auswertung nach Avrami das Programmpaket AVRAM geschaffen.

### 6.2.2. Röntgenstreuuntersuchungen

Die Röntgenklein- (SAXS) und Röntgenweitwinkeluntersuchungen (WAXS) wurden (in der Regel) bei Raumtemperatur ausgeführt.

Für SAXS wurde eine Kratky-Schlitzblendenkamera /159/ eingesetzt (Eingangsspalt 60  $\mu\text{m}$ , Zählrohrspalt 150  $\mu\text{m}$ ). Die zu streuende Primärstrahlung ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 0,15418$  nm) wurde durch Totalreflexion an einer Glasplatte monochromatisiert. Als Detektor wurde ein

NaJ-Szintillationszähler ( $\eta = 98\%$ ) eingesetzt.

Der Streuvektor ist zu  $h = 4\pi/\lambda \sin\theta$  bei einem Streuwinkel  $2\theta$  definiert. Es wurde das Intervall  $h = (0.06...2)\text{nm}^{-1}$  mit einer Schrittweite  $\Delta h = 0,02\text{nm}^{-1}$  untersucht.

Die Streukurven wurden mittels kubischer Spline-Approximation schwach geglättet und bezüglich dem Längsprofil entschmiert. Die Langperioden wurden aus dem Maximum des Produktes aus Streuintensität und Quadrat des Streuvektors (Lorentztransformation, führt auf den entsprechenden Streuvektor) bzw. nach der Bragg-Gleichung für die Streuung an parallelen Netzebenen (Abstand  $d$ )

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (6.7)$$

bzw.

$$L = d = 2\pi n/h \quad (6.8)$$

berechnet.

Die vermessenen Proben waren pulverförmig, es wurden ca. 50 mg Probensubstanz vermessen, die vorher im DSC gemäß Abb. 21a (ohne Aufschmelzen) thermisch vorbehandelt wurden, um die Vergleichbarkeit mit DSC-Experimenten zu gewährleisten.

Die Probe h 136 (PTBMA,  $M_n = 10000 \text{ g/mol}$ ) wurde in Terpentinöl eingebettet, um die Streuung an den Pulverteilchen zu eliminieren.

WAXS-Untersuchungen wurden an feststehenden Präparaten bei streifendem Einfall durchgeführt (Einfallswinkel  $2^\circ$  gegen die Oberfläche). Es wurden eine Röntgenröhre mit Kupferanode und eine 0,1-mm-Eingangsblende verwendet, die Brennfleckgröße betrug 0,4 mm. Ein LiF-(fcc)-Kristall (200) wurde zur Auswahl der  $\text{CuK}\alpha$ -Linie nachgeschaltet.

Die PEO-haltigen Präparate wurden zwischen zwei Glasplatten aufgeschmolzen und auskristallisiert, und danach wurde die Deckplatte entfernt. Für das PMMA bzw. PTBMA wurde eine dünne Schicht Silikonfett auf die Glasplatte aufgetragen, an der das PMMA- bzw. PTBMA-Pulver haftete.

Die Indizierung der PEO-Reflexe (monoklines Gitter, siehe Abschnitt 7.1.) wurde nach der Gleichung

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right] \quad (6.9)$$

vorgenommen /160/.  $\beta$  ist der Winkel zwischen den Gittervektoren  $a$  und  $c$ .

### 6.2.3. Weitere Meßverfahren

Lichtmikroskopische Untersuchungen wurden am Polarisationsmikroskop NU 2 (Carl Zeiss Jena) vorgenommen. Die Vergrößerung betrug 100. Hierzu wurden die Substanzen zwischen Objektträger und Deckglas aufgeschmolzen und anschließend auskristallisiert.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) wurden am BS 500 (Tesla) bei 90 kV ausgeführt. Die Vergrößerung betrug 4000–32000. Die untersuchten Proben wurden im DSC gemäß Abb. 21a thermisch vorbehandelt. Nach nochmaliger Trocknung über Diphosphorpentoxid wurden die Proben 6 Stunden in der Dampfphase des 85wt% Hydrazinhydrats und danach eine halbe Stunde mit Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ) kontrastiert (kontrastierte Substanz: PTBMA /147/). Die Proben wurden in Epoxidharz eingebettet und bei Raumtemperatur am Ultramikrotom OMU 2 (Fa. Reichert) geschnitten (Schichtdicke 50...80 nm).

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden am TGS 4 (Perkin Elmer Corp.) unter  $\text{N}_2$ -Inertgas durchgeführt. Die Einwagen betragen 5–10 mg, die Heizgeschwindigkeit 10 K/min. Gemessen wurde im Temperaturbereich von 300 K bis 720 K.

Die Dichtebestimmung erfolgte nach der Auftriebsmethode in Hexan (Dichte  $0,6603 \text{ g/cm}^3 / (1 + 1,35 \cdot 10^{-3} (T - 18^\circ \text{C}))$  /208/). Die Proben wurden dazu in der (PEO)-Schmelze ( $T = 363 \text{ K}$ ) verpreßt.

## 7. Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Homopolymere und Homopolymerblends

### 7.1. Polyethylenoxid /164, 165-182/

Polyethylenoxid ist ein teilkristallines Polymer, aus der Schmelze kristallisiert es zu ca. 80wt%. In der Regel wird ein Kristall mit der monoklinen Elementarzelle mit vier 7/2-Helizes gebildet (Tadokoro, Takahashi et al. /165/). Die Gitterparameter sind

$$a = 0,805 \text{ nm}$$

$$c = 1,948 \text{ nm}$$

$$b = 1,304 \text{ nm}$$

$$\beta = 125,4^\circ$$

Nahezu übereinstimmende Parameter gaben auch Price und Kilb /166/ bzw. Arlie et al. /167/ an, letzterer jedoch keinen Vorschlag für den Gittertyp. Als günstigste Raumgruppe gilt  $P2_1/a$  (Takahashi et al. /169a/), siehe auch Abb. 25.

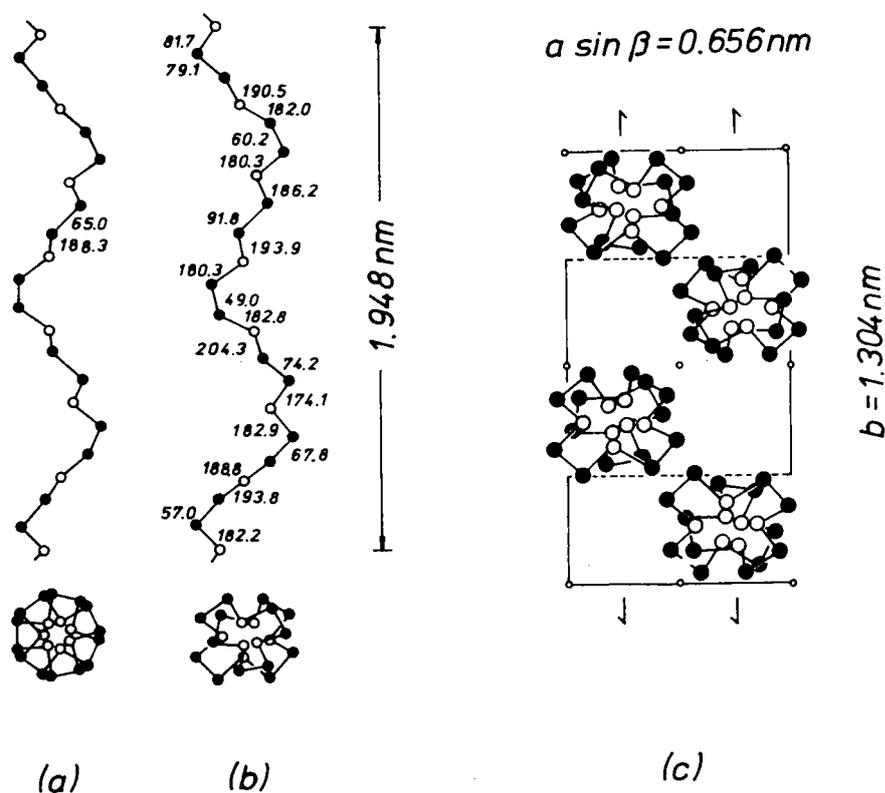


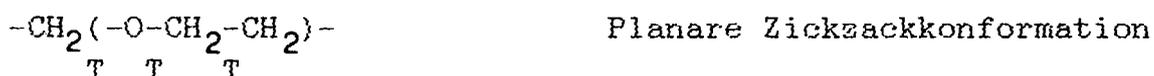
Abb. 25 PEO-Kristallgitter. (a) Molekulares Modell für PEO mit Helixsymmetrie  $D_7$ , (b) reale molekulare Struktur des PEO (Zahlenangaben: interne Rotationswinkel), (c) PEO-Kristallstruktur /165c/

Obwohl PEO tatsächlich als 7/2-Helix vorliegt (Abb. 25b), gibt es doch starke Abweichungen von der D<sub>7</sub>-Helixsymmetrie (Abb. 25a). Da PEO keine Seitengruppen besitzt, kommt es aufgrund der Flexibilität der Molekülkette und intermolekularer Kräfte zu diesen großen Abweichungen.

Es sind aber auch andere Kristallkonformationen möglich. Für Homo-PEO werden planare Zickzack- und Mäanderformen gefunden /168-170/. Hüttenrauch /170/ findet bis zu M<sub>n</sub> = 400 g/mol Zickzack- und bis zu 600 g/mol Mäanderformen. Takahashi et al. /169b/ finden an (mechanisch) gestrecktem PEO ebenfalls die planare Zickzackmodifikation, es handelt sich hierbei um eine triklone Elementarzelle (Raumgruppe P $\bar{1}$  /169b/) mit den Gitterparametern

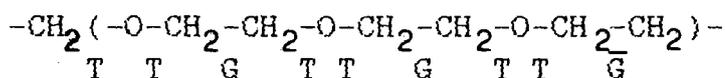
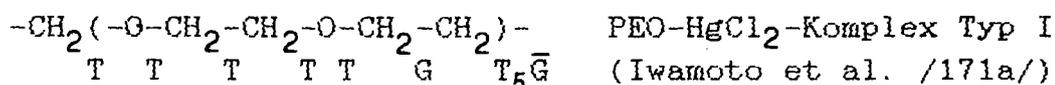
$$\begin{array}{ll} a = 0,471 \text{ nm} & \alpha = 62,8^\circ \\ b = 0,444 \text{ nm} & \beta = 93,2^\circ \\ c = 0,712 \text{ nm} & \gamma = 111,4^\circ \end{array}$$

Damit sind die nachfolgenden PEO-Kettenkonformationen verbunden:



Die TTG-Konformation ist dabei die energetisch günstigere.

In PEO-HgCl<sub>2</sub>- und PEO-NaJ-Komplexen wurden weitere Kristalltypen bzw. Konformationen nachgewiesen.



$$\begin{array}{ll} a = 1,815 \text{ nm} & \text{PEO-NaJ-Komplex} \\ b = 0,841 \text{ nm} & \text{2/1-Helix} \\ c = 0,798 \text{ nm} & \text{(Chatani et al. /171c/)} \\ \delta = 122,3^\circ & \end{array}$$

Abb. 26 zeigt WAXS-Streukurven an PEO, die Indizierung wurde mit den Gitterparametern nach Takahashi et al. /165c/ gemäß Gleichung 6.9 vorgenommen (siehe auch Tab. 2). Die Lage der Reflexe für deuteriertes PEO stimmt weitgehend mit denen des protonierten PEO überein. Leider reicht die Intensität der (00n)-Reflexe kaum aus, um aus der Linienformanalyse eine Lamellendickenverteilung zu berechnen, diese muß aus den (DSC)-Schmelzpeaks berechnet werden.

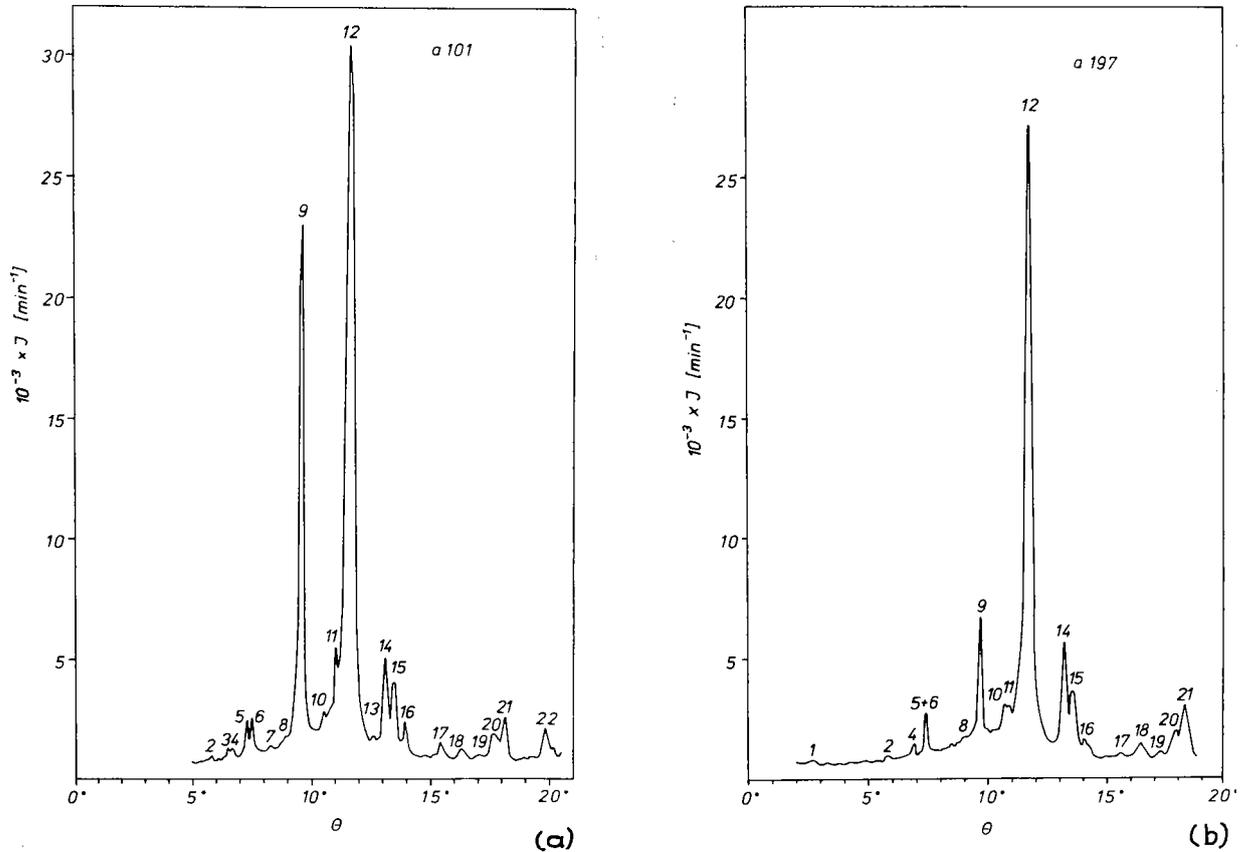


Abb. 26 WAXS-Streukurven für (a) protoniertes PEO ( $a = 101$ ,  $M_n = 54000$  g/mol) und (b) deuteriertes PEO ( $a = 197$ ,  $M_n = 9600$  g/mol). Reflexe sind in Tab. 2 kurz und in Anlage 7 komplett aufgelistet (experimentelle und berechnete Werte)

Tab. 2 PEO-Reflexe aus Abb. 26

| Nr | Reflex          | Nr | Reflex | Nr | Reflex          | Nr | Reflex          | Nr | Reflex          |
|----|-----------------|----|--------|----|-----------------|----|-----------------|----|-----------------|
| 1  | (001)           | 5  | (021)  | 11 | (102)           | 14 | (22 $\bar{2}$ ) | 17 | (220)           |
| 2  | (002)           | 6  | (110)  |    | (121)           | 15 | (200)           |    | (201)           |
| 3  | (012)           | 7  | (003)  | 12 | (112)           |    | (040)           | 18 | (10 $\bar{4}$ ) |
|    | (11 $\bar{1}$ ) | 8  | (022)  |    | (032)           | 16 | (22 $\bar{1}$ ) | 19 | (230)           |
| 4  | (100)           | 9  | (120)  | 13 | (21 $\bar{1}$ ) |    | (113)           | 20 | (202)           |
|    | (020)           | 10 | (031)  | 14 | (024)           |    | (005)           | 21 | (212)           |
|    |                 |    |        |    |                 |    |                 | 22 | (203)           |

Reflex 12 besteht aus drei Reflexen, die auch mehrfach "belegt" sind (siehe Anlage 7).

Die Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_m^\infty$  beträgt 342,7 K (Vidotto et al. /172/;  $T_m^\infty = (343.2 \pm 0,5)$  Romankievich et al. /179/). Die Schmelzenthalpie beträgt  $\Delta H_m^\infty = 205 \text{ J/g}$  ( $\hat{=} 260 \text{ J/cm}^3$ ) (Mandelkern et al. /173/) bzw.  $\Delta H_m^\infty = 188 \text{ J/g}$  für deuteriertes PEO.

Read /180/ und Faucher et al. bestimmten die Glastemperatur des PEO mit mechanischen Relaxationsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Molmasse. Die ungewöhnliche Abhängigkeit (Glasatemperaturmaximum  $T_{g,max} \approx 240 \text{ K}$  bei  $M_n \approx 10000 \text{ g/mol}$ ) ist auf Strukturierung und der damit verbundenen  $T_g$ -Erhöhung zurückzuführen. Von Suzuki und Wunderlich /175/ wird der Glaspunkt  $T_g = 206 \text{ K}$  ( $\Delta c_p = 35,2 \text{ J/(K mol)} \hat{=} 0,799 \text{ J/(K g)}$ ) für amorphes PEO angegeben. Enns und Simha /182/ geben ein Relaxationsdiagramm an (Abb. 27).

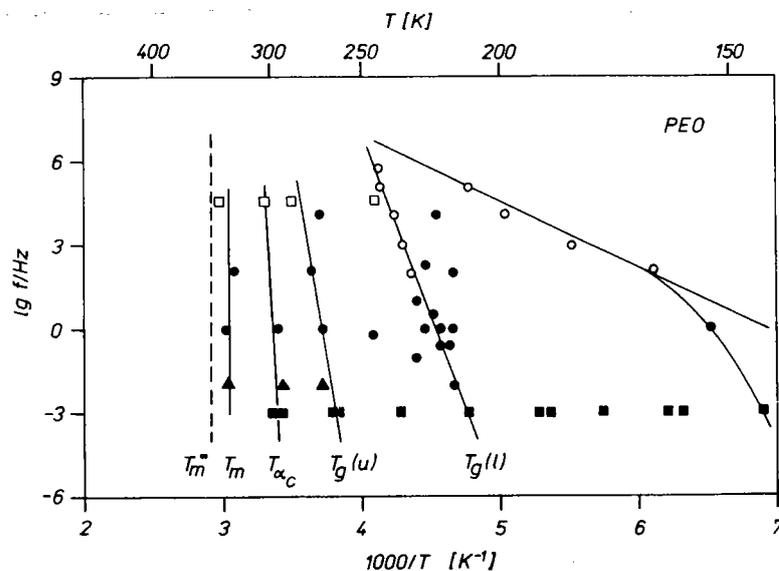


Abb. 27 PEO-Relaxationsdiagramm. (O) dielektrische, (●) dynamisch-mechanische, (■) dilatometrische Messungen, (▲) thermisch stimulierte Depolarisation /182/; (□) NMR:  $T_m$ ,  $T_g(u)$ :  $M_n = 6000 \text{ g/mol}$ ,  $T_g(l)$ :  $M_n \geq 30000 \text{ g/mol}$  (Wobst /206/)

$T_m^\infty$  kennzeichnet die Gleichgewichtsschmelztemperatur,  $T_m$  die Schmelztemperatur,  $T_{\alpha,c}$  die  $\alpha$ -Relaxation des kristallinen PEO,  $T_g(l)$  die Glasatemperatur des amorphen PEO und  $T_g(u)$  den Glasübergang der amorphen Zwischenschicht im PEO-Kristall. Insbesondere mit dilatometrischen Untersuchungen wurden weitere Nebenübergänge gefunden, die aber nicht zugewiesen werden können.

## 7.2. Poly-tert.-butylmethacrylat (PTBMA) und Polymethylmethacrylat (PMMA)

WAXS-Untersuchungen an PTBMA und PMMA im Vergleich mit Polyvinylazetat (PVAc, amorph) und PVC (Kristallisationsgrad  $\alpha \approx 5\%$ ) sind aus Abb. 28b ersichtlich. Aus der Abb. 28b kann geschlossen werden, daß sowohl PMMA und PTBMA weitgehend amorph sind.

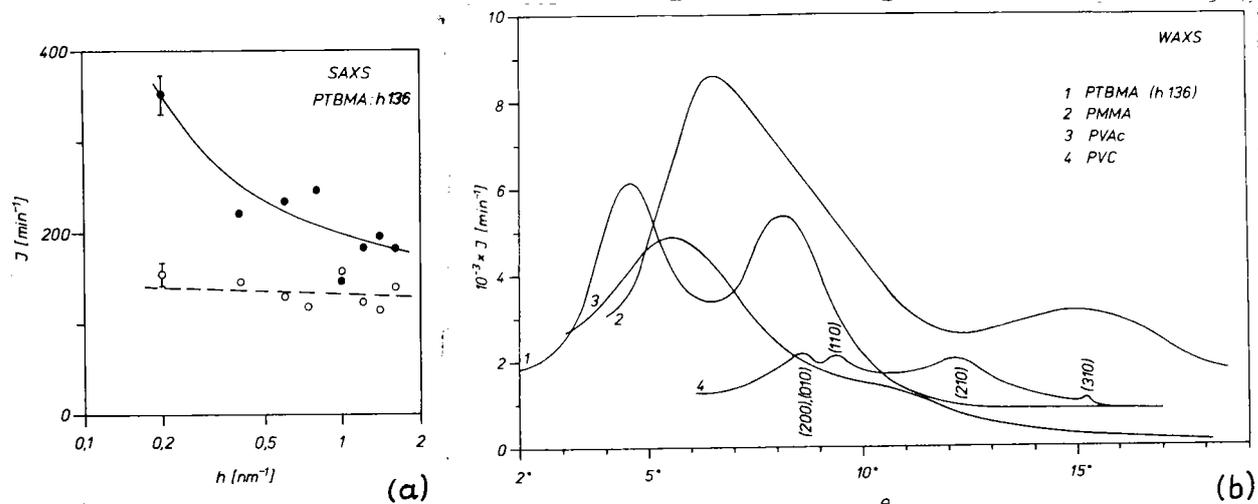


Abb. 28 (a) SAXS-Untersuchung an PTBMA (—, Leerstreuung abgezogen) im Vergleich zur Leerstreuung (----); (b) WAXS-Untersuchungen an PTBMA, PMMA, PVAc und PVC

Mit SAXS (Abb. 28a) konnte gezeigt werden, daß im Kleinwinkelbereich keine (merkliche) Streuung bzw. keine auf eine Kristallbildung zurückführbare Langperiode nachweisbar ist. Die Strukturierung der WAXS-Streukurve läßt sich möglicherweise auf Kettensymmetrien zurückführen (Schulze /202/). Die Intensität für PVC ist aufgrund einer hohen Absorption vergleichsweise gering.

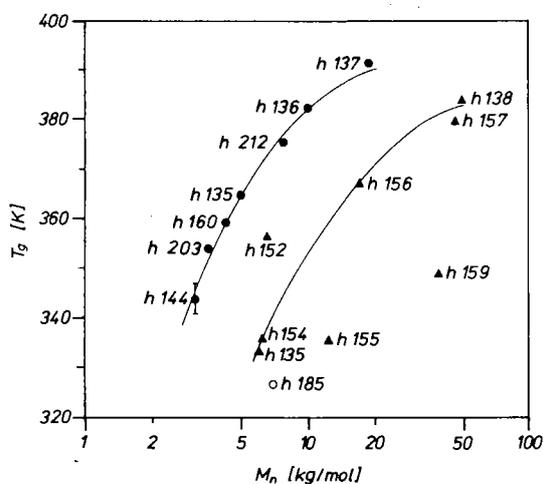


Abb. 29 Glastemperatur des PTBMA (Molmasse und Taktizität)

Abb. 29 zeigt deutlich die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Molmasse des PTBMA. Wie weiterhin aus der Abbildung und aus Tab. 3 (nächste Seite) ersichtlich, ist ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Taktizität des PTBMA nachweisbar.  $\circ$  kennzeichnet das isotaktische PTBMA h 185 ( $M_n$ : 6900 g/mol).  $\bullet$  kennzeichnet die höchste erreichbare Glastemperatur bei gegebener Molmasse, sie ist in etwa mit den Triadenanteilen  $X(ii) \approx 0,1$ ,  $X(is) \approx 0,4$  und  $X(ss) \approx 0,5$  verbunden. Alle anderen Proben ( $\blacktriangle$ )

weisen einen höheren X(is)- und einen geringeren X(ss)-Triadenanteil auf. Die Linie (—▲—▲—▲) verbindet Proben mit den Anteilen  $X(ii) \approx 0,1$ ,  $X(is) \approx 0,5$  und  $X(ss) \approx 0,4$ .

Tab. 3 Glastemperatur in Abhängigkeit von Molmasse und Taktizität

| Probe  | $\frac{M_n}{g/mol}$ | $\frac{T_g}{K}$ | X(ss) | X(is) | X(ii) | X(i)  | X(s)     |
|--------|---------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| h 144  | 3100                | 344             | 0,496 | 0,398 | 0,106 | 0,305 | 0,695 1) |
| h 203  | 3600                | 355             |       |       |       |       |          |
| ha 211 | 3700                | 354             | 0,496 | 0,382 | 0,122 | 0,313 | 0,687 1) |
| h 160  | 4300                | 359             |       |       |       |       |          |
| h 135  | 5000                | 365             |       |       |       |       |          |
| h 153  | 6050                | 333             |       |       |       |       |          |
| h 154  | 6250                | 336             | 0,430 | 0,472 | 0,098 | 0,334 | 0,666 1) |
| h 152  | 6650                | 356             | 0,373 | 0,477 | 0,150 | 0,388 | 0,611    |
| h 212  | 7800                | 375             |       |       |       |       |          |
| h 136  | 10000               | 382             | 0,494 | 0,356 | 0,150 | 0,328 | 0,672 1) |
| h 155  | 12400               | 335             | 0,36  | 0,51  | 0,13  | 0,38  | 0,61 1)  |
| h 156  | 17150               | 367             |       |       |       |       |          |
| h 137  | 18900               | 391             | 0,487 | 0,418 | 0,095 | 0,304 | 0,696 1) |
| h 159  | 39200               | 349             |       |       |       |       |          |
| h 157  | 46500               | 380             |       |       |       |       |          |
| h 138  | 50000               | 384             | 0,402 | 0,458 | 0,140 | 0,369 | 0,631    |
| h 185  | 6900                | 327             | -     | -     | 0,980 | 0,980 | -        |

1) gemessen an ha-Diblockcopolymeren

2)  $^{13}C$ -NMR (22,635 MHz) durch partielle Pentadenzerlegung der Carbonylkohlenstoffresonanzen (174...178 ppm) (Reuter /174/). (HX-90R (Fa. Bruker), Lösungsmittel  $CDCl_3$ , Referenz: HDMS, T: 323 K, Pulsbreite 4,7  $\mu s$ ; FT 6800...91000 scans)

Die zum Teil hohe Molmassenverteilung des PTBMA ( $M_w/M_n \approx 1,2 - 2,4$ ) kann aber auch bezüglich der  $T_g$ - $M_n$ -Abhängigkeit zu ungenauen Glastemperaturen führen.

Die mit dem Glasübergang verbundene Änderung der spezifischen Wärmekapazität beträgt etwa  $\Delta c_p \approx 0,3 J/g/K$ .

Zur Untersuchung der PTBMA-Beweglichkeit wurden ebenfalls  $T_g$ -Bestimmungen mittels dielektrischer ( $f=1$  kHz) und NMR- $T_{1\rho}$ -Untersuchungen ( $f=42,5$  kHz) vorgenommen ( $T_1$  aufgrund des thermischen

Abbaus nicht möglich). Folgende Werte wurden erhalten:

|                       |                                       |                           |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| h 159 (39.200 g/mol): | $\alpha$ ( $T_{1g}$ ) $\approx$ 410 K | ( $f=42,5$ kHz)           |
|                       | $T_g$ (DSC) = 349 K                   | ( $f \approx 10^{-3}$ Hz) |
| h 203 ( 3.600 g/mol): | $T_g$ (DK) = 398 K                    | ( $f=1$ kHz)              |
|                       | $T_g$ (DSC) = 355 K                   | ( $f \approx 10^{-3}$ Hz) |

Abb. 30 zeigt den Verlauf des dielektrischen Verlustwinkels  $\tan \delta$  für die Probe h 203. Die Maxima liegen bei

|                       |       |           |
|-----------------------|-------|-----------|
| $\alpha$ -Relaxation: | 398 K | ( $T_g$ ) |
| $\beta$ -Relaxation:  | 291 K |           |
| $\delta$ -Relaxation: | 210 K |           |

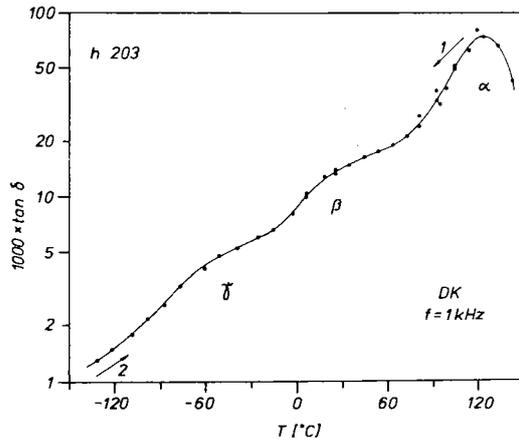


Abb. 30 Dielektrischer Verlustwinkel  $\tan \delta$  für die Probe h 203. Erst Kühl- dann Heizlauf. Beide Kurvenverläufe nahezu identisch

Die  $\beta$ -Relaxation kann auf die Beweglichkeit der Alkylseitengruppe, die  $\delta$ -Relaxation auf die der Carbonylgruppe (C=O) zurückgeführt werden /183, 203/. Eine Relaxation durch die  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe (um 160 K) ist nicht beobachtbar.

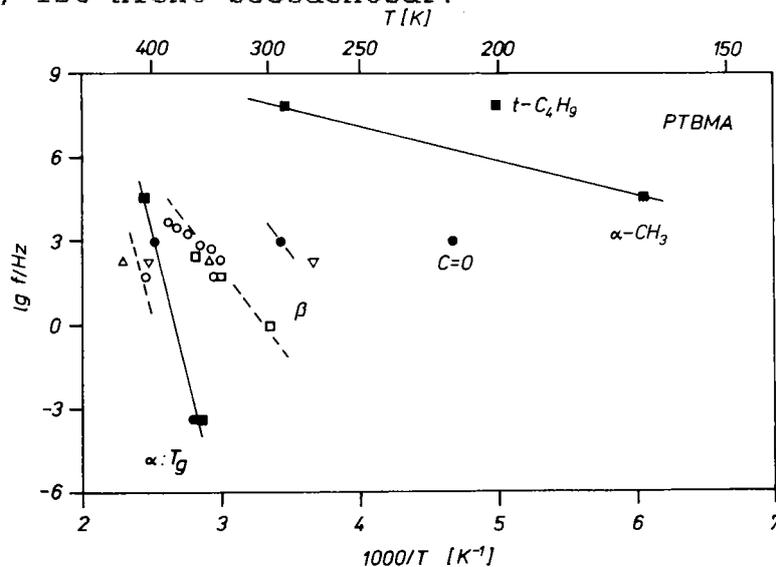


Abb. 31 PTBMA-Relaxationsdiagramm. Offene Symbole: Meßwerte aus der Literatur. (O) dielektrische und (□) dynamisch-mechanische Untersuchungen (Heijboer /183c/), dielektrische Messungen von Mikhailov /183b/ an isotaktischen (▽) und ataktischen (△) PTBMA. (■) h 159, (●) h 203

Abb. 31 zeigt das Relaxationsdiagramm für PTBMA. Neben den Relaxationen der Proben h 159 und h 203 wurden Werte aus der Literatur /183/ mit angegeben. Neben den DSC- und DK-Ergebnissen sind folgende NMR-Meßergebnisse mit angegeben /205/.

$T_1$  (88 MHz):  $T = 289$  K (Relaxation der  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe)  
 $T = 200$  K (Relaxation der tert.-Butylgruppe)  
 $T_{1g}$  (42,5 kHz):  $T = 410$  K ( $\alpha$ -Relaxation, Glasübergang)  
 $T = 165$  K (Relaxation der  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe)

Die Relaxationszeitverläufe sind in Anlage 12 enthalten.

Die Relaxationsfrequenz für die DSC-Messungen wurde nach

$$\omega = \frac{a\dot{T}}{\Delta T_f} \quad (7.1)$$

berechnet (Donth /201/), dabei stellen  $\dot{T}$  die Heizgeschwindigkeit,  $a$  eine Konstante ( $\lg a = -0,7 \pm 0,5$  /201/) dar,  $\Delta T_f \approx 1/2 \Delta T_g$  bzw.  $\Delta T_f \approx 10$  K. Somit ergibt sich  $f = 0,5 \cdot 10^{-3}$  Hz.

Die Lage des  $\alpha$ -, und im noch stärkeren Maße, die Lage des  $\beta$ -Relaxationsgebietes wird durch die Taktizität und Molmasse bestimmt. Dabei ist der Einfluß der Taktizität weitaus stärker als der der Molmasse /183a/.

Aus den angegebenen Werten für den Glasübergang kann die Aussage gewonnen werden, daß während der Temperung bei 403 K (sowohl das PEO als auch) das PTBMA eine hohe Beweglichkeit aufweisen.

### 7.3. Thermische Stabilität

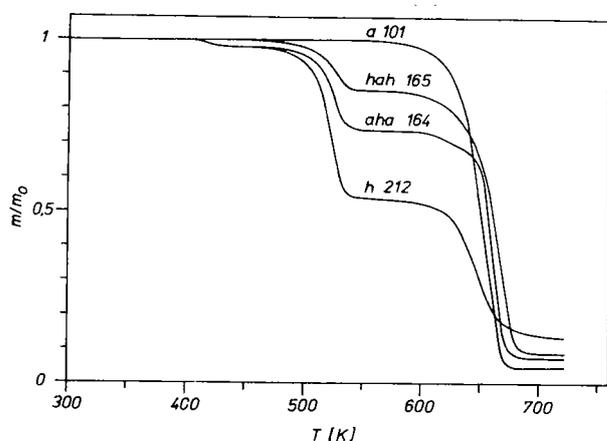


Abb. 32 Thermogravimetrische Untersuchungen an PEO, PTBMA und zwei Diblockcopolymeren

Zur Festlegung der oberen Temperaturgrenze für thermische Untersuchungen sind Informationen über die thermische Stabilität der eingesetzten Substanzen nötig. Während PEO thermisch stabil ist (Zersetzung um 635 K (siehe Abb. 32)), kommt es sowohl beim PMMA (Grassie et al. /185/ für radikalisch und Chiantore et al. /186/ für anionisch polymerisiertes PMMA) als auch beim PTBMA

bei tieferen Temperaturen zu Depolymerisations- und Zersetzungserscheinungen.

Grant und Grassie /184/ unterteilen die Zersetzung des PTBMA in drei separate Reaktionen: in der Anfangsphase kommt es zur Depolymerisation (es entstehen ca. 2...5wt% Monomere). In der zweiten Etappe wird Isobuten freigesetzt, als Ergebnis entsteht Polymethacrylsäure. Durch Abspaltung von Wasser entsteht zum Schluß Polymethacrylsäureanhydrid.

Aus Abb. 32 erkennt man deutlich, daß die Depolymerisation um ca. 400 K einsetzt, um 510 K setzt die Abspaltung von Isobuten ein (der damit verbundene Masseverlust beträgt maximal 39,5wt%).

Zum anderen erkennt man, daß sich die Zersetzungstemperaturen in PEO-PTBMA-Blockcopolymeren nur unwesentlich ändern.

Obwohl bei der DSC-Tempertemperatur von 403 K bereits eine Depolymerisation in geringem Maße einsetzen kann, ist diese Temperatur zur Erzielung einer hohen Molekülbeweglichkeit in der Schmelze notwendig. Der Masseverlust des PTBMA beträgt höchstens einige wenige Prozent.

#### 7.4. Phasenverhalten in PEO/PTBMA- und PEO/PMMA-Blends

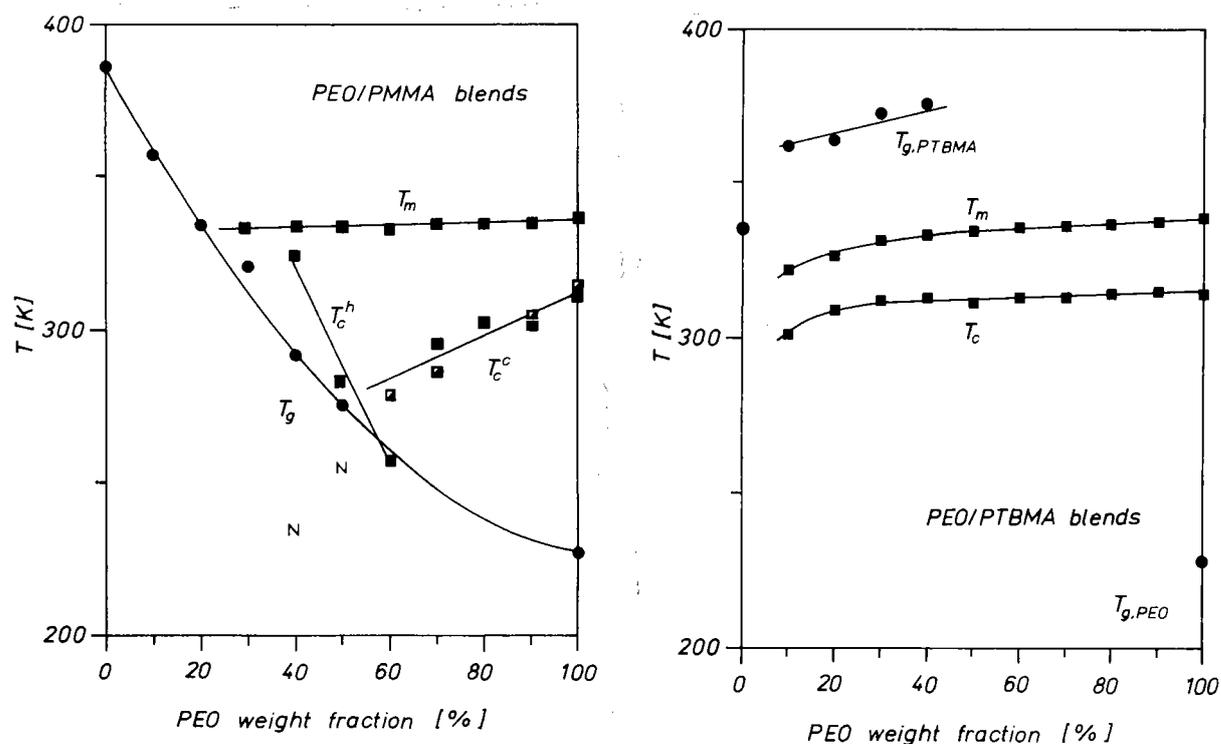


Abb. 33 Glas-, Kristallisations- und Schmelztemperatur in PEO/PMMA- (a) und PEO/PTBMA-Blends (b) in Abhängigkeit vom PEO-Gewichtsanteil (■ aus /155/)

Abb. 33 zeigt das Glasübergangverhalten sowie das Kristallisations- und Schmelzverhalten in PEO/PMMA- (PEO: 10000 g/mol, PMMA: 10000 g/mol) und PEO/PTBMA- (PEO: 9800 g/mol, PTBMA: 12400 g/mol) Blends in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung.

Im Falle der PEO/PMMA-Blends (Abb. 33a) kann aufgrund der Verträglichkeit nur ein Glasübergang gefunden werden. Die gefundenen Glastemperaturen können mit der Fox-Gleichung 3.12 bzw. der Gordon-Taylor-Gleichung 3.13 ( $K=1,9$ ) beschrieben werden. Die Schmelztemperatur  $T_m$  ist nahezu unabhängig von der Zusammensetzung. Bei einem PEO-Anteil  $> 60\text{wt}\%$  wurde eine Kristallisation bereits im Kühllauf gefunden (Bezeichnung der Kristallisationstemperatur  $T_c^c$ ). Die Verringerung von  $T_c^c$  ist auf die mit der (hohen) Kühlgeschwindigkeit verbundenen Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit zurückzuführen. Dabei sollte mit wachsendem PMMA-Anteil bzw. sinkendem  $T_c^c$  eine Zunahme der homogenen Keimbildung zu erwarten sein. Zwischen  $60\text{wt}\%$  und  $40\text{wt}\%$  PEO tritt die Kristallisation erst im Heizlauf auf. Die Kristallisationstemperatur  $T_c^h$  steigt dann mit wachsendem PMMA-Anteil.

Berechnungen der Temperaturlage des Maximums der Keimbildungsgeschwindigkeit können nach Boon et al. /29/ für die sekundäre und nach Bartczak et al. /32/ für die homogene Keimbildung vorgenommen werden. Die Temperaturlage der heterogenen Keimbildung entspricht weitgehend der der sekundären Keimbildung. Die Temperaturen sind in Abhängigkeit des PEO-Anteils in Abb. 34 dargestellt.

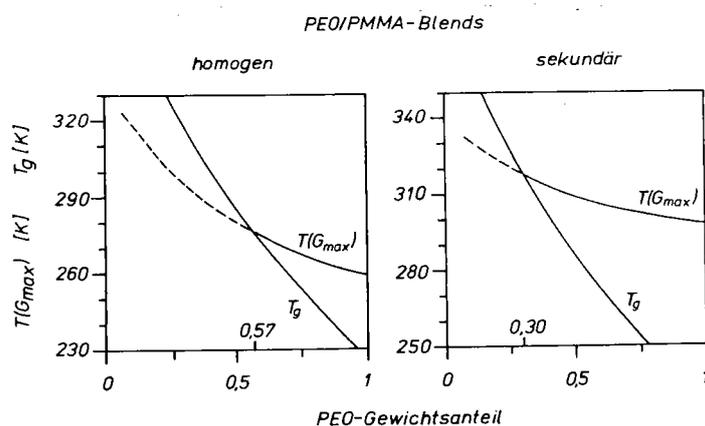


Abb. 34 Temperaturlage der Keimbildungsgeschwindigkeit für homogene und sekundäre Keimbildung im Vergleich zur Glastemperatur in PEO/PMMA-Blends in Abhängigkeit vom PEO-Anteil. WLF-Konstante  $C_1 = 6,28$  kJ/mol.

Zum Vergleich ist die Lage der Glastemperatur mit angegeben. Man erkennt, daß die homogene Keimbildung bei einem PEO-Anteil kleiner  $57\text{wt}\%$  aussetzt, da die Temperatur des Keimbildungsmaximums unter die Glastemperatur absinkt. Da einerseits die Temperatur des Keimbildungsmaximums für die sekundäre (und ähnlich heterogene) Keimbildung ansteigt, und andererseits das Aussetzen der homogenen Keimbildung mit dem Aussetzen der Kristallisation im Kühllauf korreliert, kann man den

Schluß bestätigen, daß für einen PEO-Anteil  $> 60\text{wt}\%$  mit wachsendem PMMA-Anteil der Anteil der homogenen gegenüber der heterogenen Keimbildung zunimmt. Für einen PEO-Anteil zwischen  $30\text{wt}\%$  und  $57\text{wt}\%$  kann nur sekundäre und heterogene Keimbildung auftreten, die Lage und Zunahme der Kristallisationstemperatur  $T_c^h$  mit wachsendem PMMA-Anteil im Vergleich zu Abb. 34 bestätigt das. Unterhalb einem PEO-Anteil von  $30\text{wt}\%$  setzt aufgrund der hohen Glas-temperatur die Kristallisation ganz aus.

Tieftemperaturkristallisationsexperimente zeigen jedoch auch unterhalb der Glas-temperatur zunehmende Keimbildung (Keimbildungstemperatur  $T_N$ ), siehe hierzu Abschnitt 7.5. Dies kann nur durch Phasentrennung aufgrund zunehmender Unverträglichkeit erklärt werden.

In PEO/PTBMA-Blends kann im Rahmen der Meßempfindlichkeit nachgewiesen werden, daß zwei getrennte Glas-temperaturen vorliegen müssen (siehe auch Abb. 33). Das deutet auf Unverträglichkeit in PEO/PTBMA-Blends hin. Die Kristallisations- und Schmelztemperaturen in PEO/PTBMA-Blends sind bei einem PEO-Anteil größer  $30\text{wt}\%$  nahezu konstant, unterhalb einem Anteil von  $30\text{wt}\%$  nehmen sowohl die Kristallisations- und Schmelztemperatur um etwa  $10\text{ K}$  ab. Das kann auf den zunehmenden Einfluß der PEO/PTBMA-Phasengrenzfläche auf die Keimbildung und das Kristallwachstum zurückgeführt werden.

Wie Abb. 35 (nächste Seite) zeigt, wirkt sich die Verträglichkeit bzw. Unverträglichkeit auch auf die Schmelzenthalpie je Gesamtprobenmasse aus. Während im Fall der unverträglichen PEO/PTBMA-Blends eine etwa lineare Abhängigkeit der Schmelzenthalpie mit dem PEO-Anteil gefunden werden kann, d.h., das PEO kristallisiert in einer bereits vorhandenen eigenen Phase, findet man in PEO/PMMA-Blends eine starke Abweichung von der Linearität. Mit zunehmender Kristallisation nimmt der PMMA-Anteil in der amorphen Mischphase zu und es erhöht sich die Glas-temperatur dieser Mischphase. Somit verringert sich die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Kristallisation setzt bei einem PEO-Anteil  $< 30\text{wt}\%$  in der amorphen Mischphase aus.

Wie aus der Abb. 36 (nächste Seite) ersichtlich, ist die Verträglichkeit auch an der Sphärolithbildung ablesbar. Aufgrund der Verträglichkeit im PEO/PMMA-Blend wird das PMMA in die amorphen PEO-Zwischenschichten und interfibrillären amorphen PEO-Gebiete eingebaut. Separate PMMA-Phasen gibt es nicht. Das gesamte Volumen ist, solange der PEO-Anteil  $> 30\text{wt}\%$  beträgt, mit Sphärolithen

ausgefüllt. Das führt aber mit wachsendem PMMA-Anteil zu immer größeren Störungen bei der Sphärolithbildung. Bei einem PEO-Anteil < 50wt% ist die typische Sphärolithstruktur kaum noch vorhanden, wie aus Abb. 36 gut erkennbar ist.

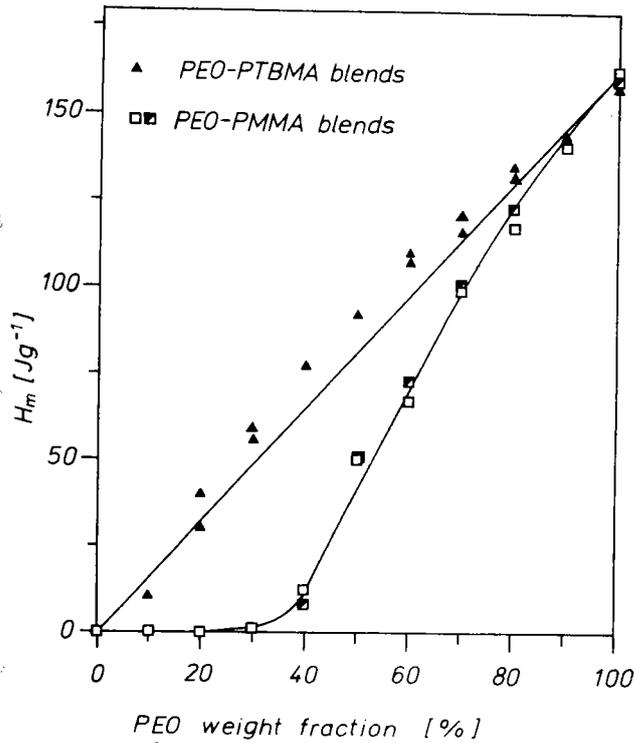
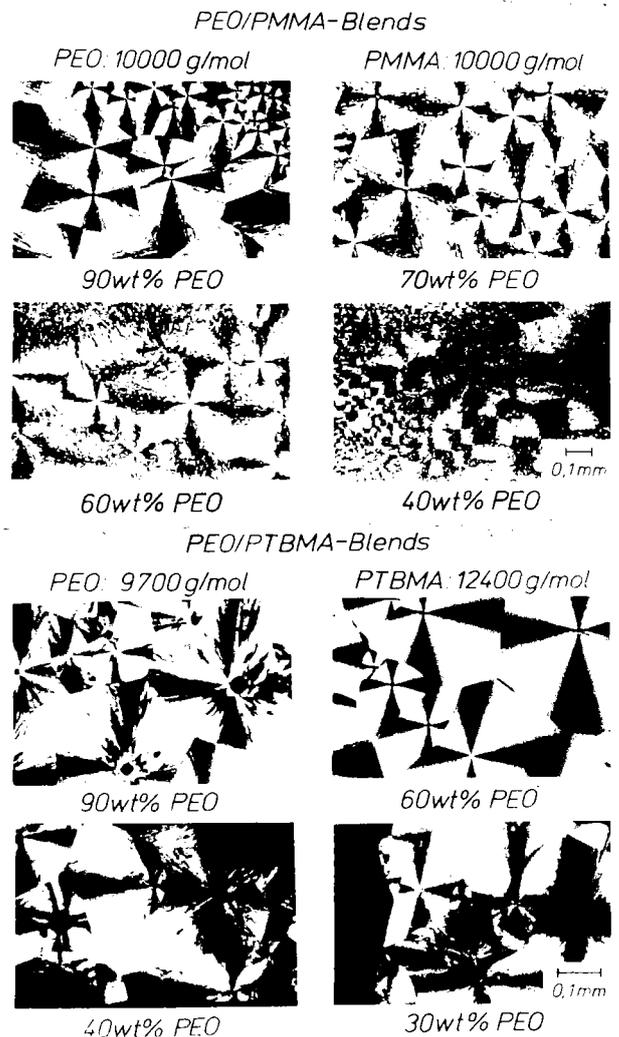
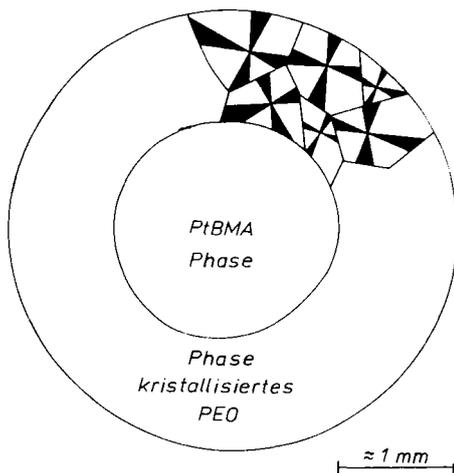


Abb. 35 Schmelzenthalpie je Probengesamtmasse in Abhängigkeit von der PEO-Konzentration (■ aus /155/)

Abb. 36 Sphärolithbildung in PEO/PMMA- und PEO/PTBMA-Blends



Im Falle der PEO/PTBMA-Blends findet man zwei separate Phasen, aufgrund der höheren Beweglichkeit des PEO (niedrigere Glasstemperatur) befindet sich das PEO am Rand und das PTBMA in der Mitte des zweiphasigen Gebiets. Die Gebiete sind so groß, daß eine gesamte Darstellung im Polarisationsmikroskop nicht mehr möglich ist. Abb. 36 enthält somit nur eine Skizze, auf den Abbildungen ist nur ein Teil der PEO-Sphärolithe ersichtlich. Während bei einem PTBMA-Anteil  $\geq 20\text{wt}\%$  das gesamte PTBMA in einer einzigen Phase konzentriert ist, gibt es im Falle eines PTBMA-Anteils von  $10\text{wt}\%$  mehrere PTBMA-Phasen in den Sphärolithzentren, d.h., die thermodynamischen Triebkräfte reichen noch nicht für die Bildung einer einzelnen Phase aus.

Diese Beispiele machen deutlich, daß, obwohl im System PEO/PMMA Verträglichkeit vorliegt, das System PEO/PTBMA unverträglich ist. Die tert.-Butylgruppe schirmt die ohnehin schwache Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe des TBMA und dem Sauerstoffatom im PEO ab.

#### 7.5. Tieftemperaturverhalten in PEO/PMMA-Blends und -Blockcopolymeren

Ähnlich dem DSC-Meßprogramm in Abb. 21b (S. 48) wurden Keimbildungsuntersuchungen bei konstanter Keimbildungs- bzw. Temperzeit von 5 Minuten vorgenommen und anschließend die Schmelzenthalpie registriert. Abb. 37 enthält die Abhängigkeit der Schmelzenthalpie von der Tempertemperatur (durchgezogene Kurven auf der linken Seite). Die Temperatur, an der ein spürbarer Zuwachs der Schmelzenthalpie auftritt, wurde als Keimbildungstemperatur  $T_N$  bezeichnet. Die Temperaturen für zwei Blends sind in Abb. 33a mit eingetragen, und man erkennt deutlich, daß diese tiefer liegen als die Systemglasstemperatur. Die Differenz nimmt mit wachsendem PMMA-Anteil zu. Aus Abb. 37 erkennt man, daß die Keimbildungstemperatur im Bereich der homogenen Keimbildung des Homo-PEO und im Falle des P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymer A5 (10000 g/mol - 20000 g/mol - 10000 g/mol) sogar unterhalb der Temperaturlage des Keimbildungsmaximums liegt, und nicht wie erwartet im Bereich der berechneten Temperaturlage des Keimbildungsmaximums für die entsprechenden Mischungen (nach Bartczak et al. /32/). D.h., die Kristallisation muß in einem PEO-reichen Gebiet ablaufen, und das setzt einen Entmischungsprozeß voraus. Eine Entmischung durch Kristallisation scheidet aus, in PEO/PMMA-Blends mit einem PMMA-Anteil  $> 50\text{wt}\%$  kann eine Keimbildung und Kristallisation im Bereich hoher Kristallisationsgeschwindigkeiten im Kühllauf nicht festgestellt werden. (A4 P(MMA-b-EO-b-MMA) 5000-20000-5000).

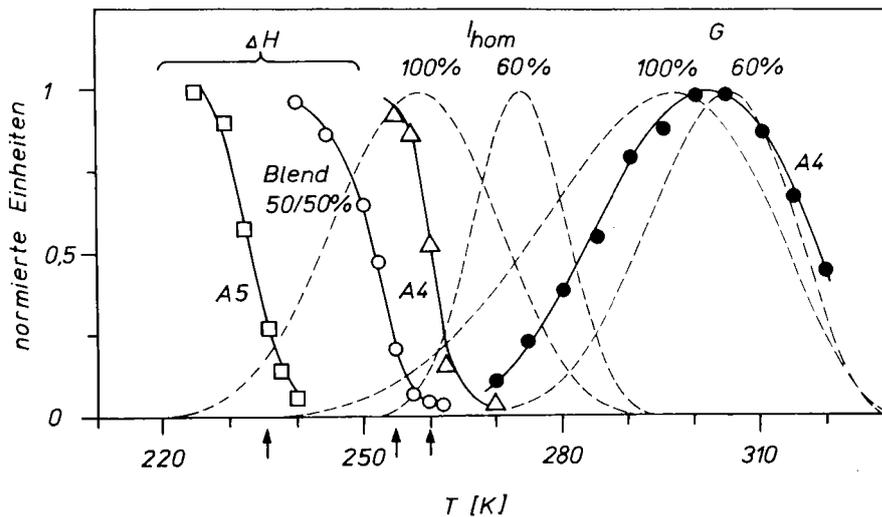


Abb. 37 Temperaturabhängigkeit von Kristallkeimbildung und Kristallwachstum. Die theoretischen Kurven für die homogene Keimbildung für reines PEO und einem 60wt%/40wt% PEO/PMMA-Blend und die für sekundäre Keimbildung (Kristallwachstum) sind gestrichelt gezeichnet. Auf der linken Seite ist die Abhängigkeit der Schmelzenthalpie von der Keimbildungstemperatur für ein Blend (50/50wt%) und den Triblockcopolymeren A4 und A5 (siehe Text) angegeben. Auf der rechten Seite sind die experimentellen Werte für die Wachstumsgeschwindigkeit (aus Avramiauswertung) für das Triblockcopolymer A4 angegeben.

Damit ist das Auftreten von UCST-Verhalten von PEO/PMMA-Blends erwiesen.

Wie die experimentelle Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit zeigt, bewirkt die Anwesenheit des PMMA eine Verlagerung der Temperaturlage des Maximums der Wachstumsgeschwindigkeit wie man sie für ein entsprechendes Blend erwarten würde (etwa 6 K), d.h., daß die Entmischung etwa in der Größenordnung der kritischen Keimgröße (etwa 5 nm) auftritt.

## 8. Kristallisations- und Phasenverhalten in den Systemen PEO/PTBMA und PEO/PMMA. Ergebnisse und Diskussion.

### 8.1. Übersicht

Wegen der Komplexität der Meßergebnisse sollen am Anfang in Form einer Übersicht die für die Systeme PEO/PTBMA und PEO/PMMA allgemeingültigen Ergebnisse vorangestellt werden und im Anschluß daran in gesonderten Abschnitten zusätzliche, für die entsprechenden Substanzgruppen spezifische Ergebnisse diskutiert werden.

Aufgrund der Unverträglichkeit im System PEO/PTBMA wird das Kristallisations- und Schmelzverhalten stark von der Größe der ausgebildeten PEO-Phase bestimmt. Im System PEO/PMMA erfolgt jedoch die Kristallisation aus der verträglichen Mischung, d.h., PMMA wirkt als Lösungsmittel. Dennoch wird in beiden Systemen eine starke Strukturabhängigkeit beobachtet. Dies zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich von Blockcopolymeren und Blends. Tab. 4 demonstriert dies für das System PEO/PMMA /155/ und Tab. 5 und Abb. 38 für das System PEO/PTBMA sehr deutlich.

Tab. 4 Eigenschaften von PEO/PMMA-Blockcopolymeren und Blends

| Probe | Bestandteile                          | $M_{n,PEO}$ <sup>1)</sup><br>g/mol | $M_{n,PMMA}$<br>g/mol | wPEO<br>% | $T_{c,max}$<br>K | $T_{m,max}$<br>K | $\Delta H_m$ <sup>2)</sup><br>J/g | $\alpha$<br>% |
|-------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------|------------------|------------------|-----------------------------------|---------------|
| A5    | P(MMA-b-EO-b-MMA)<br>ABA IV b         | 20000                              | 10000                 | 71        | -                | -                | -                                 | -             |
| B1    | P(EO-b-MMA)+PMMA<br>AB IX b +PMMA K2a | 20000                              | 10000                 | 71        | 280              | 330              | 75                                | 37            |
| B2    | PEO + PMMA                            | 20000                              | 10000                 | 71        | 307              | 335              | 62                                | 30            |

1) bezüglich Molmassenangabe siehe Abschnitt 6.1.

2) Schmelzenthalpie pro PEO-Anteil

Tab. 5 Eigenschaften eines PEO-PTBMA-Diblockcopolymer und eines entsprechenden Blends

| Probe   |         | $M_{n,PEO}$<br>g/mol | $M_{n,PTBMA}$<br>g/mol | wPEO<br>% | $T_{c,max}$<br>K | $T_{m,max}$<br>K | $\Delta H_m$ <sup>1)</sup><br>J/g | $\alpha$<br>% |
|---------|---------|----------------------|------------------------|-----------|------------------|------------------|-----------------------------------|---------------|
| ah 172  | Diblock | 2000                 | 12600                  | 13,7      | 239,5            | 311,2            | 12,8                              | 50            |
| a 309 h | Blend   | 2000                 | 12600                  | 13,7      | 286,5            | 321,9            | 10,5                              | 39            |

1) Schmelzenthalpie pro Gesamtprobenmasse

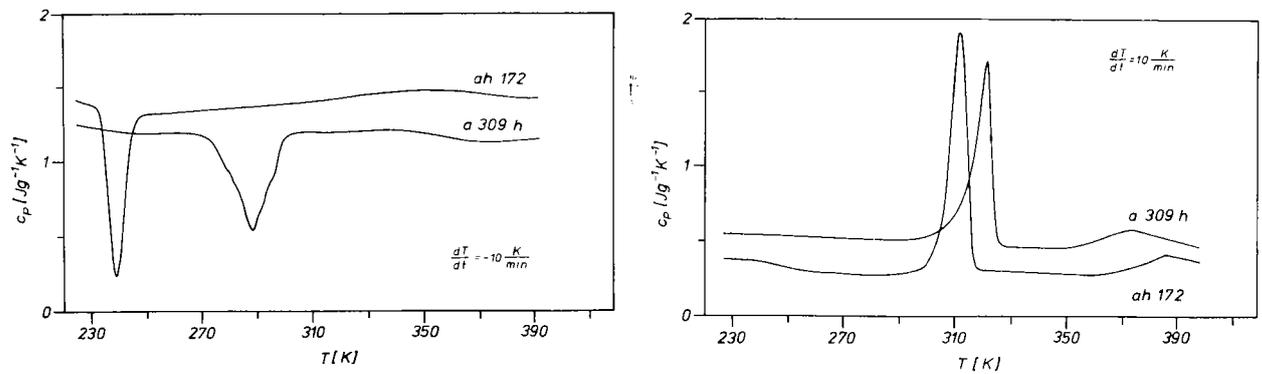


Abb. 38 Kristallisations- und Schmelzverhalten in einem P(EO-b-MMA)-Diblockcopolymeren und einem Blend mit identischer Zusammensetzung und identischen Blocklängen

In beiden Fällen erkennt man einen deutlichen Unterschied zwischen Blockcopolymer und Blend. Im Blend findet man höhere Kristallisations- und Schmelztemperaturen als im Blockcopolymeren.

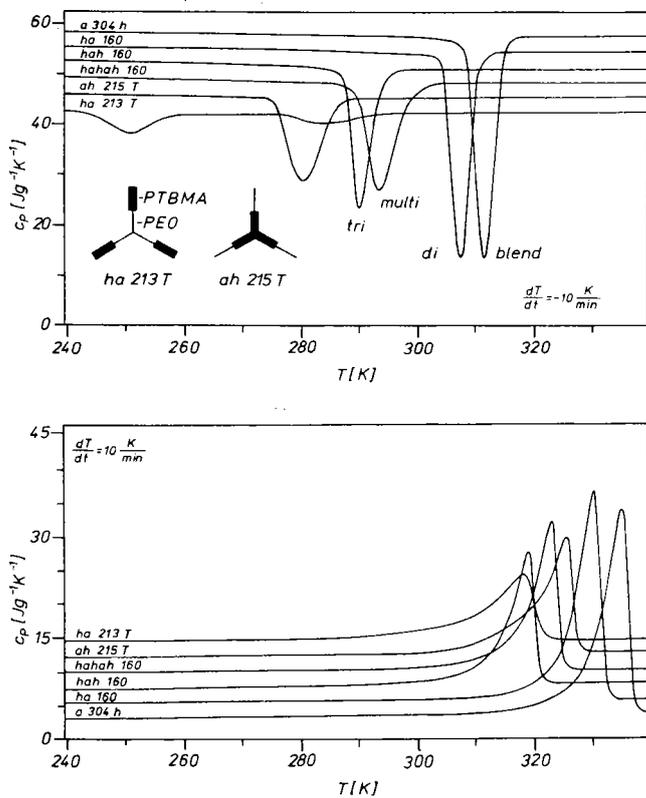


Abb. 39 DSC-Kurvenverläufe für PEO/PTBMA-Blockcopolymeren unterschiedlicher Struktur, aber ähnlichen Gewichtsanteilen und Blocklängen

Solch tiefe Kristallisationstemperaturen wie im Fall der Probe ah 172 treten in PEO/PMMA-Polymeren (im Kühllauf) nicht auf.

Abb. 39 zeigt das Kristallisations- und Schmelzverhalten verschiedener PEO/PTBMA-Blockcopolymeren mit nahezu konstanter Zusammensetzung ( $\approx 50\text{wt}\%$  PEO) und identischen Blocklängen (für PEO und PTBMA  $\approx 4000 \text{ g/mol}$ ). Die Struktur ist jedoch verschieden (Blend, Di-, Tri-, Multi-block- und dreiarmlige sternförmige Blockcopolymeren). Der Struktureinfluss ist an allen Parametern wie Kristallisations- ( $T_c$ ) und Schmelztemperatur ( $T_m$ ) als auch Kristallisations- ( $\Delta H_c$ ) und Schmelzwärme ( $\Delta H_m$ ) ablesbar. Mit kom-

plizierter werdender Struktur nehmen  $T_c$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_c$  und  $\Delta H_m$  ab. Ein freies PEO-Ende führt jedoch wieder zu erhöhten  $T_c$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_c$  und  $\Delta H_m$ , d.h., ein freies PEO-Ende begünstigt in jedem Fall die Kristallisation. Am Beispiel der Probe ha 213 T ist ersichtlich, daß im System PEO/PTBMA sowohl eine Kristallisation bei höheren Temperaturen (um 290K) als auch eine bei tiefen Temperaturen (um 250K) auftreten kann.

Trotz der Strukturabhängigkeit lassen sich bei der Analyse der Kristallisations- und Schmelztemperaturen Gemeinsamkeiten sowohl im System PEO/PMMA als auch im System PEO/PTBMA, wie aus Abb. 40 und 41 ersichtlich, finden.

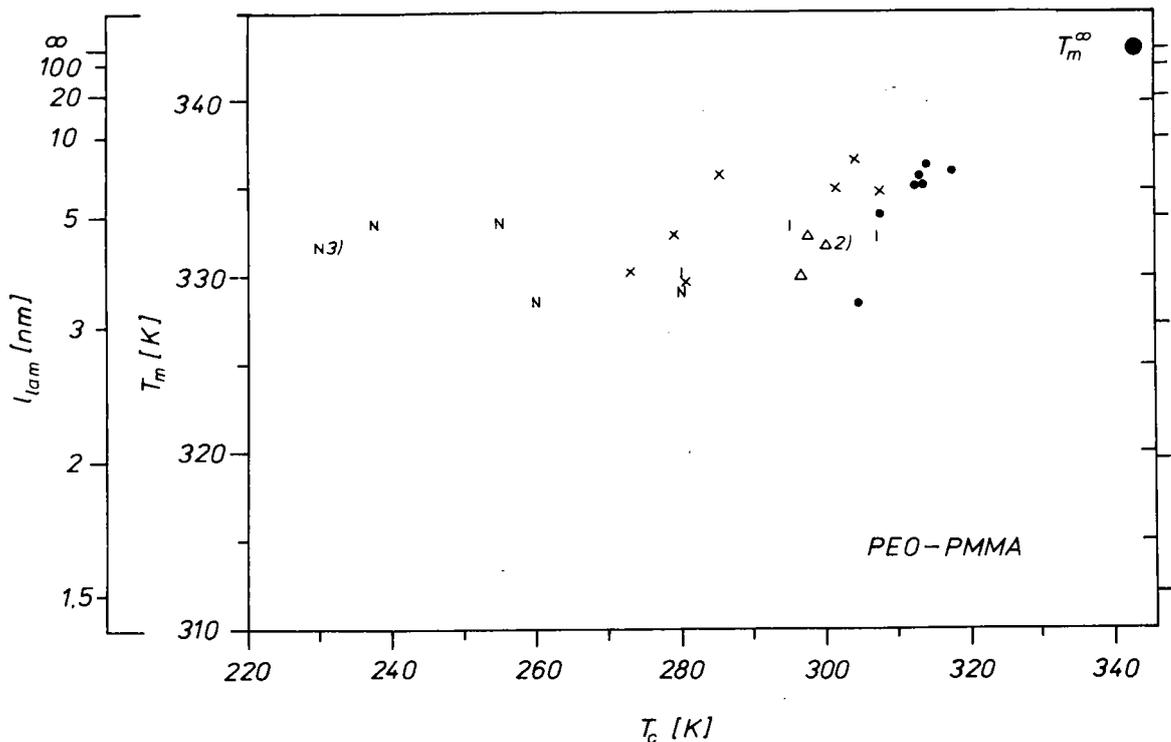


Abb. 40 Kristallisations- und Schmelztemperaturen aller in /155/ angegebenen Substanzen des Systems PEO/PMMA (siehe auch Anlagen 5 und 6). Es bedeuten: ● PEO-Homopolymere, | P(EO-b-MMA)-Diblockcopolymere,  $\Delta$  P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymere,  $\times$  PEO/PMMA- und PEO/Blockcopolymer-Blends. N kennzeichnet Proben, die bei der angegebenen Temperatur einen (merklichen) Einsatz der Keimbildung aufweisen. Die Probe A5 (ABA IV b) zeigte eine Kristallisation entweder bei der Tempertemperatur  $T_t = 300\text{K}$  und einer Temperzeit  $t_t = 0,5$  Jahre ( $\Delta 2$ ) /155/ bzw. bei  $T_t = 230\text{K}$  und  $t_t = 20$  min (N3) /156b/. Zuordnung zu den entsprechenden Proben in Anlage 10.

Die Schmelztemperatur der Substanzen des Systems PEO/PMMA liegt in einem sehr engen Bereich (ca. 10K) und hängt somit in erster Linie von der PEO-Molmasse ab, vorausgesetzt, die Kristallisations- und Temperzeiten sind groß genug. Dieses Ergebnis läßt sich unter Nutzung der Aussagen aus Abschnitt 2.4. gut verstehen. Die Verdünnung der PEO-Segmente durch die PMMA-Segmente verbunden mit der hohen Glasktemperatur der PEO/PMMA-Polymere führt zu einer starken Verringerung insbesondere der Keimbildungsgeschwindigkeit, aber auch der Wachstumsgeschwindigkeit. Unterhalb der Glasktemperatur sind eine Keimbildung bzw. das Kristallwachstum nicht möglich, wenn Phasentrennung ausgeschlossen wird. Jedoch zeigen Abb. 33a und 37, daß es zu erhöhter Keimbildungsgeschwindigkeit im Bereich der homogenen Keimbildung des Homo-PEO (230-260K) kommt, was auf Phasentrennung bei tiefen Temperaturen hindeutet (UCST-Verhalten). Die durch diese speziellen Keimbildungsprogramme erhaltenen Wertepaare sind durch ein N gekennzeichnet.

Der Einfluß der Struktur ist in einer Erhöhung der für den Transport durch die Phasengrenzfläche Kristall-amorphes Gebiet nötigen Aktivierungsenergie zu sehen. Zum einen verringert sich durch die Verknüpfung mit den PMMA-Segmenten die Beweglichkeit der Enden der PEO-Segmente. Durch die Verknüpfung wird zum anderen aber auch der Wegtransport der PMMA-Segmente vom Kristall erschwert. Aufgrund der Tatsache, daß die PEO-Kettenenden zum Teil (nicht immer beide Seiten) mit den großen PTBMA-Molekülen verknüpft sind, ist auch das Kristalldickenwachstum stark behindert.

Im Falle des Systems PEO/PTBMA liegen die Verhältnisse aber anders. Aufgrund der Unverträglichkeit beider Polymere liegen bereits in der Schmelze PEO- und PTBMA-Domänen vor, deren Größe von den Blockmolmassen (bzw. Polymerisationsgraden) und der Zusammensetzung, aber auch von der speziellen Struktur abhängig sind. Die PEO-Domäne bestimmt dabei die Größe des Kristalls und die maximale Größe eines kritischen Keims, die wiederum von der Temperatur abhängig ist (siehe Gleichungen 2.5, 2.11a, 2.13). Die kritische Keimgröße liegt in den Grenzen

$$l^* = (1-2) \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta T \Delta h_m^\infty} \quad (8.1)$$

wobei 1 für den Grenzfall der sekundären Keimbildung (identisch mit Gibbs-Thomson-Gleichung) und 2 für den der primären homogenen Keimbildung steht.

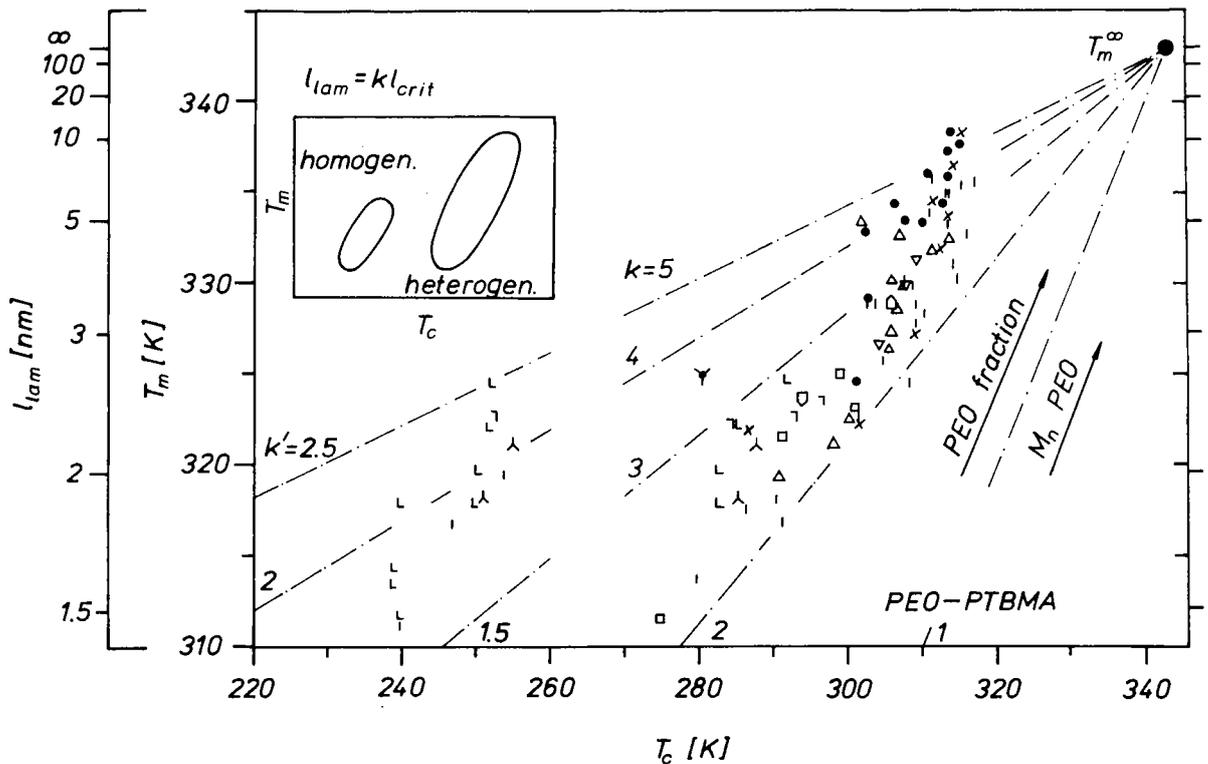


Abb. 41 Kristallisations- und Schmelztemperaturen der Substanzen des Systems PEO/PTBMA (siehe auch Anlagen 3 und 4). Es bedeuten: ● PEO-Homopolymere, | PEO/PTBMA-Diblockcopolymerere, Δ P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymerere, ▽ P(EO-b-TBMA-b-EO)-Triblockcopolymerere, □ P(EO-b-TBMA-b-EO-b-TBMA)-Multiblockcopolymerere, △ ahaha 161, ▽ hahah 160, ] Diblockcopolymerprecursor für sternförmige Blockcopolymerere, ^ sternförmige Blockcopolymerere mit PEO-Außenblöcken, v sternförmige Blockcopolymerere mit PTBMA-Außenblöcken (PEO innen), × PEO/PTBMA-Blends, L PEO-Blockcopolymerblends. Genaue Zuordnung der Substanzen in Anlage 10.

Mit der Gleichung 8.1 kann man aus der Kristallisationstemperatur  $T_c$  die kritische Keimgröße  $l^*$  abschätzen, während man mit derselben Formel (Vorfaktor 1: Thomson-Formel) auch die Lamellendicke aus dem Schmelzpunkt  $T_m$  errechnen kann. Die in Abb. 41 eingezeichneten Geraden beschreiben, um welchen Faktor ( $k$ ,  $k'$ ) die Lamellendicke größer ist als die kritische sekundäre ( $k$ ) bzw. homogene ( $k'$ ) Keimgröße  $l^*$ . Dabei wurden folgende Größen in die Rechnung einbezogen:  $T_m^\infty = 342.7$  K,  $\sigma_e = 1,75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  und  $\Delta h_m^\infty = 260 \text{ J}/\text{cm}^3$ .

In Abb. 41 erkennt man zwei Häufungsgebiete der  $T_c$ - $T_m$ -Wertepaare.

Berücksichtigt man, daß bei Temperaturen um 300 K die heterogene und bei Temperaturen unter 270 K die homogene Keimbildung die dominierende Keimbildungsform sind, so kann man den beiden Häufungsgebieten entsprechend homogene und heterogene Keimbildung zuordnen. Mit sinkender Domänenengröße nimmt die maximal erreichbare Keimgröße bzw. Kristallisationstemperatur ab. Wird eine bestimmte Domänenengröße unterschritten, kann aufgrund zu geringer Keimbildungsgeschwindigkeit kein heterogener Keim gebildet werden, es besteht aber unter Umständen noch die Möglichkeit zur homogenen Keimbildung. Bei zu kleiner Domäne (im Falle der Diblockcopolymeren etwa unter 2000 g/mol PEO-Sequenz) setzt die Kristallisation vollständig aus.

Die Lage der  $T_c$ - $T_m$ -Punkte von Homo-PEO (●) wird weitgehend durch seine Molmasse bestimmt, unterhalb der kritischen Entanglementmolmasse (4400 g/mol /36/) ist die maximale Kristalldicke die des Gestrecktkristalls (abhängig von der Molmasse), darüber wird die Langperiode etwa vom Knäuelradius gemäß  $L \sim Z^{1/2}$  bestimmt (Rault et al. /50/).

Im Fall der Blockcopolymeren wird durch den PEO-Anteil zusätzlich die Domänenengröße bestimmt (siehe z.B. Abschnitt 8.2.: Diblockcopolymeren).

Wie man aus Abb. 41 erkennt, wächst der Kristall im Fall heterogener Keimbildung etwa um den Faktor 2. Das gilt auch für das Häufungsgebiet der homogenen Keimbildung, da die kritische homogene Keimgröße doppelt so groß ist wie die kritische sekundäre:  $k' = k/2$ . Das bedeutet, daß auch die Lamellendicke stark von der Domänenengröße geprägt wird bzw. die Domäne durch das Kristallwachstum nicht oder kaum vergrößert wird.

Die Strukturabhängigkeit ist in beiden Systemen gegeben. Es ist die Art und Kinetik der Keimbildung, die von Verträglichkeit bzw. Nichtverträglichkeit bestimmt werden. Im Blockcopolymer aus unverträglichen Polymeren bestimmt die Domänenengröße sowohl Keim- als auch Kristallgröße. Dagegen wird im Blockcopolymer aus verträglichen Polymeren in erster Linie die Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst. Die Kristallisationstemperatur sinkt in beiden Systemen mit wachsender Kompliziertheit des Blockcopolymeren, ein freies PEO-Ende begünstigt jedoch in jedem Falle die Kristallisation.

Es soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, daß die Kristallisationsmechanismen nur wenig von der Versuchsdurchfüh-

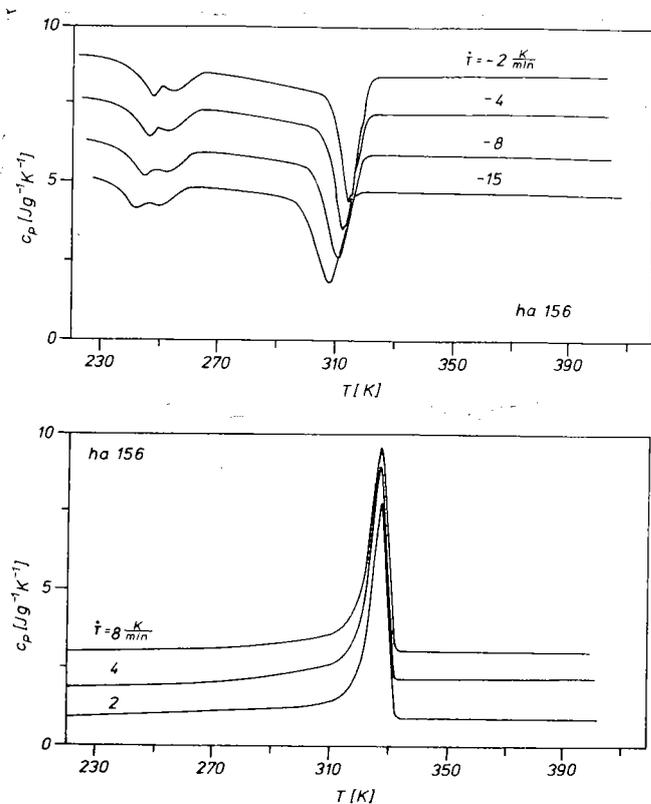


Abb. 42 Kristallisations- und Schmelzverhalten für die Probe ha 156 in Abhängigkeit von Heiz- und Kühlgeschwindigkeit

rung abhängig sind. Am Beispiel der Probe ha 156 (Abb. 42) wurde gezeigt, daß die Schmelztemperatur  $T_m$  und die Schmelz- sowie die beiden Kristallisationsenthalpien  $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_{C1}$ ,  $\Delta H_{C2}$  unabhängig von Kühl- und Heizgeschwindigkeit im Bereich 2 bis 15 K/min sind. Die Verringerung der Kristallisationstemperaturen mit steigender Kühlgeschwindigkeit hat nur kristallisationskinetische, aber keine morphologischen Ursachen. Hülsmann /27/ konnte für den Fall athermischer Keimbildung zeigen, daß die Verringerung der Kristallisationstemperatur proportional zum Logarithmus des Betrages der Kühlgeschwindigkeit ist.

In den folgenden Abschnitten werden die PEO/PTBMA- bzw. PEO/PMMA-Blockcopolymere in Abhängigkeit von ihrer Struktur gesondert behandelt.

## 8.2. PEO-PTBMA-Diblockcopolymere

### 8.2.1. Kristallisations- und Phasenverhalten im Nichtgleichgewicht

Im Rahmen dieses Abschnittes soll die Beschreibung der Kristallisation in Diblockcopolymeren aus der Schmelze und das Phasenverhalten beschrieben werden. Dabei sollen quantitative Beziehungen zwischen den Polymerisationsgraden der PEO- bzw. PTBMA-Sequenzen und den erreichten Domänengrößen bzw. dem damit verbundenen thermischen Verhalten aufgestellt und mit theoretischen Ergebnissen verglichen werden.

Zuerst soll die Abhängigkeit der kristallinen PEO-Lamellendicke von der PEO-Blocklänge (bei konstanter PTBMA-Blocklänge 12600 g/mol) untersucht werden.

Tab. 6 P(EO-b-TBMA)-Diblockcopolymeren mit konstanter PTBMA-Blocklänge (12600 g/mol) und variabler PEO-Blocklänge und ihre thermischen Eigenschaften

| Probe  | $M_{n,PEO}$<br>g/mol | $w_{PEO}$<br>% | $T_{c,max}$<br>K |     | $T_{m,max}$<br>K | $l_{lam}$<br>nm | $\Delta H_m$ <sup>1)</sup><br>J/g | $\alpha$<br>% |
|--------|----------------------|----------------|------------------|-----|------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------|
| ah 175 | 250                  | 1              | -                | -   | -                | -               | -                                 | -             |
| ah 176 | 562                  | 3              | -                | -   | -                | -               | -                                 | -             |
| ah 172 | 1950                 | 13             | -                | 240 | 311              | 1,46            | 13                                | 50            |
| ah 191 | 3000                 | 19             | 291              | 246 | 317              | 1,79            | 22                                | 58            |
| ah 192 | 5000                 | 28             | 301              | -   | 322              | 2,28            | 33                                | 58            |
| ah 168 | 8600                 | 40             | 309              | -   | 328              | 3,12            | 46                                | 56            |
| ah 174 | 21000                | 62             | 314              | -   | 330              | 3,72            | 71                                | 56            |

1) Schmelzenthalpie je Probengesamtmasse

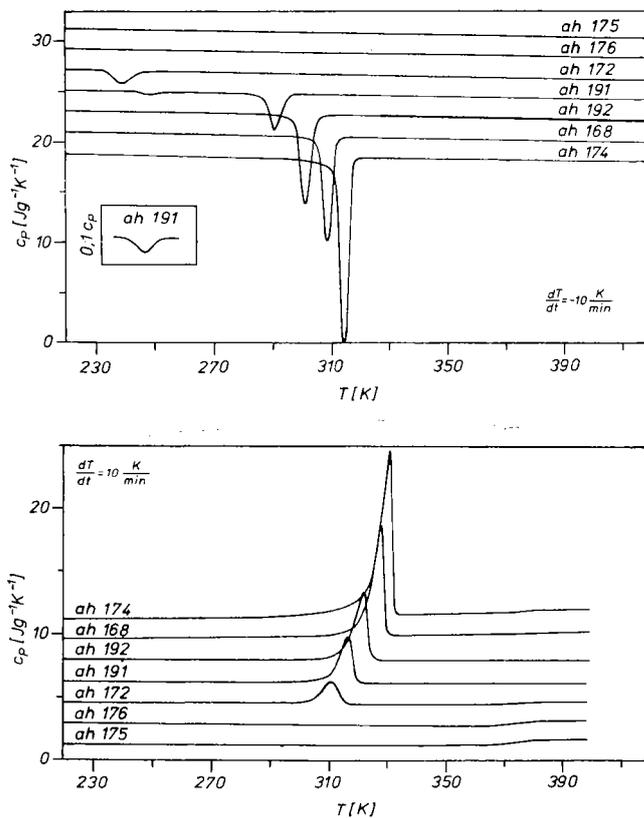


Abb. 43 Kristallisations- und Schmelzverhalten von Diblockcopolymeren mit konstanter PTBMA- und variabler PEO-Blocklänge

Wie Tab. 6 und Abb. 43 zeigen, verringern sich mit sinkender PEO-Segmentlänge die Kristallisationstemperaturen (bzw. kritischen Keimgrößen) und Schmelztemperaturen. Bei einer Molmasse des PEO von etwa 3000 g/mol tritt der Übergang von heterogener zu homogener Keimbildung ein, und unterhalb 2000 g/mol PEO kann keine Kristallisation mehr beobachtet werden, d.h., die Domänengröße reicht nicht mehr zur Bildung eines kritischen homogenen Keimes aus. Der Kristallisationsgrad bleibt nahezu konstant (um 60%), d.h., der Kristallisationsgrad hängt im Fall großer PTBMA-Blocklängen bzw. hohen PTBMA-Anteils nur geringfügig von der PEO-Blocklänge ab.

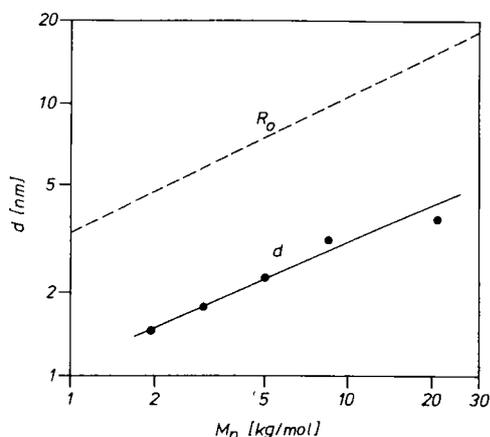


Abb. 44 Lamellendicke  $d$  (—) und PEO-Molekülradius  $R_0$  (---) in Abhängigkeit von der PEO-Molmasse.

Die Lamellendicke ist in Abhängigkeit von der PEO-Molmasse in Abb. 44 dargestellt ( $l_{lam}$  nach Thomsonformel mit  $T_m^\infty = 342.7$  K,  $\sigma_e = 1,75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  und  $\Delta h_m^\infty = 260 \text{ J}/\text{cm}^3$ ; Werte auch in Tab. 6). Zum Vergleich ist die Größe des Molekülradius'  $R_0$  mit angegeben ( $R_0 = 0,7 \text{ nm} \sqrt{Z}$ ). Man erkennt, daß auch die Abhängigkeit der Lamellendicke etwa die Abhängigkeit  $Z^{1/2}$  hat, als auch, daß die Lamellendicke etwa um den Faktor 3 kleiner ist als der Molekülradius. Durch lineare Regression erhält man genauer:

$$l_{lam} \sim Z_{EO}^{0,41 \pm 0,05} \quad (8.2).$$

Um ebenfalls den Einfluß der PTBMA-Blocklänge zu untersuchen, müssen weitere Diblockcopolymerer mit unterschiedlicher PTBMA-Blocklänge in die Betrachtung einbezogen werden. Diese Proben sind in Tab. 7 charakterisiert.

Tab. 7 Thermische Eigenschaften weiterer P(EO-b-TBMA)-Blockcopolymerer

| Probe  | $\frac{M_{n,PEO}}{\text{g/mol}}$ | $\frac{M_{n,PTBMA}}{\text{g/mol}}$ | $\frac{w_{PEO}}{\%}$ | $\frac{T_{c,max}}{\text{K}}$ | $\frac{T_{m,max}}{\text{K}}$ | $\frac{l_{lam}}{\text{nm}}$ | $\frac{\Delta H_m}{\text{J/g}}$ | $\frac{\alpha}{\%}$ |
|--------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|
| ah 193 | 20100                            | 1500                               | 93                   | 311                          | 336                          | 6,69                        | 151                             | 79                  |
| ah 170 | 17000                            | 4200                               | 80                   | 313                          | 335                          | 5,91                        | 107                             | 66                  |
| ah 171 | 14500                            | 6600                               | 68                   | 311                          | 334                          | 5,30                        | 89                              | 64                  |
| ah 169 | 12700                            | 8400                               | 60                   | 308                          | 330                          | 3,60                        | 70                              | 58                  |
| ah 163 | 9800                             | 10500                              | 48                   | 310                          | 328                          | 3,23                        | 58                              | 59                  |
| ah 167 | 4300                             | 16800                              | 20                   | 286                          | 318                          | 1,84                        | 20                              | 49                  |
| ah 161 | 4000                             | 4200                               | 47                   | 290                          | 318                          | 1,88                        | 48                              | 50                  |

1) Schmelzenthalpie je Probengesamtmasse

Wenn man den Einfluß des PEO-Segments beibehält ( $\sim Z^{0,41}$ ), so ergibt sich

$$l_{lam} = (1 \pm 0,13) 1,09 \text{ nm} Z_{EO}^{0,41} Z_{TBMA}^{-0,27} \quad (8.3)$$

(Fehlerangabe: Fehler der Einzelmessung; Standardabweichung)

3,5%), bzw.

$$T_m = T_m^\infty - \frac{42,3K}{Z^{0,41} Z^{-0,27}} \quad (\text{mit } T_m^\infty = 342,7 \text{ K}) \quad (8.4)$$

EO      TBMA

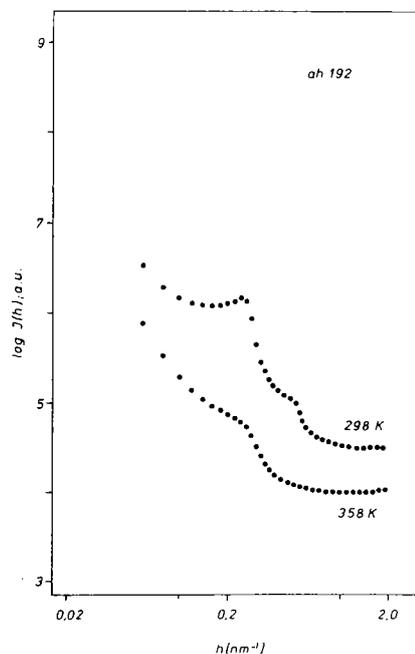
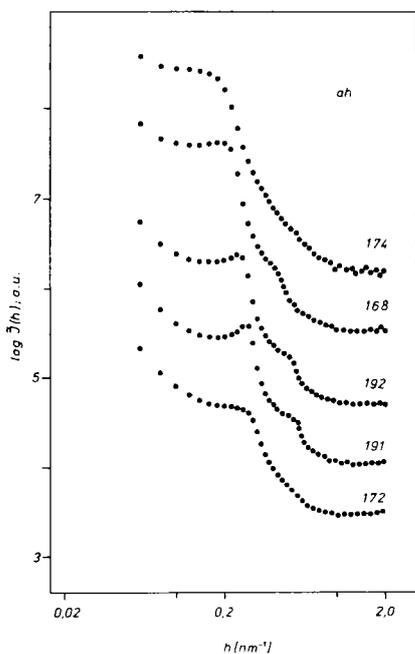
Der Fehler ist von der Schmelzpunkterniedrigung abhängig und beträgt ca. 3K bei 20K Schmelzpunkterniedrigung.

Die Gleichung 8.3 entspricht vom Typ der von DiMarzio /125/ bzw. Whitmore und Noolandi /126/ angegebenen Formeln 4.8 bzw. 4.12 (Exponenten hier 1 und -0,333 bzw. -0,417) für die Dicke der kristallinen Schicht in amorph-kristallinen Diblockcopolymeren. Die Abweichung der Exponenten, insbesondere der des Polymerisationsgrades des kristallinen Segmentes, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die theoretischen Ergebnisse für das thermodynamische Gleichgewicht gelten, daß aber der Ausgangspunkt für die Kristallisation das Polymerknäuel ist ( $R \sim \sqrt{Z}$ ) und daß für die Domänenumbildung weitreichende Diffusionsbewegungen nötig sind, die aber aufgrund der ungenügenden PTBMA-Blockbeweglichkeit nicht möglich sind (Kristallisationstemperatur unterhalb der Glas temperatur des PTBMA). Daß die Domänenstruktur weit von der des Gleichgewichts entfernt ist, wird dadurch deutlich, daß die Schmelztemperatur von der Kristallisationstemperatur abhängt (siehe Abb. 49). Dennoch ist bereits hier der Einfluß vom Polymerisationsgrad des PTBMA-Segments deutlich sichtbar: Mit zunehmendem Polymerisationsgrad sinkt die Lamellendicke bzw. die Schmelztemperatur.

Aus der Tab. 7 erkennt man ebenfalls, daß der Kristallisationsgrad im wesentlichen von der Zusammensetzung im Diblockcopolymer abhängt und daß er mit sinkendem PEO-Anteil abnimmt.

SAXS-Untersuchungen ermöglichen Aussagen zur Größe der Identitätsperiode der periodischen Struktur in Blockcopolymeren. Als Modell für die hier betrachteten Diblockcopolymeren soll eine periodische Schichtstruktur PEO-PTBMA... angenommen werden. Bisher wurden in amorph-kristallinen Blockcopolymeren nur Schichtstrukturen gefunden (Lotz, Kovacs /193/, Gervais, Gallot /194/), so daß dieses Modell gerechtfertigt ist. Abb. 45a zeigt die SAXS-Streukurven der in Tab. 6 genannten Blockcopolymeren. Mit der Anwesenheit von kristallinem und amorphem PEO und von PTBMA liegt ein dreiphasiges System vor. Da der Elektronendichteunterschied zwischen PEO und PTBMA ( $\approx 386\text{nm}^{-3} - 338\text{nm}^{-3}$ ) größer ist als der zwischen amorphem und kristallinem PEO ( $403\text{nm}^{-3} - 369\text{nm}^{-3}$ ), sollten in erster Linie Streubeiträge der PEO-PTBMA-Schichtfolge zu

erwarten sein. Zum einen sind die erhaltenen Langperioden wesentlich größer als die kristallinen Lamellen, zum anderen erhält man in der PEO-Schmelze mittels SAXS etwa dieselbe Langperiode (Beispiel Probe ah 192 in Abb. 45b). In der Schmelze wird allerdings aufgrund geringerer mittlerer PEO-Elektronendichte kein so scharfes Maximum erreicht. Die in Abb. 44a erkennbaren zweiten Schultern bzw. Maxima sind Reflexe 2. Ordnung.



(a)

(b)

Abb. 45 (a) SAXS-Untersuchungen an Diblockcopolymeren mit konstanter PTBMA- und variabler PEO-Blocklänge (siehe auch Tab. 6 und 8), (b) SAXS-Streukurven für ah 192 bei Raumtemperatur ( $L = 23,5 \text{ nm}$ ) und in der PEO-Schmelze ( $358 \text{ K}$ ,  $L = 22,4 \text{ nm}$ ), nicht entschmierte Meßkurven

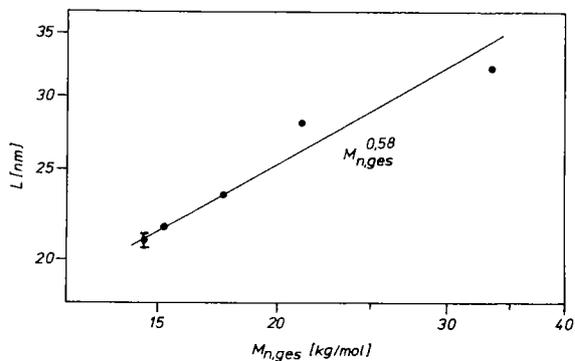


Abb. 46 Langperioden in Abhängigkeit von der Gesamt-molmasse der Diblock-copolymeren (Tab. 6)

Die Langperioden (Tab. 8 auf nächster Seite) stehen im direkten Zusammenhang mit der Gesamt-molmasse, wie auch Abb. 46 zeigt, gemäß

$$L \sim M_{n, \text{ges}}^{0,58 \pm 0,07} \quad (8.5),$$

was eigentlich nur im Falle von (amorph-amorphen) Blockcopolymeren zu erwarten ist.

Das führt zu folgenden Schlüssen:

1. Die Röntgenstreuung erfolgt an PEO-PTBMA-Grenzschichten.
2. Die Domänen liegen bereits in der (PEO)-Schmelze vor, die Größe der Gleichgewichtsdimension ist sicher nahezu erreicht. Dafür spricht, daß Schmelz- und Kristallisationstemperaturen reproduzierbar sind, und zwar auch nach erneutem Abdampfen der Proben aus der THF-Lösung.
3. Das System ist in der PEO-Schmelze ( $T = 358\text{K}$ ) ebenfalls unverträglich.

Aufgrund der Tatsache, daß sich die Dichten in der PEO- bzw. PTBMA-Domäne durch die Kettenstreckung nicht ändern können, lassen sich die Dicken dieser Domänen unter Berücksichtigung des PEO-PTBMA-Schichtmodells wie folgt berechnen.

Tab. 8 Angaben zum Strukturmodell in P(EO-b-TBMA)-Diblockcopolymeren.  $\bar{\Phi}_{\text{PEO}}$ : Volumenanteil amorphes PEO, L: Langperiode, d: Domänendicke,  $l_{\text{10m}}$ : Lamellendicke,  $d_{\text{kr}}$ : Anteil der kristallinen Phase an  $d_{\text{PEO}}$ ,  $\alpha$ : Kristallisationsgrad, N: Anzahl kristalliner Lamellen je PEO-Domäne

| Probe  | $\frac{\bar{\Phi}_{\text{PEO}}}{\%}$ | $\frac{L}{\text{nm}}$ | $\frac{d_{\text{PEO}}}{\text{nm}}$ | $\frac{d_{\text{PTBMA}}}{\text{nm}}$ |
|--------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| ah 174 | 60,2                                 | 32,1±0,5              | 19,3                               | 12,8                                 |
| ah 168 | 38,3                                 | 28,1                  | 10,8                               | 17,3                                 |
| ah 192 | 26,5                                 | 23,5                  | 6,23                               | 17,3                                 |
| ah 191 | 17,8                                 | 21,7                  | 3,86                               | 17,8                                 |
| ah 172 | 12,3                                 | 21,0                  | 2,58                               | 18,4                                 |

| Probe  | $\frac{\alpha}{\%}$ | $\frac{d_{\text{kr}}}{\text{nm}}$ | $\frac{l_{\text{10m}}}{\text{nm}}$ | N    |
|--------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------|
| ah 174 | 56                  | 10,8                              | 3,72                               | 2,91 |
| ah 168 | 56                  | 6,05                              | 3,12                               | 1,94 |
| ah 192 | 58                  | 3,61                              | 2,28                               | 1,58 |
| ah 191 | 58                  | 2,24                              | 1,79                               | 1,25 |
| ah 172 | 50                  | 1,29                              | 1,46                               | 0,88 |

Aus dem Vergleich von Domänengröße und kristalliner Lamellendicke unter Einbeziehung des Kristallisationsgrades kann man auf die Strukturierung der PEO-Domäne schließen. Das in Abb. 47b (nächste Seite) angegebene Modell läßt sich gegenüber anderen Modellvorstellungen (Ein-, Zweilagennmodell) am besten mit den experimentellen Ergebnissen in Tab. 8 in Einklang bringen. D.h., man findet im Nichtgleichgewicht in der kristallinen Domäne eine PEO-

Strukturierung wie im Homo-PEO, allerdings sind die kristallinen Lamellen in den PEO-Domänen der Blockcopolymerer schmäler als im Homo-PEO.

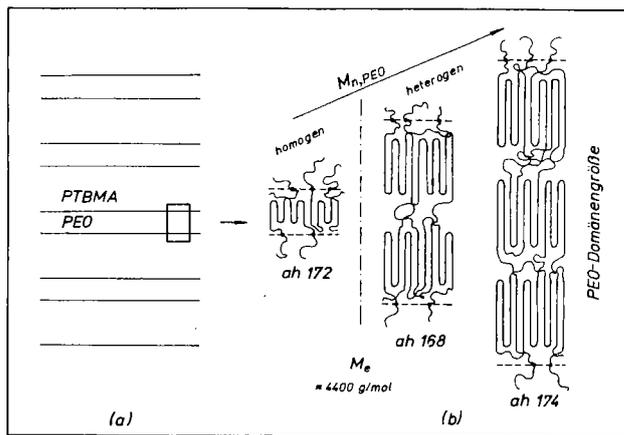


Abb. 47 Strukturmodell für P(EO-b-TBMA)-Di-blockcopolymerer. (a) Domänenschichtfolge, (b) Strukturierung der PEO-Domäne

### 8.2.2. Isotherme Messungen und Aussagen zum Phasenverhalten im thermodynamischen Gleichgewicht

Die Kristallisationskinetik soll mit Hilfe von isothermen Untersuchungen beschrieben werden. Desweiteren sollen aus den Gleichgewichtsschmelztemperaturen Aussagen zur Struktur und Größe der PEO-Domäne im Gleichgewicht erhalten werden.

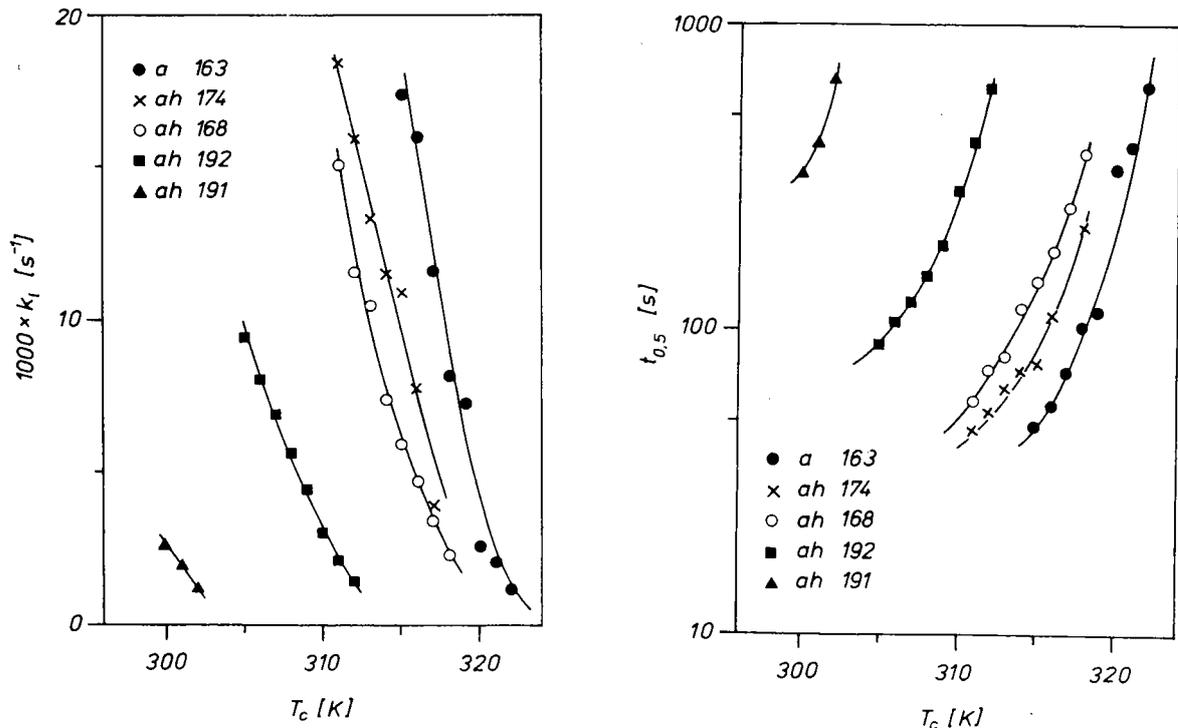


Abb. 48 Abhängigkeit des Avramiparameters  $k_1$  und der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  von der Temperatur und der Blockcopolymerzusammensetzung

Die isothermen Kurvenverläufe lassen sich gut mit der Avrami-Gleichung  $1 - \alpha_A = \exp([-k_1 t]^n)$  beschreiben. Die Avramiparameter  $n$  ergeben sich zu

|          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|
| a 163 :  | n = 2,10 | ah 192 : | n = 2,06 |
| ah 174 : | n = 2,42 | ah 191 : | n = 1,88 |
| ah 168 : | n = 2,34 |          |          |

Der Avramiparameter  $k_1$  und die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  sind in Abhängigkeit von der Temperatur und der Blockzusammensetzung in Abb. 48 (vorangegangene Seite) dargestellt. Aus dem Anstieg der Abhängigkeit  $k_1(T)$  (Abb. 48a) lassen sich qualitativ Aussagen zur Wachstumsgeschwindigkeit machen. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Proben ah 174 (21000 g/mol - 12600 g/mol) und ah 168 (8600 g/mol - 12600 g/mol) unterscheiden sich kaum von denen im Homo-PEO. Mit weiter sinkender PEO-Blocklänge nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit jedoch ab. Das findet ebenfalls Ausdruck in der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  (Abb. 48b). Eine Fortsetzung der Kurven für  $k_1$  und  $t_{1/2}$  nach niedrigen Temperaturen ist aufgrund nicht erreichbarer Kühl- und Heizgeschwindigkeiten nicht möglich. Aus der Analyse nichtisothermer Kristallisationsverläufe nach /27/ sind für eine Verhinderung der Kristallisation während des Kühllaufes und im Gebiet der homogenen Kristallisation beim Kühlen und Heizen Geschwindigkeiten in der Größenordnung 1000...2000 K/min für PEO-haltige Systeme mindestens erforderlich.

Die Abnahme des Avramiparameters  $n$  in Diblockcopolymeren mit abnehmender PEO-Blocklänge ist im wesentlichen auf die abnehmenden Wachstumsdimensionen als Ergebnis geringer werdender Wachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen. Der leichte Anstieg des Avramiparameters  $n$  insbesondere der Proben ah 174 und ah 168 gegenüber Homo-PEO ist sicherlich auf die mit der Existenz der PEO-PTBMA-Phasengrenzflächen verbundenen Vergrößerung der materialfremden Grenzflächen zurückzuführen, was eine Zunahme der heterogenen Keimbildung (im Volumen) zur Folge hätte.

Die Kenntnis der Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_m^0$  ermöglicht die Beschreibung der Struktur und Größe der kristallinen Domäne im Gleichgewicht. Durch Extrapolation der Schmelzpunkt-Kristallisationspunkt-Geraden auf die Gerade  $T_m = T_c$  erhält man die Gleichgewichtsschmelztemperatur /8/. Aus ihr kann die Größe der kristallinen Lamelle  $l_{eq}$  mit der Thomson-Gleichung 2.27b berechnet und mit der Dicke des Gestrecktkettenkristalls  $l_{max}$  bzw. Domänengröße  $d_{PEO}$  verglichen werden.  $l_{max}$  läßt sich wie folgt berechnen:

$$l_{max} = \frac{M_{n,Block}}{M_{n,EO}} 0,278 \text{ nm} \quad (8.6),$$

dabei sind  $M_{n,Block}$  die Molmasse des PEO-Blocks und  $M_{n,EO}$  die Molmasse der EO-Monomereinheit (44,05 g/mol). 0,278nm ist 1/7 der kristallographischen c-Achse (7/2-Helix). Die Anzahl der Kettenfaltungen ergibt sich zu

$$n_f = \frac{l_{max}}{l_{eq}} - 1 \quad (8.7).$$

Die Anzahl der kristallinen PEO-Lamellen je PEO-Schicht wurde nach

$$n_{Schicht} = \frac{d_{PEO}}{l_{eq}} \quad (8.8)$$

berechnet.

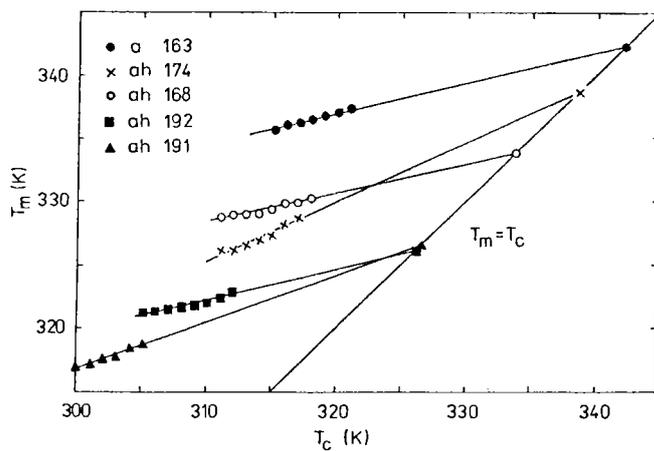


Abb. 49 Hoffman-Weeks-Diagramme für unterschiedliche Diblockcopolymere (siehe auch Tab. 9)

Die Größe der Gleichgewichtsschmelztemperatur ist aus Abb. 49 und Tab. 9 ersichtlich. Es wird deutlich, daß mit steigender PEO-Blocklänge auch die Gleichgewichtsschmelztemperatur zunimmt (a 163: Homo-PEO  $M_n = 9800$  g/mol).

Wie aus Tab. 9 (nächste Seite) ersichtlich, sind sowohl ein- als auch zweilagige Domänenstrukturen in der kristallinen PEO-Domäne möglich. Aus dem Wert für  $n_{Schicht}$  kann man schließen, daß das PEO nahezu perfekt auskristallisiert ( $\alpha \gtrsim 80\%$ ).

Unter Zugrundelegung der Werte für die Proben 2...4 (Tab. 9) erhält man nachfolgende Abhängigkeit (zweilagige Struktur)

$$d_{PEO} \sim l_{eq} \sim Z_{EO}^{0,97 \pm 0,08} \quad (8.9).$$

Tab. 9 Gleichgewichtsangaben zur PEO-Domänenstruktur in P(EO-b-TBMA)-Diblockcopolymeren ( $\Delta T$  aus Standardabweichung berechnet)

| Nr. | Probe  | $\frac{T_m^o \pm \Delta T}{K}$ | $\frac{l_{eq}}{nm}$ | $\frac{l_{max}}{nm}$ | $n_{falt}$      | $\frac{d_{PEO}}{nm}$ <sup>3)</sup> | $n_{Schicht}$ |
|-----|--------|--------------------------------|---------------------|----------------------|-----------------|------------------------------------|---------------|
| 1   | a 163  | 342,2±2,2                      | 92,3                | 62 <sup>1)</sup>     | 0 <sup>2)</sup> | -                                  | -             |
| 2   | ah 174 | 338,7±3,1                      | 11,5                | 133                  | 10              | 19,3                               | 1,7           |
| 3   | ah 168 | 334,0±3,5                      | 5,3                 | 54                   | 9               | 10,8                               | 2,0           |
| 4   | ah 192 | 326,3±3,5                      | 2,8                 | 32                   | 10              | 6,2                                | 2,2           |
| 5   | ah 191 | 326,6±2,6                      | 2,9                 | 19                   | 6               | 3,9                                | 1,3           |

1) entspricht  $T = 342,0 K$

2) Gleichgewichtsschmelztemperatur (Gestrecktkristall)

3) aus Tabelle 8

Eine identische Beziehung sollte auch für einlagige Strukturen gefunden werden, dazu reicht aber der eine Meßwert (Probe 5) natürlich nicht aus.

Unter Nutzung der Werte weiterer Diblockcopolymerer mit variabler PTBMA-Blocklänge kann auch noch der Einfluß des Polymerisationsgrades der amorphen Sequenz abgeschätzt werden (Tab. 10).

Tab. 10 Gleichgewichtsangaben zur PEO-Domänenstruktur in P(EO-b-TBMA)-Diblockcopolymeren ( $\Delta T$  aus Standardabweichung berechnet), weitere Diblockcopolymerer

| Nr. | Probe  | $\frac{M_n}{g/mol}$ | $\frac{T_m^o \pm \Delta T}{K}$ | $\frac{l_{eq}}{nm}$ | $\frac{l_{max}}{nm}$ | $n_{falt}$ |
|-----|--------|---------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------|------------|
| 6   | ah 167 | 4300-16800          | 321,7±7,2                      | 2,1                 | 27                   | 12         |
| 7   | ah 168 | 8600-12600          | 334,0±3,3                      | 5,3                 | 54                   | 9          |
| 8   | ah 163 | 9800-10500          | 334,6±2,7                      | 5,7                 | 62                   | 10         |
| 9   | ah 169 | 12700- 8400         | 338,6±1,6                      | 11,2                | 80                   | 6          |
| 10  | ah 171 | 14500- 6600         | 338,6±3,2                      | 11,2                | 92                   | 7          |

Wenn man den Einfluß des PEO-Segments beibehält ( $\sim Z$ ), so ergibt sich für die kristalline Lamellendicke bzw. Domänengröße

$$d_{PEO} \sim l_{eq} \sim Z_{EO}^{0,97 \pm 0,08} Z_{TBMA}^{-(0,53 \pm 0,19)} \quad (8.10).$$

unabhängig von der Wahl des Ein- oder Zweilagigenmodells.

Der große Fehler in Gleichung 8.10 hat seine Ursache in der extrapolativen Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur. Je näher man an die Schmelztemperatur des unendlich dicken Kristalls ( $T_m^\infty = 342,7$  K) herankommt, um so stärker wirkt sich dieser Fehler aus, da in die Berechnung der Lamellendicke ( $T_m^\infty - T_m$ ) eingeht.

Dennoch kann im Rahmen des Meßfehlers eine Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen (Gleichung 4.8 (DiMarzio): Exponenten 1 und  $-0,333$  bzw. Gleichung 4.12 (Whitmore): Exponenten 1 und  $-0,417$ ) festgestellt werden.

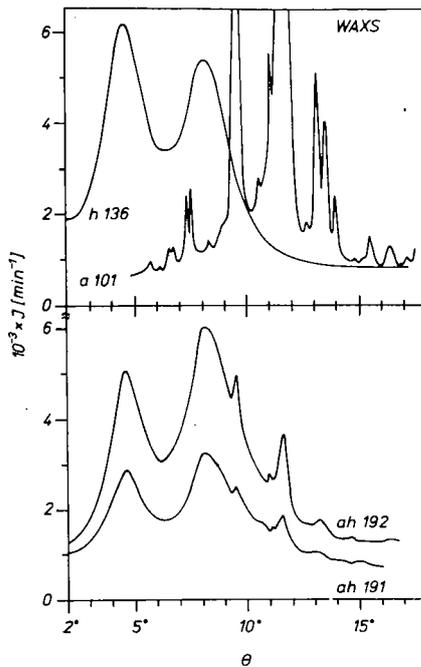
Die Ausbildung ein- oder zweilagiger Domänenanordnungen hängt sicherlich stark mit der Möglichkeit zur Bildung von Verschlaufungen zusammen. Die diesbezügliche kritische Molmasse beträgt für PEO 4400g/mol /36/. Die PEO-Blockmolmasse der Probe ah 191 (Tab. 9) beträgt 3000 g/mol, das Fehlen von Verschlaufungen ermöglicht die Ausbildung einer einzigen PEO-Lamelle je PEO-Domäne. Die Blockmolmassen aller anderen Diblockcopolymerer aus Tab. 9 sind  $\geq 5000$  g/mol, was die Ausbildung einer zweilagigen Domänenstruktur begünstigt.

An  $n_{\text{falt}}$  erkennt man, daß - im Gegensatz zum Homo-PEO - im Gleichgewicht ein Faltenkristall vorliegt. Die Anzahl der Faltungen ist natürlich im Fall der zweilagigen Struktur größer als bei der einlagigen, man erkennt aber auch aus Tab. 9, daß die Anzahl der Kettenfaltungen nahezu unabhängig von der Molmasse des PEO-Segments ist. Die tendenzielle Verringerung der Faltenanzahl in Tab. 10 sollte somit seine Ursache in der Verringerung der PTBMA-Blocklänge haben. Es ergeben sich qualitativ ähnliche Werte  $n_{\text{falt}}$  wie sie von Gervais und Gallot /194, 195/ gefunden wurden, sie sind aber größer als die von Whitmore und Noolandi /126/ vorausgesagten.

Der Übergang vom Nichtgleichgewicht entsprechend der Gleichung 8.3 (Lamellengröße in Knäueldimension  $\sim Z^{1/2}$ , kurzreichweitige Bewegungen) zu Gleichgewichtsdicken gemäß Gleichung 8.10 ( $\sim Z$ ) verlangt ein mit wachsender PEO-Blocklänge stärkeres Ansteigen des Lamellendickenwachstums. Aus Abb. 49 erkennt man deutlich eine Zunahme des Anstieges der  $T_m - T_c$ -Geraden (und somit eine deutliche Zunahme des Lamellendickenwachstums) mit wachsender PEO-Blocklänge (bei Homopolymeren unterschiedlicher Molmasse würden die Geraden etwa parallel verlaufen).

Bei Raumtemperatur ist die Ausbildung des Gleichgewichts schon aufgrund der geringen PTBMA-Beweglichkeit nicht möglich.

### 8.2.3. Röntgenweitwinkeluntersuchungen zur Kristallgitteranalyse



Wie aus Abb. 50 ersichtlich, setzt sich die WAXS-Streukurve im Falle der Blockcopolymeren anteilig aus denen des PEO und PTBMA zusammen (ähnliches gilt auch für PEO-PMMA-Blockcopolymerer /155/). Eine Verschiebung der Peaklage der PEO-Reflexe erfolgt nicht, d.h., auch im Falle kurzer PEO-Blöcke (ah 191: 3000 g/mol; ah 192: 5000 g/mol) bleibt das monokline PEO-Kristallgitter (7/2-Helix) erhalten. Daraus wird ersichtlich, daß die veränderten Schmelz- bzw. Kristallisationstemperaturen nicht auf Gitteränderungen zurückzuführen sind.

Abb. 50 WAXS-Streukurven der Diblockcopolymerer ah 191 und ah 192 im Vergleich zu denen des PEO (a 101) und PTBMA (h 136). Abweichungen der Peaklage kleiner als Schrittweite  $0,1^\circ$ .

### 8.2.4. Langzeitverhalten

Die Bestimmung der Langperiode am Beispiel der Probe ah 174 über einen Zeitraum von einem halben Jahr erbrachte, daß sich die Domänendimensionen im Rahmen des Meßfehlers nicht ändern.

DSC-Messungen zeigten jedoch, daß sich die Schmelztemperatur und somit auch die kristalline Lamellendicke in diesem Zeitraum merklich erhöhten, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Tab. 11 Schmelztemperaturen, Lamellendicken und Langperioden der Probe ah 174 nach einer Temperzeit bei Raumtemperatur

| Temperzeit<br>Tage | $T_m$<br>K          | $l_{lam}$<br>nm | $L$<br>nm |
|--------------------|---------------------|-----------------|-----------|
| 0                  | 330,0               | 3,72            | 32,1      |
| 180                | 335,1               | 6,07            | 32,1      |
| $\infty$           | 338,7 <sup>1)</sup> | 11,53           | -         |

1) aus Hoffman-Weeks-Diagramm (siehe Abb. 49)

Wenn man eine zeitlich konstante Lamellendickenwachstumsgeschwin-

digkeit voraussetzt, so ergibt sie sich zu  $0,15 \cdot 10^{-15}$  m/s bzw. zu 0,013 nm/Tag, d.h., es kommt in den ansonst in ihrer Größe konstanten PEO-Domänen zur Reorganisation der Kristalllamellen. Die für diese Reorganisation notwendigen langreichweitigen Bewegungen werden zwar stark behindert, aber nicht unterdrückt.

### 8.3. P(MMA-b-EO-b-MMA)- und P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren mit zunehmenden PMMA- bzw. PTBMA-Blocklängen

Kretzschmar /155/ stellte Kristallisationsuntersuchungen an P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymeren vor. Im Rahmen dieses Abschnitts sollen Untersuchungen an entsprechenden P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren, die auf dieselbe Weise hergestellt wurden, vorgestellt werden.

Die von Kretzschmar /155/ erhaltenen Ergebnisse sind aus Tab. 12 ersichtlich.

Tab. 12 Thermische Charakterisierung von P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymeren ( $M_{n,PEO} = 20.000$  g/mol)

| Probe |           | $M_{n,PMMA-segment}$<br>g/mol | $T_{c,max}$<br>K | $T_{m,max}$<br>K | $\Delta H_m$ <sup>3)</sup><br>J/g | $\alpha$<br>% |
|-------|-----------|-------------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|---------------|
| A1    | ABA-I a   | 0                             | 318              | 336              | 160                               | 79            |
| A2    | ABA-VII b | 1000                          | 297              | 332              | 92                                | 50            |
| A3    | ABA-V     | 2500                          | 1)               | 329,5            | 56                                | 35            |
| A4    | ABA-I b   | 5000                          | 1)               | 328,5            | 42                                | 31            |
| A5    | ABA-IV b  | 10000                         | -                | -                | -                                 | - 2)          |

1) Kristallisation im Heizlauf

2) Keine Kristallisation im Standard-Kühl-Heizlauf (Abb. 21a). Nach 5monatiger Lagerung bei Raumtemperatur wurde Kristallisation gefunden ( $\Delta H_m = 5$  J/g bei  $T_m = 332$  K). Isotherme Messung von Zschuppe /156b/ erbrachte Kristallisation nach  $T_a = 230$  K ( $t_a = 20$  min) bzw. Schmelzpunkt bei  $T_m = 332$  K)

3) Schmelzenthalpie je Probengesamtmasse

Die Behinderung der Kristallisation in den Triblockcopolymeren ist stärker als in vergleichbaren Blends. So findet man eine Kristallisation im Heizlauf (nach Keimbildung bei 220 K) für

Blend:  $\gtrsim 40$ wt% PMMA

Triblockcopolymer:  $\gtrsim 20$ wt% PMMA

und die Kristallisation (im Standard-Heiz-Kühllauf) setzt ganz

aus für

Blend:  $\geq 70\text{wt\% PMMA}$

Triblockcopolymer:  $\geq 50\text{wt\% PMMA}$ .

Kretzschmar /155/ gibt als Ursache das "Festhalten" der PEO-Enden an.

Die Kristallisation aus der verträglichen Mischung im Falle des PEO/PMMA kann gut verstanden werden, wenn die Beweglichkeit der PMMA-Blöcke in Betracht gezogen wird. Die mit der hohen Glaskemperatur verbundene geringe Beweglichkeit des PMMA führt zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie beim Durchtritt durch die Kristallphasengrenze und zum anderen zu einer Behinderung der mit der Kristallisation verbundenen (partiellen) Phasentrennung.

Die Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen an P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren sind in Tab. 13 und Abb. 51 enthalten.

Tab. 13 Thermische Charakterisierung von P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-blockcopolymeren ( $M_n, \text{PEO} = 15.000 \text{ g/mol}$ )

| Probe   | $M_n, \text{PTBMA-Segm.}$<br>g/mol | $T_{C, \text{max}}$<br>K | $T_{m, \text{max}}$<br>K | $\Delta H_m$<br>J/g | $\alpha$<br>% |
|---------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|---------------|
| hah 182 | 500                                | 306,8                    | 332,5                    | 149                 | 78            |
| hah 184 | 750                                | 306,3                    | 330,2                    | 137                 | 74            |
| hah 179 | 1000                               | 305,1                    | 326,7                    | 115                 | 64            |
| hah 183 | 1100                               | 306,1                    | 328,9                    | 107                 | 60            |
| hah 180 | 1750                               | 305,4                    | 327,3                    | 95                  | 58            |
| hah 181 | 2750                               | 297,2                    | 320,9                    | 77                  | 52            |

1) Schmelzenthalpie je Gesamtprobenmasse

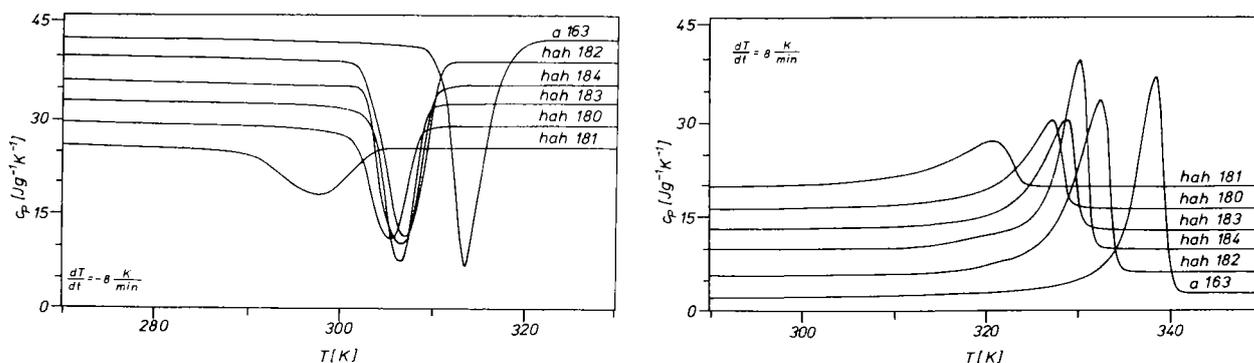


Abb. 51 Kristallisations- und Schmelzverhalten in P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren

Eine so starke Behinderung (vergleiche Kristallisationsgrade in Tab.12 und 13) wie im Falle der P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymeren ist nicht zu beobachten. Dennoch ist auch diesmal der Kristallisationsgrad deutlich niedriger als der in ihrer Zusammensetzung vergleichbaren Blends (siehe Abb. 52).

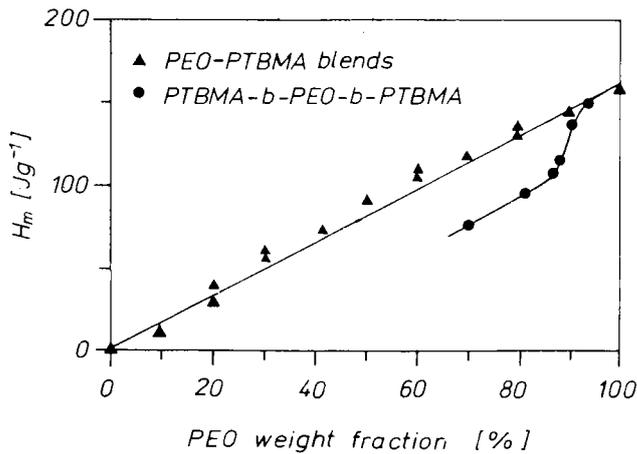


Abb. 52 Kristallisationsgrad von PEO/ PTBMA-Blends und P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren als Funktion der Zusammensetzung

Größere Molmassen als 2750 g/mol sind mit der Methode der Polymerisation mit dem bifunktionellen Initiator K $\alpha$ K nicht erreichbar, es kommt zu Vernetzungen. Dies ist auch im Fall der P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymeren nicht ausschließbar.

Der niedrigere Kristallisationsgrad wird sowohl in PEO/PMMA- als auch in PEO/PTBMA-Triblockcopolymeren durch eine Behinderung der Entfaltung in den PEO-Lamellen verursacht. Das für das Dickenwachstum notwendige Durchziehen der PEO-Kette durch den Kristall ist insbesondere an den PEO-Kettenenden, wenn diese durch Alkylmethacrylatblöcke abgeschlossen sind, stark behindert.

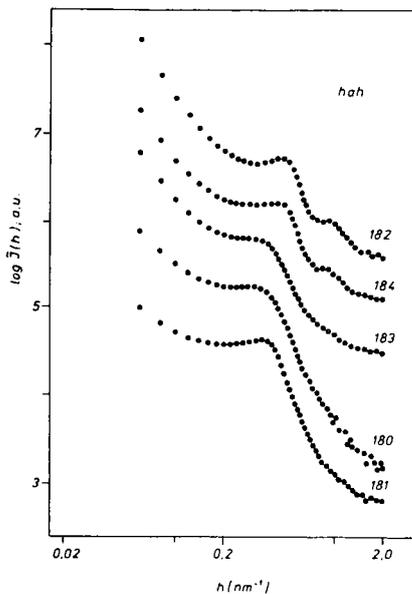


Abb. 53 SAXS-Untersuchungen an P(TBMA-b-EO-TBMA)-Polymeren

Aus Schmelzpunkt- und SAXS-Untersuchungen lassen sich folgende Lamellendicken und Langperioden bestimmen:

Tab. 14 Lamellendicke und Langperiode für P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren

| Probe   | $\frac{M_{n,PTBMA-seq.}}{g/mol}$ | $\frac{l_{lam}}{nm}$ | $\frac{L}{nm}$ |
|---------|----------------------------------|----------------------|----------------|
| hah 182 | 500                              | 4,7                  | 11,8           |
| hah 184 | 750                              | 3,7                  | 12,1           |
| hah 179 | 1000                             | 2,9                  | -              |
| hah 183 | 1100                             | 3,3                  | 14,9           |
| hah 180 | 1750                             | 3,0                  | 15,3           |
| hah 181 | 2750                             | 2,1                  | 15,5           |

(hah 179 nicht mit SAXS vermessen, da ähnlich zu hah 183).

Die Vergrößerung der Langperiode ist ausschließlich auf die Zunahme der PTBMA-Blöcke bzw. -Domänen zurückführbar. Möglicherweise kommt es beim Überschreiten der PTBMA-Molmasse von etwa 1000 g/mol zu einem Strukturumschlag (amorphe PEO/PTBMA-Mischphase --> entmischte PTBMA-Phase oder ein Übergang zwischen zwei verschiedenen Domänenformen). Eine Klärung war bisher nicht möglich.

Aus isothermen Messungen folgt, daß die Kristallisationskinetik im Falle der P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren nur geringfügig durch die PTBMA-Blocklänge beeinflusst wird. Die Lamellendicke ist im Gleichgewicht etwa um  $\approx 50\%$  größer als die bei der Kristallisation aus der Schmelze. Das kann auf geringe PTBMA-Blocklängen bzw. den kleinen Variationsbereich von 500...2750 g/mol zurückgeführt werden.

#### 8.4. Blockcopolymeren mit alternierender Blockstruktur

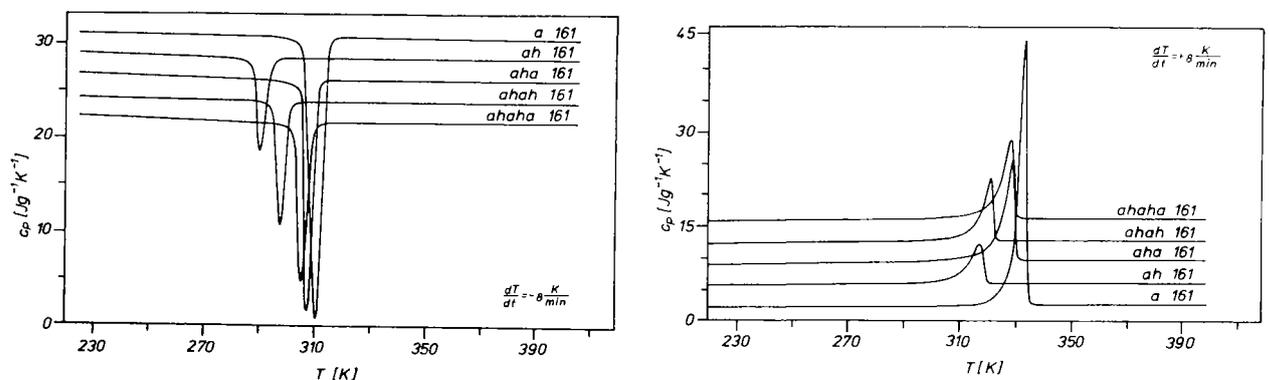


Abb. 54 Kristallisations- und Schmelzverhalten der Blockcopolymeren der Serie a...ahaha 161

Das thermische Verhalten von alternierenden Multiblockcopolymeren zeigt besonders deutlich den Einfluß des Kettenabschlusses mit einem PEO- oder PTBMA-Block. Aus Abb. 54 und Tab. 15 (nächste Seite) ist ersichtlich, daß mit der alternierenden Struktur auch ein Alternieren der Kristallisations- und Schmelztemperaturen bzw. der Kristallisations- und Schmelzenthalpien zu beobachten ist. In jedem Fall führt ein freies PEO-Kettenende zu vergrößerten Werten. Man erkennt aber auch, daß sich dieser Effekt mit zunehmender Blockzahl verringert.

Dieser Trend kann auch bei kristallisationskinetischen Untersu-

chungen beobachtet werden. Man erhält für die Serie 161 folgende Avramiparameter  $n$

|                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| a 161 : $n = 2,33$   | ahah 161 : $n = 2,79$  |
| ah 161 : $n = 2,96$  | ahaha 161 : $n = 2,98$ |
| aha 161 : $n = 2,54$ |                        |

Tab. 15 Thermische Charakterisierung der Multiblockcopolymeren der Serien 161 und 160

| Probe     | $\frac{M_n}{\text{g/mol}}$<br>letzter Block | $\frac{M_{n, \text{ges}}}{\text{g/mol}}$ | $\frac{T_{c, \text{max}}}{\text{K}}$ | $\frac{T_{m, \text{max}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta H_m}{\text{J/g}}$ <sup>1)</sup> | $\frac{\alpha}{\%}$ |                  |
|-----------|---|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------|------------------|
| a 161     | 4000  | 4000                                     | 314                                  | 330                                  | 159   | 78                  |                  |
| ah 161    | 4200  | 8200                                     | 294                                  | 311                                  | 48  | 49                  |                  |
| aha 161   | 4200  | 12400                                    | 311                                  | 324                                  | 98  | 73                  |                  |
| ahah 161  | 4300  | 16700                                    | 301                                  | 317                                  | 57  | 57                  |                  |
| ahaha 161 | 4300  | 21000                                    | 309                                  | 323                                  | 79  | 65                  |                  |
| h 160     | 4300  | 4300                                     | -                                    | -                                    | -   | -                   |                  |
| ha 160    | 4100  | 8400                                     | 308                                  | 240                                  | 330   | 105                 | 91 <sup>2)</sup> |
| hah 160   | 4000  | 12400                                    | 291                                  | -                                    | 319   | 40                  | 59               |
| haha 160  | 4200  | 16600                                    | 299                                  | -                                    | 325   | 66                  | 65               |
| hahah 160 | 4300  | 20900                                    | 294                                  | -                                    | 323   | 54                  | 67               |

1) Schmelzenthalpie je Probengesamtmasse

2) mit PEO-Anteil aus IR-Messung

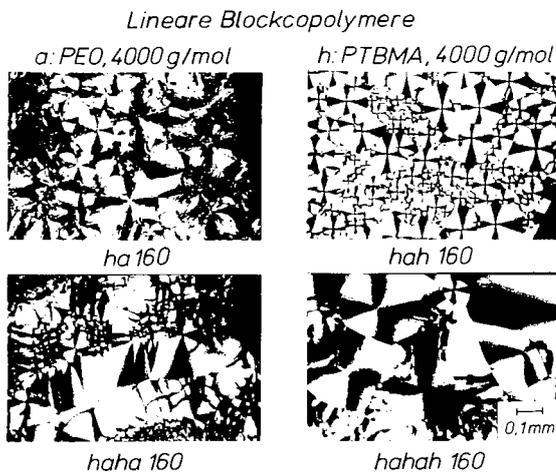


Abb. 55 Sphärolithbildung in den Multiblockcopolymeren der Serie 160

Ein freies PEO-Kettenende bewirkt eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit  $G$  (bzw.  $k_1$ ) bzw. eine Verringerung der Halbwertszeit  $t_{1/2}$ . Die Zunahme des Avramiparameters  $n$  ist auf die Zunahme thermischer Keimbildung an den PEO-PTBMA-Grenzflächen zurückzuführen. Aufgrund der geringeren Wachstumsgeschwindigkeit der Proben hah und hahah 160 gegenüber denen mit ein-

seitigem PEO-Abschluß entstehen in den Proben hah und hahah 160, wie Abb. 55 zeigt, geordnetere Sphärolithstrukturen.

In Tab. 16 sind die ermittelten Lamellendicken und Langperioden (siehe auch Abb. 56) zusammengestellt.

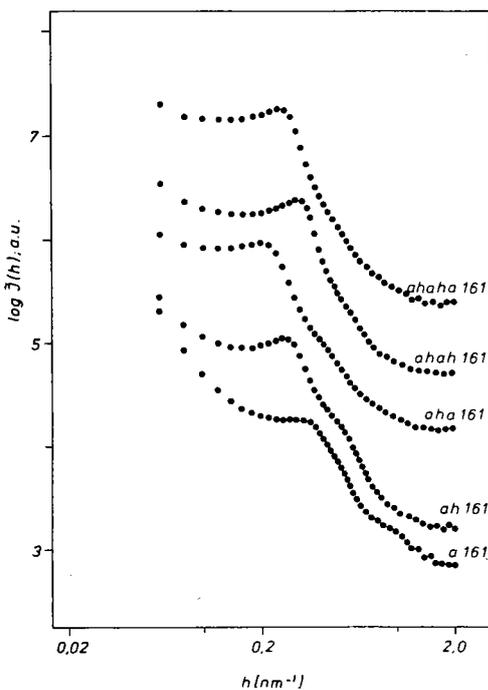


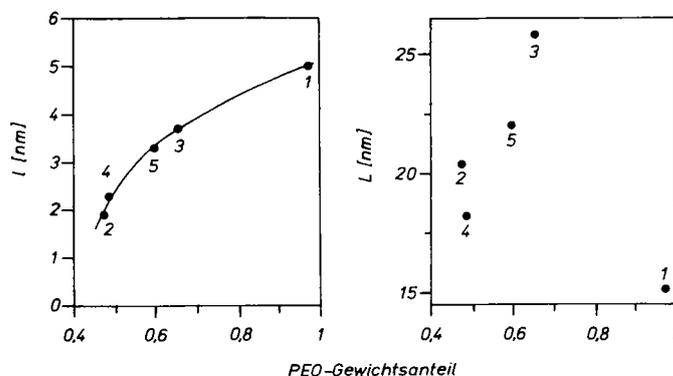
Abb. 56 SAXS-Untersuchungen an Multiblockcopolymeren

Tab. 16 Lamellendicken und Langperioden für die Multiblockcopolymerserie 161

| Probe     | $\frac{W_{PEO}}{\%}$ | $\frac{l_{lam}}{nm}$ | $\frac{L}{nm}$ |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------|
| a 161     | 97,0                 | 5,0                  | (15,1)         |
| ah 161    | 47,3                 | 1,9                  | 20,4           |
| aha 161   | 65,2                 | 3,7                  | 25,8           |
| ahah 161  | 48,4                 | 2,3                  | 18,2           |
| ahaha 161 | 59,5                 | 3,3                  | 22,0           |

Ein hinzugefügter PEO-Block vergrößert sowohl die Lamellendicke als auch die PEO-Domäne. Die Langperiode für die Probe a 161 gilt für eine kristallin-amorphe PEO-Schichtfolge. Daß sie größer als die Lamellendicke  $l_{lam}$  ist, liegt an der unumgänglichen Lagerung zwischen Probenpräparation und Messung von ca. 12 Stunden und dem damit verbundenen Dickenwachstum. Am Beispiel

der Probe ah 174 konnte gezeigt werden, daß eine zeitliche Vergrößerung der Domänenstruktur der Blockcopolymeren nicht stattfindet.



Wie Abb. 57 zeigt, ist die Lamellendicke stark vom PEO-Anteil (aber nichtlinear) abhängig. Die Langperiode bzw. die Identitätsperiode sind jedoch nicht in erster Linie vom PEO-Anteil abhängig, sondern von der Blockcopolymerstruktur.

Abb. 57 Lamellendicke und Langperiode in Multiblockcopolymeren der Serie 161 in Abhängigkeit vom PEO-Anteil. Die Ziffern bedeuten: 1...5: a, ah, aha, ahah, ahaha 161

Tab. 17 gibt die Größen für die Lamellendicke  $l_{lam}$  im Gleichgewicht und die Anzahl der zu erwartenden Kettenfaltungen an (siehe Gleichungen 8.6 und 8.7). In Abb. 58 sind die dazugehörigen Hoffman-Weeks-Diagramme abgebildet.

Tab. 17 Gleichgewichtsschmelztemperatur und ableitbare Größen für die Multiblockcopolymerreihe 161 ( $\Delta T$  aus Standardabweichung berechnet)

| Probe     | $\frac{T_m^0 \pm \Delta T}{K}$ | $\frac{l_{eq}}{nm}$ | $\frac{l_{max}}{nm}$ | $n_{falt}$ |
|-----------|--------------------------------|---------------------|----------------------|------------|
| ah 161    | $322,5 \pm 2,3$                | 2,3                 | 25,3                 | 10         |
| aha 161   | $339,1 \pm 2,1$                | 12,8                | 25,9 <sup>1)</sup>   | 1          |
| ahah 161  | $322,4 \pm 3,8$                | 2,3                 | 25,9 <sup>1)</sup>   | 10         |
| ahaha 161 | $337,5 \pm 3,2$                | 8,9                 | 25,9 <sup>1)</sup>   | 2          |

1) Ein Gestrecktkettenkristall kann nur aus jedem einzelnen PEO-Teilblock gebildet werden

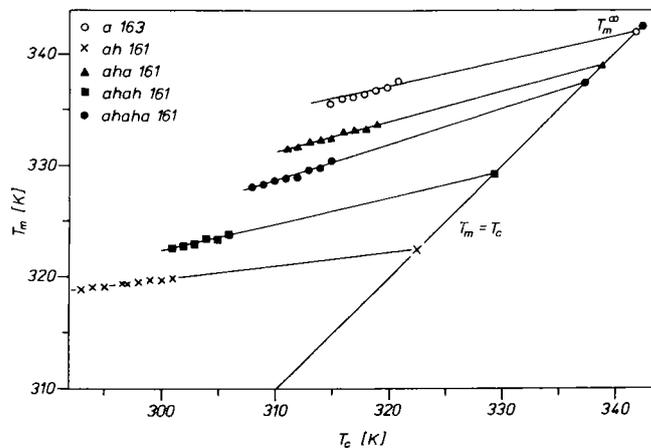


Abb. 58 Hoffman-Weeks-Diagramme für unterschiedliche Multiblockcopolymerer (siehe Tab. 17)

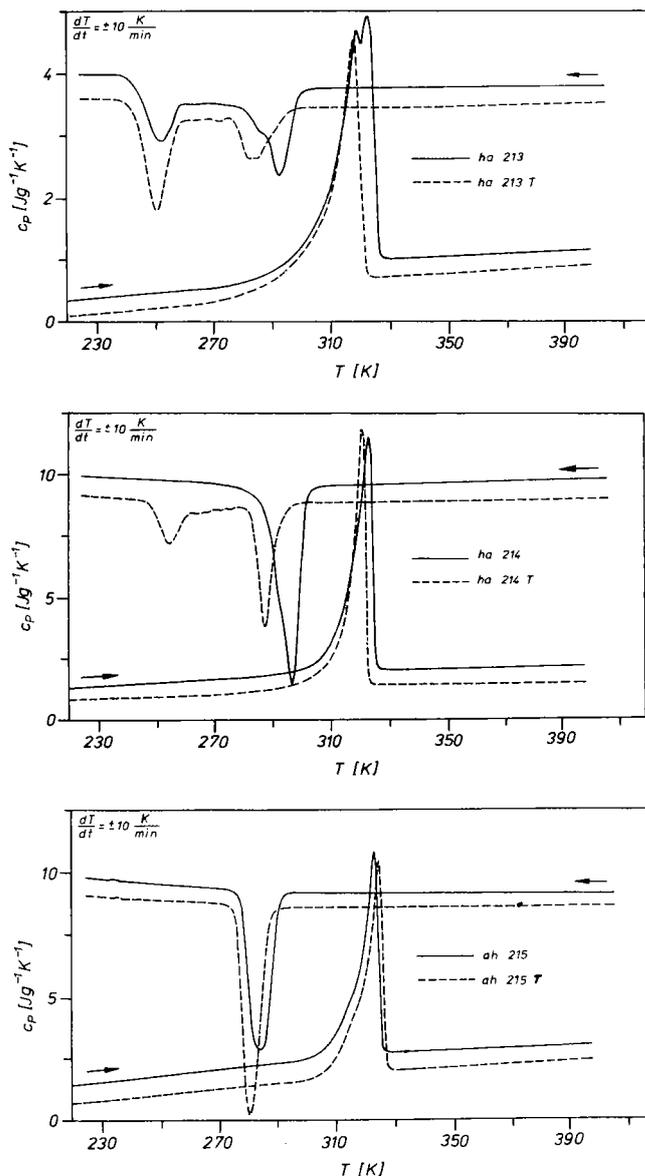
Es ist sehr deutlich, daß die Struktur eines (kristallin-amorphen) Multiblockcopolymeren einen starken Einfluß auf die Gleichgewichtsstruktur hat. Freie PEO-Kettenenden an beiden Blockcopolymerenden ermöglichen eine geringere Anzahl von Kettenfaltungen. Zum einen ermöglicht ein freies PEO-Kettenende ein stärkeres Dickenwachstum, zum anderen erfolgt durch die Verknüpfung mit weiteren PEO-Blöcken eine Aufweitung der (PEO)-Domäne durch die Einlagerung gleichartiger Blöcke in dieselben Domänen. D.h., es sind größere Lamellendicken und somit kleinere Faltenzahlen möglich.

In den Multiblockcopolymererien können zwei Tendenzen beobachtet werden. Erstens: Mit komplizierter werdender Blockstruktur nehmen die Domänengrößen bzw. Lamellendicken ab. Zweitens: Ein freier

PEO-Endblock führt zu vergrößerten PEO-Domänen bzw. kristallinen Lamellendicken. Aus der Bestimmung von Dichte und Kristallisationsgrad wird ersichtlich, daß sich die Polymerdichten in den Domänen nicht ändern (siehe auch Anlage 12).

### 8.5. Sternförmige Blockcopolymere

Abb. 59 zeigt Untersuchungen an dreiarmligen sternförmigen Blockcopolymeren. Bei den Proben ha 213 T und ha 214 T befinden sich die PEO-Blöcke in der Mitte der Sterne, beim ah 215 T an den Enden des Sternes. Die Blöcke sind in allen Proben etwa gleich groß und betragen etwa 3500 g/mol.



Zwei wichtige Schlüsse können gezogen werden:

1. Die Anordnung der PEO-Blöcke im Inneren des Sterns führt zu einer größeren Kristallisationsbehinderung. Das erkennt man an der Abnahme der Kristallisationstemperaturen bzw. dem Einsatz der Tieftemperaturkristallisation (Abb. 59).
2. In den sternförmigen Blockcopolymeren kommt es zu größerer Kristallisationsbehinderung als in ihren Diblockcopolymerprecursoren.

Es liegt der Schluß nahe, daß es im Falle der sternförmigen Blockcopolymere zu einer Reduzierung der Domänengrößen gegenüber ihren Precursoren kommt.

Abb. 59 Kristallisations- und Schmelzverhalten von sternförmigen Blockcopolymeren im Vergleich zu ihren Diblockprecursoren

Im Abschnitt 8.1. wurde darauf hingewiesen, daß der Umsatz aufgrund des verwendeten Initiators Kalium-2-methoxyethoxid nicht vollständig ist, d.h., in den sternförmigen Blockcopolymeren ist ein (kleiner) Anteil Homo-PEO und Diblockprecursoren vorhanden. Das Homo-PEO bzw. die Diblockprecursoren werden aber, wie noch im Abschnitt 8.7. gezeigt wird, aufgrund ihres geringen Anteils in die Domänenstruktur des sternförmigen Blockcopolymeren eingebaut, so daß das beschriebene thermische Verhalten weitgehend von den sternförmigen Blockcopolymeren geprägt wird.

### 8.6. Einfluß des Initiators auf das thermische und Phasenverhalten

Die Schmelzenthalpie reagiert sehr empfindlich auf die Kristallisationskinetik, wie Abb. 60 zeigt. Fehlendes oder geringes Dickenwachstum führt zu einer Verringerung des Kristallisationsgrades.

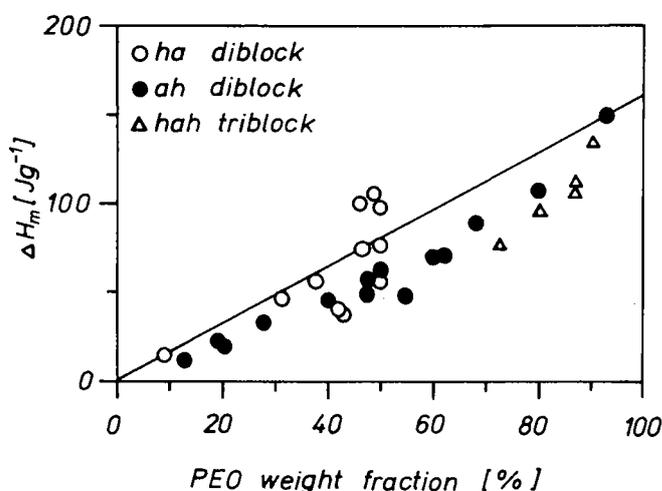


Abb. 60 Abhängigkeit der Schmelzenthalpie je Probengesamtmasse von der Zusammensetzung und dem Blockcopolymerertyp

Bei den Blockcopolymeren des Typs ha (O) befindet sich der Initiator am PTBMA-Blockende, so daß das PEO tatsächlich einseitig frei ist. In Blockcopolymeren dieses Typs wird ein Kristallisationsgrad erreicht, der weitgehend dem der binären Mischung entspricht. Bei Blockcopolymeren vom Typ ah (●) ist der PEO-Block auf der einen Seite mit dem PTBMA-Block und auf der anderen Seite mit dem Initiator Cumylkalium abgeschlossen. Bereits dieser Initiator kann nicht

mehr durch den Kristall gezogen werden und behindert ebenfalls das Dickenwachstum (ähnliches wurde von Kovacs /47c/ an der in ihrer Größe vergleichbaren Diphenylgruppe nachgewiesen). Eine noch stärkere Behinderung kann durch Vergrößerung des Endblocks wie z.B. im Falle der P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren (Δ) erreicht werden.

### 8.7. Kristallisations- und Phasenverhalten in Homo-PEO/Blockcopolymer-Mischungen

Der Einfluß des Zusatzes freier PEO-Kettenenden (d.h. durch den Zusatz von Homo-PEO) war Gegenstand weiterer Kristallisationsuntersuchungen.

Von Kretzschmar /155/ wurden Untersuchungen an Mischungen des nicht kristallisationsfähigen (im Sinne des Standard-Heiz-Kühl-Zyklus gemäß Abb. 21a) Triblockcopolymeren ABA-IV b (A5) (10000 g/mol - 20000 g/mol - 10000 g/mol) mit Homo-PEO ( $M_n \approx 30000$  g/mol) vorgestellt. Es zeigte sich eine spürbare Kristallisation. Die Ergebnisse sind in Tab. 18 zusammengestellt.  $\Delta H_{m,add}$  und  $\alpha_{add}$  sind auf den Anteil des hinzugemischten PEOs berechnet. Zusätzlich sind in der Tabelle noch die Werte für Blends mit 50...60wt% PEO angegeben.

Tab. 18 Thermische Charakterisierung von Triblockcopolymer-Homopolymerblends

| Probe   | $T_{m,max}$<br>K  | $\Delta H_{m,add}$ <sup>1)</sup><br>J/g | $\alpha_{add}$ <sup>1)</sup><br>% |
|---|-------------------|---|-----------------------------------|
| D1 100wt% ABA-IV b + 0,5wt% PEO <sup>2)</sup> | 324,6             | 85                                      | 42                                |
| D2 100wt% ABA-IV b + 2wt% PEO <sup>2)</sup>   | 327,9             | 83                                      | 41                                |
| D3 100wt% ABA-IV b + 5wt% PEO <sup>2)</sup>   | 327,2             | 88                                      | 43                                |
| D4 100wt% ABA-IV b + 10wt% PEO <sup>2)</sup>  | 326,8             | 177                                     | 87                                |
| 50wt% PMMA + 50wt% PEO <sup>3)</sup>          | 335,1             | 100                                     | 49                                |
| 45wt% PMMA + 55wt% PEO                        | 335 <sup>4)</sup> | 110 <sup>4)</sup>                       | 54 <sup>4)</sup>                  |
| 40wt% PMMA + 60wt% PEO                        | 334,6             | 121                                     | 59                                |

1) Schmelzenthalpie pro hinzugemischtes PEO bzw. Kristallisationsgrad pro hinzugemischtes PEO

2) Anteile PEO auf 100 Gewichtsanteile des Blockcopolymeren

3) Molmasse je 10000 g/mol

4) Werte durch lineare Interpolation

Aus den Werten der Tab. 18 wird deutlich, daß für einen hinzugemischten PEO-Anteil  $\leq 5wt\%$  im wesentlichen nur das Homo-PEO auskristallisiert (Gesamtanteil PEO in den Mischungen etwa 50...55wt%). Das PEO in den Blockcopolymeren sorgt dafür, daß für das Homo-PEO eine "scheinbare" PEO-Konzentration von etwa 50wt% und eine damit verbundenen Glaskontemperaturverringerng (gegenüber dem PMMA) des Systems wirksam wird. Bei weiter steigendem PEO-

Anteil sollte aber zusätzlich auch eine Induzierung der Kristallisation des Blockcopolymeren (siehe den hohen Kristallisationsgrad der Probe D4) auftreten. Eine so hohe Lamellendicke wie im PEO/PMMA-Blend kann aber im Homo-PEO/Blockcopolymerblend (aus den Schmelztemperaturen ersichtlich) nicht erreicht werden, was auf die geringe Beweglichkeit der Blockcopolymerkette zurückführbar ist.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch im System PEO/PTBMA ausgeführt. Zum Einsatz kamen die Blockcopolymeren ha 213 T und ah 172, die teilweise bzw. ausschließlich Tieftemperaturkristallisation um 240...250 K aufweisen. Die Molmasse des hinzugemischten PEOs betrug etwa 4000 g/mol. (ha 213 T: 3 x (3500 g/mol - 3500 g/mol), ah 172: 2000 g/mol - 12600 g/mol). Die Ergebnisse sind in Abb. 61 und in Tab. 19 und 20 zusammengestellt.

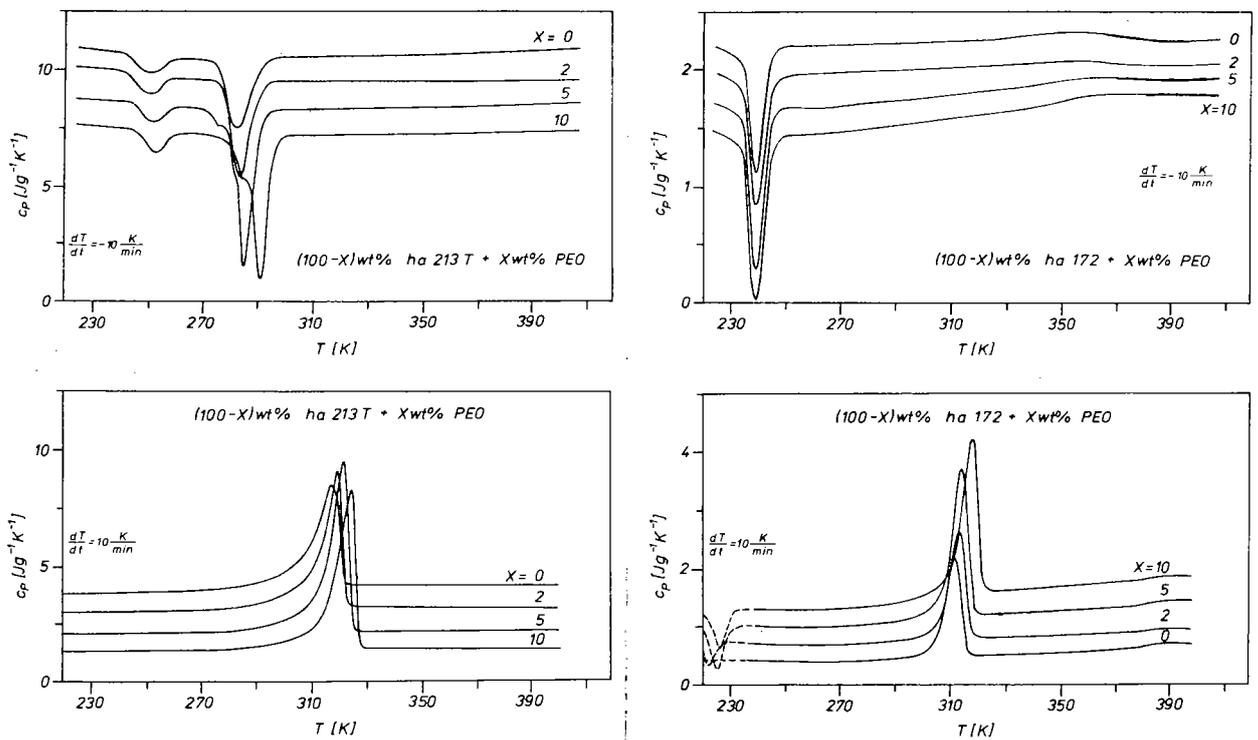


Abb. 61 Kristallisations- und Phasenverhalten von ha 213 T/PEO- und ah 172/PEO-Blends

Trotz des Hinzumischens von Homo-PEO treten keine weiteren Kristallisationspeaks (für reines Homo-PEO um 310 K) auf. Im Fall der ha 213 T/PEO-Mischung wird die Kristallisationsenthalpie des Peaks bei 285 K (heterogene Keimbildung) mit steigendem PEO-

Zusatz vergrößert und die Peaklage verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die Kristallisationsenthalpie des Peaks bei 250 K (homogene Keimbildung) erhöht sich dagegen nur unbedeutend, die Peaklage verschiebt sich nur um etwa 2,5 K gegenüber dem der heterogenen Keimbildung, der sich um etwa 9 K verschiebt. In der ah 172/PEO-Mischung tritt ebenfalls eine Vergrößerung der Kristallisationsenthalpie, aber keine Vergrößerung der Kristallisationstemperatur auf.

Tab. 19 Thermische Charakterisierung von ha 213 T/PEO-Blends

| Probe                    | $T_{c1,max}$<br>K | $\Delta H_{c1}$ <sup>1)</sup><br>J/g | $T_{c2,max}$<br>K | $\Delta H_{c2}$ <sup>1)</sup><br>J/g |
|--------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 100wt% ha213T            | 249,6             | 7,54                                 | 282,5             | 29,1                                 |
| 98wt% ha213T + 2wt% PEO  | 250,3             | 7,79                                 | 282,6             | 33,7                                 |
| 95wt% ha213T + 5wt% PEO  | 251,7             | 6,36                                 | 285,1             | 47,6                                 |
| 90wt% ha213T + 10wt% PEO | 252,1             | 7,62                                 | 291,5             | 44,7                                 |

| Probe                    | $T_{m,max}$<br>K | $l_{lam}$<br>nm | $\Delta H_m$ <sup>1)</sup><br>J/g | $\alpha_{add}$<br>% |
|--------------------------|------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------|
| 100wt% ha213T            | 318,0            | 1,87            | 52,4                              | -                   |
| 98wt% ha213T + 2wt% PEO  | 319,9            | 2,02            | 57,9                              | 110                 |
| 95wt% ha213T + 5wt% PEO  | 322,3            | 2,26            | 68,5                              | 171                 |
| 90wt% ha213T + 10wt% PEO | 324,8            | 2,58            | 67,1                              | 77                  |

1) Schmelzwärme je Probengesamtmasse

2) Kristallisationsgrad des hinzugemischten PEO (bei konstant angenommenen Kristallisationsgrad von ha 213 T)

Daraus folgt, daß das hinzugemischte PEO keine eigene Phase ausbildet, sondern Bestandteil der PEO-Domänen wird. Am Beispiel des ha 213 T/PEO-Blends erkennt man an der Zunahme der Kristallisationsenthalpie, daß es im wesentlichen in die größten bestehenden Domänen eingelagert wird, denn die heterogene Keimbildung erfolgt in den größeren Domänen. Die erhöhten Kristallisationstemperaturen wiesen auf eine Aufweitung der PEO-Domäne mit zunehmenden Anteil zugemischten PEOs hin.

Durch die Zumischung kommt es in beiden Systemen zu erhöhten Schmelztemperaturen und, damit verbunden, zu größeren Lamellendicken (Anstieg um etwa 35% bzw. 25% bei einer Zumischung von 10wt% PEO zu ha 213 T bzw. ah 172). Die erhöhte Schmelztemperatur weist somit auf erhöhte Kristallperfektion (weniger Faltungen

z.B.) hin, eine Zunahme der PEO-Domäne erscheint möglich.

Tab. 20 Thermische Charakterisierung von ah 172/PEO-Blends

| Probe                    | $T_{c,max}$ | $\frac{\Delta H_c}{J/g}$ <sup>2)</sup> | $T_{m,max}$ | $l_{lam}$ | $\frac{\Delta H_m}{J/g}$ <sup>2)</sup> | $\alpha_{add}$ <sup>3)</sup> |
|--------------------------|-------------|--|-------------|-----------|--|------------------------------|
|                          | K           | J/g                                    | K           | nm        | J/g                                    | %                            |
| 100wt% ah 172            | 239,6       | 6,9                                    | 311,8       | 1,49      | 12,4 <sup>1)</sup>                     | -                            |
| 98wt% ah 172 + 2wt% PEO  | 238,3       | 6,4                                    | 313,7       | 1,59      | 13,8                                   | 36                           |
| 95wt% ah 172 + 5wt% PEO  | 238,9       | 8,2                                    | 314,6       | 1,64      | 17,6                                   | 52                           |
| 90wt% ah 172 + 10wt% PEO | 239,5       | 9,1                                    | 318,1       | 1,87      | 19,4                                   | 35                           |

1)  $\alpha \approx 45\%$

2) Schmelz- und Kristallisationsenthalpie je Probengesamtmasse

3) Kristallisationsgrad des hinzugemischten PEO unter der Annahme, daß das Diblockcopolymer ah 172 keinen vergrößerten Kristallisationsgrad aufweist

Für das Blend ah 172/PEO findet man einen Kristallisationsgrad für das hinzugemischte PEO in derselben Größenordnung wie dem des Diblockcopolymeren (etwa  $\alpha = 45\%$ ). Das bedeutet, daß diese zusätzliche Kristallisation im wesentlichen auf die des zugemischten PEOs zurückzuführen ist. Für dieses hinzugemischte PEO gelten ansonst aufgrund der Tatsache, daß es Bestandteil der PEO-Domäne ist, dieselben Bedingungen wie für die Kristallisation des Diblockcopolymeren.

Im Fall des Blends ha 213 T/PEO findet man einen Kristallisationsgrad, der, wenn er nur auf das hinzugemischte PEO bezogen wird, zu groß ist (zum Teil über 100%). Das bedeutet, daß zusätzlich zur Kristallisation des PEO auch eine Kristallisationsinduzierung insbesondere der in der Probe ha 213 T enthaltenen Diblockprecursoren und Homo-PEO auftreten muß. Dabei besteht allerdings in dieser Probe auch die Möglichkeit, daß es (unter Umständen durch die weitere Zugabe von Homo-PEO) beim Abdampfen aus der THF-Lösung zu Fraktionierungseffekten in der mehrkomponentigen Probe ha 213 T kommen kann. Aus den Kristallisationsenthalpien kann abgeschätzt werden, daß die Probe ha 213 T etwa 30wt% Homo-PEO enthalten könnte.

Die hohe Beweglichkeit des Homo-PEO (aufgrund der freien Kettenenden) ist die Voraussetzung dafür, daß es ohne weiteres in entsprechende Domänen eingebettet wird und zu einer erhöhten Kristallperfektion beitragen kann.

### 8.8. Unterschiede bei der Strukturbildung für die Kristallisation aus der Schmelze und aus der verdünnten Lösung

Wie aus Abb. 62 ersichtlich ist, können mittels TEM im Falle der Domänenbildung bzw. Kristallisation aus der verdünnten Lösung lamellare Domänenstrukturen beobachtet werden. Für die Kristallisation aus der Schmelze (Tempertemperatur in der Schmelze  $T=403\text{K}$ , das ist oberhalb der Glas temperatur des PTBMA) können solche Strukturen nicht beobachtet werden. Es sind zwar Strukturen erkennbar, jedoch rühren sie aufgrund ihrer Größe (siehe Maßstab) nicht von Domänenstrukturen her.

Bei der Kristallisation aus der Schmelze ergeben sich keine so ausgeprägten großräumlichen Domänenstrukturen. Daß Domänenstrukturen aber tatsächlich vorhanden sind, beweisen die Röntgenkleinwinkelstreu kurven.

Die Ausbildung weiträumiger Domänenstrukturen in der Lösung ist aufgrund der in der Lösung flexibleren Polymerketten und weiterer Reduzierung der Glas temperatur des Polymer-Lösungsmittel-Systems möglich.

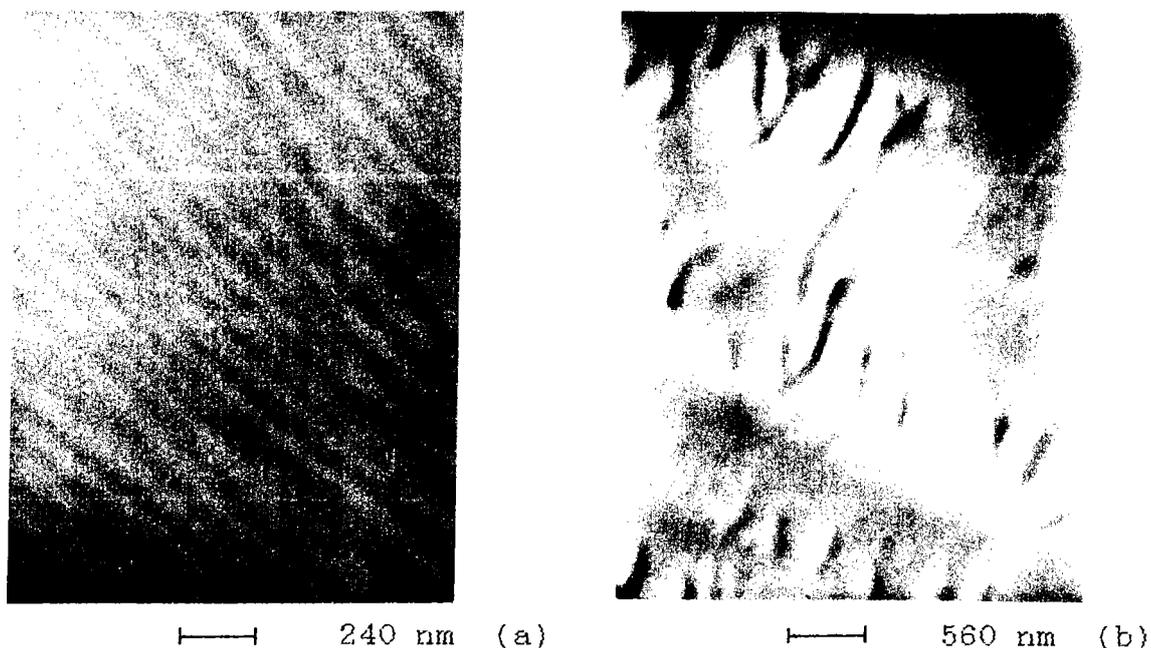


Abb. 62 (a) TEM-Aufnahme für ah 162, Kristallisation aus der Lösung, Film aus THF/Ethanol ( $V/V = 1/1$ ), Kontrastierung mit Natriumreinekat  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  (Kontrastierung des PEO); (b) TEM-Aufnahme für aha 161, Kristallisation aus der Schmelze, Kontrastierung mit Hydrazin/ $\text{OsO}_4$  (Kontrastierung des PTBMA); (a) aus /147/

## 9. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt physikalische Untersuchungen an Blends und Blockcopolymeren der Systeme PEO/PTBMA und PEO/PMMA. Einerseits sollen Möglichkeiten zur Stoffcharakterisierung und andererseits das Kristallisations- und Phasenverhalten in amorph-kristallinen Blockcopolymeren unterschiedlicher Struktur beschrieben werden. Das PEO stellt die kristalline Komponente dar, PMMA und PTBMA sind weitgehend amorph.

Die untersuchten Polymere wurden anionisch polymerisiert. Die PEO/PTBMA-Blockcopolymere weisen gegenüber den PEO/PMMA-Blockcopolymeren eine übersichtlichere Struktur auf, da durch den Einsatz von TBMA der Anteil von Nebenreaktionen, die an der Carbonylgruppe ansetzen, stark vermindert werden kann. Zum weiteren wird dadurch auch die Synthese komplizierter aufgebauter Multi-blockcopolymere möglich.

In beiden Blockcopolymerensystemen kann eine starke Strukturabhängigkeit des Kristallisations- und Schmelzverhaltens beobachtet werden. Dabei stellt der PEO-Anteil nicht den einzigen Parameter dar, sondern die Blockstruktur, das Vorhandensein freier PEO-Enden sowie die Polymerverträglichkeit stellen ebenso wichtige Einflußgrößen dar.

Das Vorhandensein eines freien PEO-Blocks am Blockcopolymerkettenende führt in jedem Falle zu erhöhten Schmelz- und Kristallisationstemperaturen sowie erhöhter Kristallinität. Unabhängig von weiteren Parametern zeigt der Einfluß freier PEO-Kettenenden, daß großmaßstäbliche Bewegungen des PEO z.B. für das Lamellendickenwachstum (Durchziehen der PEO-Ketten durch den Kristall) und die Ausbildung der Domänen im Fall der PEO/PTBMA-Blockcopolymere wichtig sind. Der Abschluß der Blockcopolymerkette mit amorphen Blöcken führt auf jeden Fall zu einer Einschränkung des Kristall-dickenwachstums bzw. zu geringerer Kristallperfektion, was in verringerter Kristallinität zum Ausdruck kommt.

In Substanzen mit geringer Kristallinität führt der Zusatz von geringen Mengen Homo-PEO zu beträchtlichen Änderungen der Schmelzenthalpie, dabei ist der Zuwachs weitgehend auf die Kristallisation des zugemischten PEO zurückführbar, eine (zusätzliche) Induzierung der Kristallisation des ansonst nicht oder nur geringfügig kristallisationsfähigen Polymers kann ebenso möglich sein.

Obwohl MMA und TBMA formelmäßig ähnlich sind, unterscheiden sich die Systeme PEO/PMMA und PEO/PTBMA jedoch wesentlich: Die Abschirmung der Carbonylgruppe durch die tert.-Butylgruppe führt nicht nur zu weniger Nebenreaktionen bei der Synthese, sondern auch zur Unverträglichkeit im System PEO/PTBMA. Das System PEO/PMMA gilt als verträglich, jedoch zeigen Tieftemperaturkristallisationsexperimente, daß unterhalb 300 K eine Entmischung auftritt (UCST-Verhalten). Die Unverträglichkeit des Systems PEO/PTBMA findet man sowohl in der Schmelze als auch in der unterkühlten Schmelze (SAXS-Untersuchungen in der Schmelze, Kristallisationsverhalten, für Blockcopolymeretypische Domänenanordnungen (TEM)).

Im verträglichen System PEO/PMMA wird die Kristallisation des PEO durch Verdünnung mit PMMA-Segmenten behindert. Die Möglichkeit des Ausfalls kristallisationsfähiger PEO-Segmente aus der Mischung sinkt mit fallendem PEO-Anteil. Desweiteren sinkt die Beweglichkeit der Polymersegmente mit der mit steigendem PMMA-Anteil steigenden Glastemperatur des Systems. Damit sinken sowohl die Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten. Mit zunehmendem PMMA-Anteil (maximal 40wt%) geht die heterogene in homogene Keimbildung über, bis die Kristallisation im Kühllauf bei mehr als 40wt% PMMA aussetzt. Bei weiter steigendem PMMA-Anteil kann eine Kristallisation im Heizlauf (nach Temperung bei 220K) beobachtet werden, mit steigendem PMMA-Anteil steigt dann auch die Kristallisationstemperatur, bis dann bei einem Anteil von mehr als 70wt% die Kristallisation ganz aussetzt (die Systemglastemperatur übersteigt dann die Temperaturlage des Maximums der sekundären bzw. heterogenen Keimbildung). In P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymeren liegen diese beiden Grenzen bereits bei 20wt% bzw. 50wt% PEO, d.h. die verringerte Beweglichkeit der Blockcopolymerkette verringert die Wahrscheinlichkeit, daß kristallisationsfähige PEO-Segmente aus der Mischung ausfallen, und behindert die mit der Kristallisation einhergehende (partielle) Phasentrennung. Das wesentlich verbesserte Keimbildungs- und Kristallisationsverhalten bei tiefen Temperaturen (um 240 K) sowohl bei Blends als auch bei Blockcopolymeren setzt eine (partielle) Phasentrennung in der amorphen Mischphase (UCST-Verhalten) voraus. Die Schmelztemperatur ist im System PEO/PMMA in erster Linie von der PEO-(Block-)Molmasse abhängig.

Die Kristallisation im unverträglichen System PEO/PTBMA wird im Fall der Blockcopolymeretypischen Domänenbildung bestimmt. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß die Domänenbildung bereits in der Schmelze erfolgt (aus Gründen der Molekülbeweglichkeit ober-

halb der Glasstemperatur des PTBMA) und daß nahezu Gleichgewichtsdimensionen des (dann) amorph-amorphen Blockcopolymer erreicht werden. Bei der anschließenden Abkühlung und Kristallisation bilden sich amorph-kristalline Lamellenstrukturen in den PEO-Domänen, die qualitativ denen im Bulk-Polymer entsprechen. Die kristalline Schicht ist etwa proportional dem Knäuelradius bzw. der Wurzel aus dem Polymerisationsgrad des PEO-Segments. Dennoch wird die kristalline Schichtdicke stark vom Polymerisationsgrad des amorphen PTBMA bestimmt. Im Falle der P(EO-b-TBMA)-Diblockcopolymeren wurde die Größe der kristallinen Lamellen zu

$$l_{\text{lam}} \sim Z_{\text{EO}}^{0,41} Z_{\text{TBMA}}^{-0,27}$$

bestimmt, wobei  $Z_{\text{EO}}$  und  $Z_{\text{TBMA}}$  die Polymerisationsgrade der PEO- bzw. PTBMA-Segmente sind. Die Anzahl der kristallinen Schichten in der PEO-Domäne nimmt mit wachsendem PEO-Polymerisationsgrad zu. Bei der Kristallisation aus der Schmelze ist aufgrund der geringen Molekülbeweglichkeit (insbesondere des PTBMA) eine Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht nicht möglich.

Die Verknüpfung mit (kurzen) PTBMA-Blöcken führt zu einer verstärkten Möglichkeit der heterogenen Keimbildung aufgrund der vergrößerten materialfremden Grenzflächen (PEO/PTBMA-Phasengrenze) gegenüber Homo-PEO. Eine weitere Vergrößerung der PTBMA-Blöcke führt jedoch zu einer spürbaren Verringerung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Als Ursache können verringerte PEO-Domänengröße und die geringere Mobilität der in der Nähe der Blockverknüpfungsstelle gelegenen PEO-Segmente angesehen werden.

Aus den Thermogrammen ist nach einer Analyse mit den Formeln für die Temperaturabhängigkeit der kritischen Keimgröße (siehe Abschnitt 2) und der der Lamellendicke (Thomsonformel (2.27)) ersichtlich, daß die Kristallisationstemperatur bzw. die kritische Lamellendicke von der Domänengröße bestimmt werden. Bei Unterschreitung einer bestimmten PEO-Domänengröße tritt ein (sprungartiger) Übergang von einer Kristallisation um bzw. über 290 K zu einer bei Temperaturen unter 270 K oder ein Auftreten beider Kristallisationsformen auf. Der damit verbundene Übergang von heterogener zu homogener Keimbildung tritt auf, weil mit zunehmender Reduzierung der kritischen Keimgröße bzw. Kristallisationstemperatur das Temperaturgebiet für die heterogene Keimbildung unterschritten wird. Bei weiterer Verringerung der PEO-Blocklänge (unter etwa 2000 g/mol) setzt die Kristallisation vollständig aufgrund zu kleiner Domänen oder fehlender Domänenbildung aus.

Durch Temperung läßt sich keine (zusätzliche) Kristallisation erreichen.

Die Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur nach der Methode von Hoffman und Weeks bzw. die Berechnung der dazugehörigen Lamellendicke nach der Thomsongleichung gestattet aber auch eine extrapolative Beschreibung des Gleichgewichtszustandes der PEO-Domäne.

So konnte am Beispiel der Diblockcopolymeren gezeigt werden, daß sich im Gleichgewicht ein- oder zweilagige kristalline Schichten je PEO-Domäne ausbilden würden. Der Übergang zu zweilagigen Schichten ist oberhalb der kritischen Entanglementmolmasse des PEO zu beobachten. Die PEO-Domänen bzw. -Lamellen lassen sich dann mit folgender Proportionalität beschreiben:

$$d_{\text{PEO}} \sim l_{\text{lam}} \sim Z_{\text{EO}}^{0,97 \pm 0,08} Z_{\text{TBMA}}^{-(0,53 \pm 0,19)}$$

Das entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit den theoretischen Voraussagen von DiMarzio /125/ bzw. Whitmore und Noolandi /126/ für die Abhängigkeit der kristallinen Domäne (Exponenten bei DiMarzio 1 bzw. -0,333 und bei Whitmore 1 bzw. -0,417). Der Kristallisationsgrad ist  $\approx 80\%$ . Die Anzahl der Kettenfaltungen (um 10) ist jedoch größer als vorausgesagt. Dennoch kann (auch aus obiger Formel) ausgesagt werden, daß die Anzahl der Kettenfaltungen nicht vom Polymerisationsgrad des PEO-Segments, sondern nur von dem des PTBMA-Segments abhängt.

Der Abschluß eines Blockcopolymeren wahlweise mit einem (kristallinen) PEO- oder (amorphen) PTBMA-Block ist deutlich sowohl an den Nichtgleichgewichts- als auch den Gleichgewichtsgrößen erkennbar. Ein freier PEO-Endblock führt zu erhöhten Kristallisations- und Schmelztemperaturen bzw. -enthalpien, zu erhöhtem Kristallisationsgrad, zu erhöhten Wachstumsgeschwindigkeiten und zu einer weniger gefalteten Gleichgewichtsstruktur. Ein Gestrecktkettenkristall wird jedoch in keinem Fall (außer Homo-PEO) erreicht. Daraus wird die Bedeutung freier PEO-Kettenenden für langreichweitige Kettenbewegungen deutlich.

Die Kristallisation in amorph-kristallinen Blockcopolymeren erfolgt anfänglich in einer amorph-amorphen Domänenstruktur, d.h. die kristallinen Lamellen haben die Größenordnung eines Polymerknäuels. Um zu Domänengrößen proportional dem Polymerisationsgrad des kristallinen Segments zu gelangen, sind ebenfalls langreich-

weitige Kettenbewegungen nötig.

Die Schmelzenthalpie bzw. der Kristallisationsgrad reagieren sehr empfindlich auf die Kristallperfektion. So konnte gezeigt werden, daß selbst der Initiator Cumylkalium an einem PEO-Blockende zu einer Behinderung des Kristallwachstums führt.

Bei der Mischung von Homo-PEO mit PEO-PTBMA-Blockcopolymeren wird das Homo-PEO in die (größten) PEO-Domänen eingelagert (zumindest für den Fall, daß die Molmasse des Homo-PEO kleiner oder etwa gleich der der PEO-Blöcke im Blockcopolymeren ist). Die Domäne kann dadurch aufgeweitet werden, was an erhöhten Kristallisations- und Schmelztemperaturen ersichtlich ist. Die Vergrößerung der kristallinen Lamellendicke erreicht etwa 30% bei einer Zugabe von etwa 10wt% Homo-PEO. Der Kristallisationsgrad des zugemischten PEO liegt im Bereich oder über dem des im Blockcopolymeren enthaltenen PEO. Aus technologischem Interesse sollten weiterführend auch Homopolymer-Blockcopolymer-Blends mit 10...100 wt% Homopolymeranteil untersucht werden.

Bei der Kristallisation aus der Schmelze entstehen keine hochgeordneten PEO/PTBMA-Domänenstrukturen bzw. Domänen mit scharfen Domänengrenzen. Aus den SAXS-Untersuchungen lassen sich unter Umständen auch noch Informationen zur Gestalt der PEO/PTBMA-Grenzschicht und eine Abschätzung der Anzahl der streuenden Schichten gewinnen.

Falls die Kristallisation des PEO für spezielle Anwendungsfälle (z.B. Festkörperelektrolytanwendungen mit PEO als hydrophiler Substanz) störend ist, so erreicht man das im Fall PEO/PMMA (verträgliche Polymere) durch den Einsatz eines geringen PEO-Anteils ( $\leq 30\text{wt}\%$ ), die Nutzung von Blockcopolymeren ist dazu nicht unbedingt erforderlich, verstärkt jedoch diese Wirkung. Allerdings kann eine geringe Kristallinität durch langes Tempern (bei tiefen Temperaturen) nicht ausgeschlossen werden. Im Falle von PEO/PTBMA-Blockcopolymeren (unverträgliche Polymere) genügt es, ausreichend kurze PEO-Segmente ( $\leq 2000$  g/mol) einzusetzen.

Am Schluß sollen noch die Möglichkeiten zur Charakterisierung anhand oben beschriebener Ergebnisse erläutert werden.

Wenn die DSC-Messungen auch keinen direkten Zugang zur Klärung der Blockstruktur geben können, so sind mit ihnen jedoch Kontrollen möglich. Schmelz- und Kristallisationstemperaturen hängen im Fall PEO/PTBMA stark von den Blocklängen sowohl der PEO- als auch

der PTBMA-Blöcke, von der Struktur (Di-, Tri- und Multiblockcopolymeren) und Zusammensetzung ab. Eine Unterscheidung zwischen Blockcopolymeren und Blend ist im Regelfall gegeben. Zum weiteren sei hier auf die starke Empfindlichkeit auch des Kristallisationsgrades insbesondere auf Struktur und Zusammensetzung hingewiesen.

In einigen Fällen ist es auch möglich, z.B. die Schmelztemperatur von Diblockcopolymeren vorauszusagen und somit eine Überprüfung der Zusammensetzung eines Blockcopolymeren vorzunehmen. Für ah-Diblockcopolymeren wurde folgender Zusammenhang erhalten:

$$T_m = T_m^\infty - \frac{42,3K}{z_{EO}^{0,41} z_{TBMA}^{-0,27}} \quad T_m^\infty = 342,7K$$

In Blockcopolymeren mit zu erwartender geringer Kristallinität läßt sich in vielen Fällen in der Probe enthaltenes PEO einfach nachweisen.

Die Ergebnisse aus gravimetrischen Messungen und kombinierter Dichte- und Kristallisationsgradbestimmung lassen den Schluß zu, daß sowohl aus gravimetrischen Untersuchungen an PEO/PTBMA-Blockcopolymeren (aufgrund der Freisetzung von Isobuten aus dem PTBMA) als auch aus kombinierter Dichte- und Schmelzenthalpiebestimmung (pro Probengesamtmasse) die Information über die Blockcopolymer- bzw. Blendzusammensetzung gewonnen werden kann.

## Literaturverzeichnis

- / 1/ Wunderlich, B.: Macromolecular Physics. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects. - New York: Academic Press, 1973
- / 2/ Wunderlich, B.: Macromolecular Physics. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing. - New York: Academic Press, 1976
- / 3/ Wunderlich, B.: Macromolecular Physics. 3: Crystal Melting. - New York: Academic Press, 1980
- / 4/ Faraday Disc. Chem. Soc. 68, 145-493(1979)
- / 5/ Hoffman, J.D.: J. Chem. Phys. 28, 1192-1193(1958)
- / 6/ Lauritzen, J.I.; Hoffman, J.D.: J. Res. Natl. Bur. Stand. 64A, 73-102(1960)
- / 7/ Hoffman, J.D.; Lauritzen, J.I.: J. Res. Natl. Bur. Stand. 65A, 297-336(1961)
- / 8/ Hoffman, J.D.; Weeks, J.J.: J. Res. Natl. Bur. Stand. 66A, 13-28(1962)
- / 9/ Hoffman, J.D.: SPE Transactions 4, 315-362(1964)
- /10/ Lauritzen, J.I.; Hoffman, J.D.: J. Appl. Phys. 44, 4340-4352(1973)
- /11/ Lauritzen, J.I.: J. Appl. Phys. 44, 4353-4359(1973)
- /12/ Hoffman, J.D.; Davis, G.T.: J. Res. Natl. Bur. Stand. 79A, 613-617(1975)
- /13/ Hoffman, J.D.; Frolen, L.J.; Ross, G.S.; Lauritzen, J.I.: J. Res. Natl. Bur. Stand. 79A, 671-699(1975)
- /14/ Hoffman, J.D.; Davis, G.T.; Lauritzen, J.I.: Treatise on Solid State Chemistry. Ed.: N.B. Hannay. Vol. 3, Chapter 7. - New York: Plenum Press, 1976. - S. 497-614
- /15/ Hoffman, J.D.: Polymer 24, 3-26(1983)
- /16/ (a) Hoffman, J.D.; Guttman, C.M.; DiMarzio, E.A.: Faraday Disc. Chem. Soc. 68, 177-197(1979)  
(b) DiMarzio, E.A.; Guttman, C.M.; Hoffman, J.D.: Faraday Disc. Chem. Soc. 68, 210-217(1979)  
(c) Guttman, C.M.; Hoffman, J.D.; DiMarzio, E.A.: Faraday Disc. Chem. Soc. 68, 297-309(1979)
- /17/ Becker, R.: Ann. Physik 32, 128(1938)
- /18/ Turnbull, D.; Fisher, J.C.: J. Chem. Phys. 17, 71-73(1949)
- /19/ (a) Gandica, A.; Magill, J.H.: Polymer 13, 595-596(1972)  
(b) Magill, J.H.; Li, M.H.; Gandica, A.: J. Cryst. Growth 19, 361-364(1973)
- /20/ Privalko, V.P.: Polymer 19, 1019-1025(1978)

- /21/ (a) Avrami, M.: J. Chem. Phys. 7, 1103-1112(1939)  
 (b) Avrami, M.: J. Chem. Phys. 8, 212-224(1940)  
 (c) Avrami, M.: J. Chem. Phys. 9, 177-184(1941)
- /22/ Kolmogorov, A.N.: *Izvest. Akad. Nauk SSSR Serija Matemat.* 1, 335(1937)
- /23/ Ozawa, T.: *Polymer* 12, 150-158(1971)
- /24/ Dietz, W.: *Colloid Polym. Sci.* 259, 413-429(1981)
- /25/ Ziabicki, A.: *Appl. Polym. Symp.* 6, 1-18(1967)
- /26/ Jeziorny, A.: *Polymer* 19, 1142-1144(1978)
- /27/ Hülsmann, W.: *Wiss. Z. PH Güstrow* 26, 254-257(1988)
- /28/ Harnisch, K.; Muschik, H.: *Colloid Polym. Sci.* 281, 908-913(1983)
- /29/ Boon, J.; Azcue, J.M.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 6, 885-894(1968)
- /30/ Flory, P.J.: *J. Chem. Phys.* 17, 223-240(1949)
- /31/ (a) Mandelkern, L.: *J. Appl. Phys.* 26, 443-451(1955)  
 (b) Mandelkern, L.: *Crystallization of Polymers.* -  
 New York: McGraw-Hill, 1964. - S. 273
- /32/ Bartczak, Z.; Martuscelli, E.: *Makromol. Chem.* 188, 445-453(1987)
- /33/ Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3701-3707(1955)
- /34/ Lacmann, R.: *Z. Krist.* 116, 13-26(1961)
- /35/ Binsbergen, F.L.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 11, 117-135(1973)
- /36/ Aharoni, S.M.: *Macromolecules* 16, 1722-1728(1983)
- /37/ Arlie, J.P.; Spegt, P.A.; Skoulios, A.: *Makromol. Chem.* 99, 160-174(1966)
- /38/ Keller, A.: *Phil. Mag.* 2, 1171-1175(1957)
- /39/ Ungar, G.; Organ, S.J.; Keller, A.: *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* 26, 259-262(1988)
- /40/ (a) Gilg, B.; Spegt, P.; Skoulios, A.: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 261, 5482-5485(1965)  
 (b) Spegt, P.: *Makromol. Chem.* 139, 139-152(1970)  
 (c) Spegt, P.: *Makromol. Chem.* 140, 167-177(1970)
- /41/ Buckley, C.P.: *Polymer* 21, 444-457(1980)
- /42/ Skoulios, A.: *Kolloid Z. Z. Polymere* 234, 1059-1060(1969)
- /43/ Keller, A.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 59, 1-10(1977)
- /44/ (a) Fraser, M.J.; Marshall, A.; Booth, C.: *Polymer* 18, 93-95(1977)  
 (b) Fraser, M.J.; Cooper, D.R.; Booth, C.: *Polymer* 18, 852-854(1977)
- /45/ Thierry, A.; Skoulios, A.: *Colloid Polym. Sci.* 255,

- 334-342(1977)
- /46/ Booth, C.; Domszy, R.C.; Leung, Y.K.: Makromol. Chem. 180, 2765-2767(1979)
- /47/ (a) Kovacs, A.J.; Gonthier, A.; Straupe, C.: J. Polym. Sci. Polym. Symp. 50, 283-325(1975)  
 (b) Kovacs, A.J.; Straupe, C.; Gonthier, A.: J. Polym. Sci. Polym. Symp. 59, 31-54(1977)  
 (c) Kovacs, A.J.; Straupe, C.: J. Cryst. Growth 48, 210-226(1980)  
 (d) Kovacs, A.J.; Straupe, C.: Faraday Disc. Chem. Soc. 68, 225-238(1979)
- /48/ (a) Keith, H.D.; Padden, F.J. jr.: J. Appl. Phys. 35, 1270-1285(1964)  
 (b) Keith, H.D.; Padden, F.J. jr.: J. Appl. Phys. 35, 1286-1296(1964)
- /49/ (a) Fischer, E.W.: Pure Appl. Chem. 50, 1319-1341(1978)  
 (b) Fischer, E.W.; Stamm, M.; Dettenmaier, M.; Herchenröder, P.: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 20, 219-223(1979)  
 (c) Stamm, M.; Fischer, E.W.; Dettenmaier, M.; Convert, F.: Faraday Disc. Chem. Soc. 68, 263-278(1979)  
 (d) Fischer, E.W.: Makromol. Chem. Macromol. Symp. 20/21, 277-291(1988)
- /50/ (a) Rault, J.; Scotton, M.; Rabourdin, C.; Robelin, E.: J. Physique 41, 1459-1467(1980)  
 (b) Rault, J.; Robelin, E.: J. Physique 43, 1437-1452(1982)  
 (c) Rault, J.; Robelin-Souffaché, E.; Perez, G.: J. Macromol. Sci. - Phys. B22, 575-587(1983)  
 (d) Robelin-Souffaché, E.; Rault, J.: Macromolecules 17, 337-339(1984)  
 (e) Reckinger, C.; Larbi, F.C.; Rault, J.: J. Macromol. Sci. - Phys. B23, 511-526(1984)  
 (f) Larbi, F.C.; Hert, M.; Grenier, M.-F.; Rault, J.: Macromolecules 18, 164-170(1985)
- /51/ Flory, P.J.: J. Am. Chem. Soc. 84, 2857-2867(1962)
- /52/ Polymer Blends. Ed. D.R. Paul; S. Newman. Vol. 1. - New York: Academic Press, 1978
- /53/ Polymer Blends. Ed. D.R. Paul; S. Newman. Vol. 2. - New York: Academic Press, 1978
- /54/ Paul, D.R.; Barlow, J.W.: J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. C18, 109-168(1980)
- /55/ Polymer Blends and Mixtures. Ed. D.J. Walsh. -

- Dordrecht: Nijhoff, 1985. - (NATO ASI Series E ; 89)
- /56/ Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices. Ed. K. Šolc. - Chur: NMI Press; Harwood Academic Publ., 1982; 1986 (2. Auflage). - (NMI Symposium Series ; 2)
- /57/ Higgins, J.S.: Makromol. Chem. Macromol. Symp. 15, 201-213(1988)
- /58/ Scattering, Deformation, and Fracture in Polymers. Ed. G.D. Wignall; B. Crist; T.P. Russel; E.L. Thomas. - Pittsburgh: Material Research Soc.; Mars: Publishers Choice Book Mfg. Co., 1987. - (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. ; 79)
- /59/ Polymer Blends: Processing, Morphology, and Properties. Ed.: E. Martuscelli; R. Palumbo; M. Kryszewski. Vol. 1. - New York: Academic Press, 1980
- /60/ Polymer Blends: Processing, Morphology, and Properties. Ed.: M. Kryszewski, A. Gałęski; E. Martuscelli. Vol. 2. - New York: Academic Press, 1984
- /61/ (a) Gordon, M.; Taylor, J.S.: J. Appl. Chem. 2, 493-500(1952)  
 (b) Wood, L.A.: J. Polym. Sci. 23, 319-330(1958)  
 (c) Schneider, H.A.: Makromol. Chem. 189, 1941-1955 (1988)
- /62/ Fox, T.G.: Bull. Am. Phys. Soc. 2, 123-123(1956)
- /63/ (a) Brekner, M.J.; Schneider, H.A.; Cantow, H.-J.: Polymer 29, 78-85(1988)  
 (b) Brekner, M.J.; Schneider, H.A.; Cantow, H.-J.: Makromol. Chem. 189, 2085-2097(1988)
- /64/ (a) Flory, P.J.: Principles of Polymer Chemistry. - Ithaca: Cornell University Press, 1962  
 (b) Flory, P.J.: J. Chem. Phys. 9, 660-661(1941)  
 (c) Flory, P.J.: J. Chem. Phys. 10, 51-61(1942)
- /65/ (a) Huggins, M.L.: J. Chem. Phys. 9, 440-440(1941)  
 (b) Huggins, M.L.: J. Am. Chem. Soc. 64, 1712-1719 (1942)  
 (c) Huggins, M.L.: Ann. New York Acad. Sci. 43, 1 (1942)
- /66/ Scott, R.L.: J. Chem. Phys. 17, 279-284(1949)
- /67/ Hsu, C.C.; Prausnitz, J.M.: Macromolecules 7, 320-324(1974)
- /68/ Krause, S.: J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. C7, 251-314(1972)
- /69/ (a) Sanchez, I.C.: in /52/, Chapter 3, S. 115-139  
 (b) Sanchez, I.C.; Lacombe, R.H.: Macromolecules 11, 1145-1156(1978)

- /70/ Helfand, E.: in /56/, S. 143-163
- /71/ (a) Helfand, E.; Tagami, Y.: J. Chem. Phys. 56, 3592-3601(1972)  
 (b) Helfand, E.; Tagami, Y.: J. Polym. Sci. B9, 741-746(1971)
- /72/ Helfand, E.; Sapse, A.M.: J. Chem. Phys. 62, 1327-1331(1975)
- /73/ de Gennes, P.-G.: J. Chem. Phys. 72, 4756-4763(1980)
- /74/ Akiyama, S.; McKnight, W.J.: Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. 29, 221-224(1986)
- /75/ Ameduri, B.; Prud'homme, R.E.: Polymer 29, 1052-1057(1988)
- /76/ Alfonso, G.C.; Russel, T.P.: Macromolecules 19, 1143-1152(1986)
- /77/ (a) Ito, H.; Russel, T.P.; Wignall, G.D.: Macromolecules 20, 2213-2220(1987)  
 (a) Russel, T.P.; Ito, H.; Wignall, G.D.: in /58/, S. 87-95
- /78/ (a) Levebvre, J.M.; Porter, R.S.; Wignall, G.D.: Polym. Engn. Sci. 27, 433-439(1987); in /58/, S. 255-258  
 (b) Levebvre, J.M.; Porter, R.S.; Wignall, G.D.; Russel, T.P.: unveröffentlicht, zitiert in /77/
- /79/ Russel, T.P.; Ito, H.; Wignall, G.D.: Macromolecules 21, 1703-1709(1988)
- /80/ Martuscelli, E.; Demma, G.B.: in /59/, S 101-121
- /81/ (a) Martuscelli, E.; Canetti, M.; Vicini, L.; Seves, A.: Polymer 23, 331-333(1982)  
 (b) Martuscelli, E.; Demma, G.; Rossi, E.; Segre, A.L.: Polymer Commun. 24, 266-267(1983)  
 (c) Martuscelli, E.; Pracella, M.; Yue, W.P.: Polymer 25, 1097-1106(1984)  
 (c) Martuscelli, E.; Pracella, M.; Yue, W.P.: in /60/, S. 73-83  
 (d) Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Addonizio, M.L.; Amelino, L.: Makromol. Chem. 187, 1557-1571(1986)  
 (e) Martuscelli, E.; Vicini, L.; Seves, A.: Makromol. Chem. 188, 607-617(1987)  
 (f) Silvestre, C.; Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Karasz, F.E.; McKnight, W.J.: polymer 28, 1190-1199(1987)  
 (g) Addonizio, M.L.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.: Polymer 28, 183-188(1987)  
 (h) Cimmino, S.; Pace, E. di; Martuscelli, E.;

- Silvestre, C.: Makromol. Chem. Rapid. Commun. 9, 261-265(1988)
- (i) Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.: Makromol. Chem. Macromol. Symp. 16, 147-159 (1988)
- (j) Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.: Polymer 30, 393-398(1989)
- /82/ Rao, G.R.; Castiglioni, C.; Gussoni, M.; Zerbi, G.; Martuscelli, E.: Polymer 26, 811-820(1985)
- /83/ (a) Inui, T.; Murakami, Y.; Suzuki, T.; Yamada, O.; Takegami, Y.: Macromolecules 17, 195-198(1984)
- (b) Murakami, Y.: Polymer J. 20, 549-556(1988)
- /84/ (a) John, E.; Jeon, S.H.; Ree, T.: J. Polym. Sci. - Part C: Polym. Lett. 27, 9-19(1989)
- (b) John, E.; Jeon, S.H.; Ree, T.: Bull. Korean Chem. Soc. 10, 123-128(1989)
- /85/ Bliznyuk, V.N.; Shilov, V.V.; Lipatov, Yu. S.: J. Mater. Sci. Lett. 4, 284-288(1985)
- /86/ Li, X.; Hsu, S.L.: J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed. 22, 1331-1342(1984)
- /87/ Liberman, S.A.; Gomes, A. de; Macchi, E.M.: J. Polym. Sci. - Polym. Chem. Ed. 22, 2809-2815(1984)
- /88/ (a) Cortazar, M.M.; Calahorra, M.E.; Guzman, G.M.: Europ. Polym. J. 18, 165-166(1982)
- (b) Calahorra, E.; Cortazar, M.; Guzman, G.M.: Polymer 23, 1322-1324(1982)
- (c) Calahorra, M. E.; Cortazar, M.; Guzman, G.M.: Polymer Commun. 24, 211-213(1983)
- /89/ Katime, I.A.; Anasagasti, M.S.; Peleteiro, M.C.; Valenciano, R.: Europ. Polym. J. 23, 907-911(1987)
- /90/ (a) Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Gismondi, C.: Makromol. Chem. 186, 2161-2176(1985)
- (b) Silvestre, C.; Karasz, F.E.; McKnight, W.J.; Martuscelli, E.: Europ. Polym. J. 23, 745-751 (1987)
- /91/ Quintana, J.R.; Radic, D.; Cesteros, L.C.; Katime, I.A.: Makromol. Chem. 187, 1457-1462(1986)
- /92/ Lipatov, Yu. S.; Semenovič, G.M.; Makovej, S.S.: Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR B 1986, 43-46(1986)
- /93/ Swinyard, B.T.; Barrie, J.A.; Walsh, D.J.: Polymer Commun. 28, 331-333(1987)
- /94/ Krause, S.: in /52/, Chapter 2, S. 16-113
- /95/ Cuddihy, E.; Moacanin, J.; Rembaum, A.: J. Appl. Polym. Sci. 9, 1385-1393(1965)
- /96/ Moacanin, J.; Cuddihy, E.; Rembaum, A.: Adv. Chem.

- Ser. 48, 159-171(1965)
- /97/ Bailey, F.E.; Lundberg, R.D.; Callard, R.W.: J. Polym. Sci. - Part A 2, 845-851(1964)
- / 98/ Smith, K.L.; Winslow, A.E.; Peterson, D.E.: Ind. Eng. Chem. 51, 1361-1364(1959)
- / 99/ Rastogi, A.K.; Pierre, L.E.St.: J. Colloid Interface Sci. 31, 168-175(1968)
- /100/ Booth, C.; Pickles, C.J.: J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed. 11, 595-599(1973)
- /101/ Filippov, A.V.; Smirnov, V.S.; Gimatdinov, R.S.; Shibanov, Y.D.: Vysokomol. Soedin. B 30, 854-855 (1988)
- /102/ Fernandes, A.C.; Barlow, J.W.; Paul, D.R.: J. Appl. Polym. Sci. 32, 6073-6094(1986)
- /103/ Ikawa, T.; Abe, K.; Onda, K.; Tsuchida, E.: J. Polym. Sci. - Polym. Chem. Ed. 13, 1505-1514(1975)
- /104/ Chatterjee, S.K.; Chatterjee, N.; Riess, G.: Makromol. Chem. 183, 481-487(1982)
- /105/ Younes, H.; Cohn, D.: Europ. Polym. J. 24, 765-773 (1988)
- /106/ Shilov, V.V.; Bliznyuk, V.N.; Mogilevskij, L. Yu.: Vysokomol. Soedin. A 30, 722-729(1988)
- /107/ Nishi, T.; Wang, T.T.: Macromolecules 8, 909-915 (1975)
- /108/ Imken, R.L.; Paul, D.R.; Barlow, J.W.: Polym. Engn. Sci. 16, 593-601(1976)
- /109/ Kwei, T.K.; Patterson, G.D.; Wang, T.T.: Macromolecules 9, 780-784(1976)
- /110/ Rim, P.B.; Runt, J.P.: Macromolecules 17, 1520-1526 (1984)
- /111/ Developments in Block Copolymers - 1. Ed. I. Goodman. - London: Applied. Sci. Publ., 1982
- /112/ Developments in Block Copolymers - 2. Ed. I. Goodman. - London: Elsevier Appl. Sci. Publ., 1985
- /113/ (a) Meier, D.J.: J. Polym. Sci. - Part C 26, 81-98(1969)
- (b) Meier, D.J.: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 11, 400(1970)
- (c) Meier, D.J.: Block and Graft Copolymers. Ed. J.J. Burke; V. Weiss. - Syracuse: Syracuse University Press, 1973
- (d) Meier, D.J.: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 15, 171-176(1974)
- /114/ (a) Helfand, E.: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 14, 970-973(1973)

- (b) Helfand, E.: Polym. Sci. Technol. 4, 141-156 (1974)
- (c) Helfand, E.: Macromolecules 8, 552-556(1975)
- /115/ Helfand, E.: J. Chem. Phys. 62, 999-1005(1975)
- /116/ (a) Helfand, E.; Wasserman, Z.R.: Macromolecules 9, 879-888(1976)
- (b) Helfand, E.; Wasserman, Z.R.: Macromolecules 11, 960-966(1978)
- (c) Helfand, E.; Wasserman, Z.R.: Macromolecules 13, 994-998(1980)
- /117/ Helfand, E.; Wasserman, Z.R.: in /111/, S. 99-125
- /118/ Leibler, L.: Macromolecules 13, 1602-1617(1980)
- /119/ Fredrickson, G.H.; Helfand, E.: J. Chem. Phys. 87, 697-705(1987)
- /120/ (a) Semenov, A.N.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. 88, 1242-1256(1985)
- (a) Semenov, A.N.: Sov. Phys. - JETP (engl. Übersetzung) 61, 733(1985)
- /121/ (a) Yerukhimovich, I.Ya.: Vysokomol. Soedin. A 24, 1942-1949(1982)
- (b) Yerukhimovich, I.Ya.: Vysokomol. Soedin. A 24, 1950-1957(1982)
- /122/ (a) Hong, K.M.; Noolandi, J.: Macromolecules 16, 1083-1093(1983)
- (b) Noolandi, J.; Hong, K.M.: Macromolecules 16, 1443-1448(1983)
- /123/ (a) Leavy, D.; Williams, M.C.: J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed. 11, 345-358(1975)
- (b) Henderson, C.P.; Williams, M.C.: J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed. 23, 1001-1029(1985)
- /124/ (a) Ohta, T.; Kawasaki, K.: Macromolecules 19, 2621-2632(1986)
- (b) Kawasaki, K.; Ohta, T.; Kohrogui, M.: Macromolecules 21, 2972-2980(1988)
- /125/ DiMarzio, E.A.; Guttman, C.M.; Hoffman, J.D.: Macromolecules 13, 1194-1198(1980)
- /126/ (a) Whitmore, M.D.; Noolandi, J.: Makromol. Chem. Macromol. Symp. 16, 235-249(1988)
- (b) Whitmore, M.D.; Noolandi, J.: Macromolecules 21, 1482-1496(1988)
- /127/ (a) Leibler, L.: Makromol. Chem. Rapid Commun. 2, 393-400(1981)
- (b) Leibler, L.: Macromolecules 15, 1283-1290(1982)
- (c) Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J.C.: J. Chem. Phys. 79, 3550-3557(1983)

- /128/ (a) Whitmore, M.D.; Noolandi, J.: *Polymer Commun.* 26, 267-270(1985)  
 (b) Noolandi, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89, 1147-1154(1985)
- /129/ Birshtein, T.M.; Zhulina, E.B.: *Vysokomol. Soedin. B* 30, 387-392(1988)
- /130/ Anderson, D.M.; Thomas, E.L.: *Macromolecules* 21, 3221-3230(1988)
- /131/ (a) Kämpf, G.; Hoffmann, M.; Krömer, H.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 851-859(1970)  
 (b) Krömer, H.; Hoffmann, M.; Kämpf, G.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 859-865(1970)  
 (c) Kämpf, G.; Krömer, H.; Hoffmann, M.: *J. Macromol. Sci. - Phys.* B6, 167-190(1972)
- /132/ Echte, A.: *Angew. Makromol. Chem.* 58/59, 175-198 (1977)
- /133/ Inoue, T.; Soen, T.; Hashimoto, T.; Kawai, H.: *J. Polym. Sci. - Part A-2* 7, 1283-1302(1969)
- /134/ (a) Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.: *Macromolecules* 13, 1237-1247(1980)  
 (b) Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H.: *Macromolecules* 16, 1093-1101(1983)  
 (c) Hashimoto, T.; Fujimura, M.; Kawai, H.: *Macromolecules* 13, 1660-1669(1980)
- /135/ Wang, B.; Krause, S.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 26, 2237-2246(1988)
- /136/ Mori, K.; Tanaka, H.; Hashimoto, T.: *Macromolecules* 20, 381-393(1987)
- /137/ Toy, L.; Niinomi, M.; Shen, M.: *J. Macromol. Sci. - Phys.* B11, 281-299(1975)
- /138/ Hashimoto, H.; Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H.: *Macromolecules* 14, 844-851(1981)
- /139/ Rameau, A.; Lingelser, J.P.; Gallot, Y.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3, 413-415(1982)
- /140/ Roe, R.-J.; Zin, W.-C.: *Macromolecules* 17, 189-194, 183-188(1984)
- /141/ Lu, Z.H.; Krause, S.; Iskandar, M.: *Macromolecules* 15, 367-370(1982)
- /142/ Spontak, R.J.: *Polymer Commun.* 29, 357-360(1988)
- /143/ (a) Alward, D.B.; Kinning, D.J.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J.: *Macromolecules* 19, 215-224(1986)  
 (b) Kinning, D.J.; Thomas, E.L.; Alward, D.B.; Fetters, L.J.; Handlin, D.L.: *Macromolecules* 19, 1288-1290(1986)  
 (c) Thomas, E.L.; Alward, D.B.; Kinning, D.J.;

- Martin, D.C.; Handlin, D.L.; Fetters, L.J.:  
Macromolecules 19, 2197-2202(1986)
- /144/ (a) Suzuki, T.; Murakami, Y.; Inui, T.; Takegami,  
Y.: Polym. J. 13, 1027-1035(1981)  
(b) Murakami, Y.; Inui, T.; Takegami, Y.: Polymer  
24, 1596-1600(1983)
- /145/ (a) Suzuki, T.; Murakami, Y.; Tsuji, Y.; Takegami,  
Y.: J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 14, 675-678  
(1976)  
(b) Suzuki, T.; Murakami, Y.; Takegami, Y.: Polym.  
J. 12, 183-192(1980)  
(c) Suzuki, T.; Yamada, O.; Murakami, Y.; Takegami,  
Y.; Watanabe, Y.: Macromolecules 15, 223-227  
(1982)
- /146/ (a) Garg, D.: Diss. A; Techn. Hochsch. Merseburg,  
Sektion Chemie, 1984  
(b) Garg, D.; Höring, S.; Ulbricht, J.: Makromol.  
Chem. Rapid Commun. 5, 615-618(1984)
- /147/ Reuter, H.: Diss. A; Techn. Hochsch. Merseburg, Sek-  
tion Chemie, 1988
- /148/ Tammann, G.: Kristallisieren und Schmelzen. - Leip-  
zig: A. Barth-Verlag, 1903. - (zitiert in /2/)
- /149/ McCloskey, A.L.; Fonken, G.S.; Kluiber, R.W.; John-  
son, W.S.: Organic Syntheses. Ed.: N. Rabjohn. Coll.  
Vol. 4. - New York: John Wiley & Sons, 1963. - S.  
261-266
- /150/ Lee, C.L.; Smid, J.; Szwarc, M.: J. Phys. Chem. 66,  
904-907(1962)
- /151/ Peuscher, M.: Diss.; Univ. Freiburg, 1982
- /152/ Ziegler, K.; Dislich, H.: Ber. dt. Chem. Ges. 90,  
1107-1115(1957)
- /153/ Normant, H.; Angelo, B.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1960,  
354-359(1964)
- /154/ (a) Kazanskij, K.S.; Solovyanov, A.A.; Entelis,  
S.G.: Europ. Polym. J. 7, 1421-1433(1971)  
(b) Solovyanov, A.A.; Kazanskij, K.S.: Vysokomol.  
Soedin. A 12, 2114-2124(1970)  
(c) Solovyanov, A.A.; Kazanskij, K.S.: Vysokomol.  
Soedin. A 14, 1063-1077(1972)
- /155/ (a) Kretzschmar, H.: Diss. A; Techn. Hochsch. Merse-  
burg, Sektion Physik, 1985  
(b) Donth, E.; Kretzschmar, H.; Schulze, G.; Garg,  
D.; Höring, S.; Ulbricht, J.: Acta Polymerica  
38, 260-270(1987)
- /156/ (a) Zschuppe, V.; Unger, R.; Donth, E.: Acta Poly-

- merica 39, 257-260(1988)
- (b) Zschuppe, V.: Diplomarbeit, Techn. Hochsch. Merseburg, Sektion Physik, 1987
- /157/ McNaughton, J.L.; Mortimer, C.T.: Differential Scanning Calorimetry. - London: Butterworth, 1975. - (IRS . Physical Chemistry Series 2 ; 10)
- /158/ Kind, R.: Wiss. Z. Techn. Hochsch. Leuna-Merseburg 11, 225-231(1969)
- /159/ (a) Kratky, O.: Z. Elektrochem. 58, 49-53(1954)  
 (b) Kratky, O.; Sekora, A.: Monatsh. Chem. 85, 660-672(1954)  
 (c) Kratky, O.: Kolloid Z. 144, 110-120(1955)  
 (d) Kratky, O.: Z. Elektrochem. 62, 66-73(1958)  
 (e) Kratky, O.; Skala, Z.: Z. Elektrochem. 62, 73-77 (1958)  
 (f) Kratky, O.; Leopold, H.: Makromol. Chem. 75, 69-74(1964)  
 (g) Kratky, O.; Stabinger, H.: Colloid Polym. Sci. 262, 345-360(1984)
- /160/ Sagel, K.: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. - Berlin: Springer-Verlag, 1958
- /161/ (a) Thomson, W.: Trans. R. Soc. Edinburgh 16, 575(1849), (zitiert in /3/)  
 (b) Thomson, W.: Phil. Mag. 42, 448(1871)
- /162/ Włochowicz, A.; Eder, M.: Polymer 25, 1268-1270 (1984)
- /163/ Dalcolmo, H.J.: Wiss. Z. PH Güstrow 26, 252-253 (1988)
- /164/ Bailey, F.E.; Koleske, J.V.: Poly(ethylene oxide). - New York: Academic Press, 1976
- /165/ (a) Chatani, Y.; Tadokoro, H.; Yoshihara, T.; Murahashi, S.: Symp. Polym. Sci. Japan Tokyo Nov. 1961, Abstr. 11B-5; Tadokoro, H.; Chatani, Y.; Kobayashi, M.; Yoshihara, T.; Murahashi, S.; Imada, K.: Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. 6, 303 (1963)  
 (b) Tadokoro, H.; Chatani, Y.; Yoshihara, T.; Tahara, S.; Murahashi, S.: Makromol. Chem. 73, 109-127(1964)  
 (c) Takahashi, Y.; Tadokoro, H.: Macromolecules 6, 672-675(1973)
- /166/ Price, F.P.; Kilb, R.W.: J. Polym. Sci. 57, 395-403 (1962)
- /167/ Arlie, J.P.; Spegt, P.; Skoulios, A.: Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 261, 436-439(1965)

- /168/ Sauter, E.: Z. Phys. Chem. Abt. B 21, 161-185, 186-197(1933)
- /169/ (a) Takahashi, Y.; Sato, T.; Tadokoro, H.; Tanaka, Y.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 11, 233-248(1973)  
 (b) Takahashi, Y.; Sumita, I.; Tadokoro, H.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 11, 2113-2122(1973)
- /170/ Hüttenrauch, R.; Fricke, S.: Acta Pharm. Technol. 27, 93-98(1981)
- /171/ (a) Iwamoto, R.; Saito, Y.; Ishihara, H.; Tadokoro, H.: J. Polym. Sci. Part A-2 6, 1509-1525(1968)  
 (b) Yokoyama, M.; Ishihara, H.; Iwamoto, R.; Tadokoro, H.: Macromolecules 2, 184-192(1969)  
 (c) Chatani, Y.; Okamura, S.: Polymer 28, 1815-1821(1987)
- /172/ Vidotto, G.; Levy, D.; Kovacs, A.J.: Kolloid Z. Z. Polymere 230, 289-305(1969)
- /173/ Mandelkern, L.; Quinn, F.A.; Flory, J.P.: J. Appl. Phys. 25, 830-839(1954)
- /174/ Quinn, F.A.; Mandelkern, L.: J. Appl. Phys. 25, 3178-3182(1958)
- /175/ Suzuki, H.; Wunderlich, B.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23, 1671-1679(1985)
- /176/ Godovsky, Yu.K.; Slonimsky, G.L.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 12, 1053-1080(1974)
- /177/ Hoffman, J.D.; Davis, G.T.; Lauritzen, J.I. jr.: Crystalline and Non-Crystalline Solids. Ed.: N.B. Hannay. Vol. 3. - New York: Plenum Press, 1976
- /178/ (a) Kresteva, M.; Nedkov, E.; Mihailov, M.: Bulg. J. Phys. 7, 63-69(1980)  
 (b) Nedkov, E.; Kresteva, M.; Mihailov, M.: J. Macromol. Sci. - Phys. B21, 347-369(1982)  
 (c) Mihailov, M.; Bogdanov, B.; Davarska, G.: Acta Polymerica 36, 481-483(1985)
- /179/ Romankievich, O.V.; Frenkel, S.Yu.: Vysokomol. Soedin. A 22, 2416-2421(1980)
- /180/ Read, B.E.: Polymer 3, 529-542(1962)
- /181/ Faucher, J.A.; Koleske, J.V.; Santee, E.R.; Stratta, J.J.; Wilson, C.W.: J. Appl. Phys. 37, 3962-3964(1966)
- /182/ Enns, J.B.; Simha, R.: J. Macromol. Sci. - Phys. B13, 25-47(1977)
- /183/ (a) McCrum, N.G.; Read, B.E.; Williams, G.: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. - London: Wiley, 1967

- (b) Mikhailov, G.P.: Makromol. Chem. 35A, 86-91 (1960)
- (c) Heijboer, J.: Physics of Non-Crystalline Solids. Ed.: J.A. Prins. - Amsterdam: North Holland, 1965. - S. 231
- /184/ Grant, D.H.; Grassie, N.: Polymer 1, 445-455(1960)
- /185/ (a) Grassie, N.; Melville, H.W.: Proc. Roy. Soc. (London) A199, 14-23, 24-39(1949)
- (b) Grassie, N.; Vance, E.: Trans. Faraday Soc. 49, 184-189(1953)
- /186/ (a) Chiantore, O.; Guaita, M.: Polym. Bull. 20, 201-206(1988)
- (b) Chiantore, O.; Guaita, M.; Rendina, G.: Makromol. Chem. 190, 449-458(1989)
- /187/ Krevelen, D.W. van: Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. - Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1972; 1987 (4. Auflage)
- /188/ Pethrick, R.A.; Zaikov, G.E.: Polymer Yearbook. Vol. 3. - London: Haarwood Acad. Publ., 1986
- /189/ Polymer Handbook. Ed.: J. Brandrup; E.H. Immergut. - New York: Interscience Publ., 1966
- /190/ Privalko, V.P.: Spravočnik po fizičeskoj chimii polimerov. Tom 2. - Kiev: Naukova Dumka, 1984
- /191/ (a) O'Malley, J.J.; Crystal, R.G.; Erhard, P.F.: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 10, 796-803(1969)
- (b) Crystal, R.G.; O'Malley, J.J.; Erhard, P.F.: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 10, 804-811(1969)
- (c) Erhard, P.F.; O'Malley, J.J.; Crystal, R.G.: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 10, 812-819(1969)
- /192/ O'Malley, J.J.: J. Polym. Sci. Polym. Symp. 60, 151-160(1977)
- /193/ Lotz, B.; Kovacs, A.J.: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 10, 820-825(1969)
- /194/ (a) Gervais, M.; Gallot, B.: Makromol. Chem. 171, 157-178(1973)
- (b) Gervais, M.; Gallot, B.: Makromol. Chem. 174, 193-214(1973)
- (c) Gervais, M.; Gallot, B.: Makromol. Chem. 180, 2041-2044(1979)
- (d) Gervais, M.; Gallot, B.: Polymer 22, 1129-1133 (1981)

- (e) Gervais, M.; Gallot, B.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph.: Makromol. Chem. 182, 989-995(1981)
- /195/ (a) Gervais, M.; Gallot, B.: Makromol. Chem. 178, 1577-1593(1977)
- (b) Gervais, M.; Gallot, B.: Makromol. Chem. 178, 2071-2078(1977)
- /196/ Gervais, M.; Gallot, B.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph.: Makromol. Chem. 184, 1907-1917(1983)
- /197/ Robitaille, C.; Prud'homme, J.: Macromolecules 16, 665-671(1981)
- /198/ Galin, M.; Mathis, A.: Macromolecules 14, 677-683 (1981)
- /199/ (a) Ashman, P.C.; Booth, C.: Polymer 16, 889-896 (1975)
- (b) Booth, C.; Pickles, C.J.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 11, 249-264(1973)
- (c) Ashman, P.C.; Booth, C.; Cooper, D.R.; Price, C.: Polymer 16, 897-902(1975)
- (d) Booth, C.; Dodgeson, D.V.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 11, 265-268(1973)
- (e) Luo, Y.-Z.; Stubbersfield, R.B.; Booth, C.: Europ. Polym. J. 19, 107-114(1983)
- (f) Ashman, P.C.; Booth, C.: Polymer 17, 105-108 (1976)
- (g) Viras, F.; Luo, Y.-Z.; Viras, K.; Mobbs, R.H.; King, T.A.; Booth, C.: Makromol. Chem. 189, 459-469(1988)
- /200/ Gervais, M.; Gallot, B.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph.: Makromol. Chem. 187, 2685-2690(1986)
- /201/ Donth, E.: persönliche Mitteilung
- /202/ Schulze, G.: persönliche Mitteilung
- /203/ Schlosser, E.: persönliche Mitteilung
- /204/ Donth, E.: Glasübergang. - Berlin: Akademie-Verlag, 1981. - (Wissenschaftliche Taschenbücher . Reihe Mathematik und Physik ; 271)
- /205/ Wobst, M.: persönliche Mitteilung
- /206/ Wobst, M.: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 26, 527-531(1988)
- /207/ Kovacs, A.J.; Gonthier, A.: Kolloid Z. Z. Polymere 250, 530-551(1972)
- /208/ D'Ans, J.; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. - Berlin: Springer-Verlag, 1949 (2. Auflage)
- /209/ Jeon, S.H.; Ree, T.: J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 26, 1419-1428(1988)

- /210/ (a) Lipatov, Yu.S.; Nesterov, A.E.; Ignatova, T.D.:  
Vysokomol. Soedin. A 22, 2284-2291(1980)  
(b) Lipatov, Yu.S.; Nesterov, A.E.; Ignatova, T.D.:  
Europ. Polym. J. 15, 775-780(1979)
- /211/ Bloß, P.: Diss. A, Techn. Hochsch. Merseburg, Sek-  
tion Physik, 1990
- /212/ Fetters, L.J.: J. Polym. Sci. C26, 1-35(1969)

Anlage 1  
 Probendaten System PEO/PTBMA

| Nr. | Probe         | In <sup>6)</sup> | M <sub>n1</sub> <sup>9)</sup><br>g/mol | U <sub>1</sub> <sup>4)</sup><br>% | ME <sub>1</sub> <sup>4)</sup> | M <sub>n1,exp</sub><br>g/mol | M <sub>n2,(n)</sub> <sup>9)</sup><br>g/mol | U <sub>2</sub> <sup>9)</sup><br>% | ME <sub>2</sub> | M <sub>n,ges</sub> <sup>10)</sup><br>g/mol | U <sub>ges</sub><br>% | M <sub>n,ges</sub> <sup>exp</sup><br>g/mol | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | EO<br>wt% | PTBMA<br>wt%<br>calc. IR | In<br>wt% |
|-----|---------------|------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------|--|-----------------------|--|--------------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| 1   | a 101         | CK               | 54300                                  | 97                                | 1230                          | -                            | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 99,8      | 0                        | 0,2       |
| 2   | a 111         | ?                | 50000                                  | ?                                 | 1130                          | -                            | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 100       | 0                        | ?         |
| 3   | a 119         | DPMK             | 2200                                   | 100                               | 50                            | 1900 NMR                     | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 92,4      | 0                        | 7,6       |
| 4   | a 124/125/126 | NK               | 10000                                  | 100                               | 224                           | -                            | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 98,7      | 0                        | 1,3       |
| 5   | a 132         | K $\alpha$ -K    | 50100                                  | 100                               | 1130                          | -                            | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 99,5      | 0                        | 0,5       |
| 6   | hah 132       | K $\alpha$ -K    | 50100                                  | 100                               | 1130                          | -                            | 2x 10000                                   | 100                               | 2x70            | 70100                                      | 100                   | -  | -                              | 71,1      | 28,5                     | 30,2      |
| 7   | a 133         | K $\alpha$ -K    | 49600                                  | 99                                | 1120                          | 38800 7                      | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 99,5      | 0                        | 0,5       |
| 8   | hah 133       | K $\alpha$ -K    | 49600                                  | 99                                | 1120                          | 38800 7                      | 2x 16200                                   | 81                                | 2x114           | 82000                                      | 92                    | -  | -                              | 60,2      | 39,5                     | 38,7      |
| 9   | a 134         | K $\alpha$ -K    | 49600                                  | 99                                | 1120                          | 29600 7                      | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 99,5      | 0                        | 0,5       |
| 10  | hah 134       | K $\alpha$ -K    | 49600                                  | 99                                | 1120                          | 29600 7                      | 2x 4300                                    | 86                                | 2x30            | 58200                                      | 98                    | 32000 OS                                   | -                              | 84,8      | 14,8                     | 14,1      |
| 11  | h 135         | CK               | 5000                                   | 100                               | 34                            | 1900 SEC                     | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 1,55                           | 0         | 97,6                     | 2,4       |
| 12  | ha 135        | CK               | 5000                                   | 100                               | 34                            | 1900 SEC                     | 5000                                       | 100                               | 113             | 10000                                      | 100                   | 3300 SEC                                   | -                              | 50,0      | 48,8                     | 48,7      |
| 13  | h 136         | CK               | 10000                                  | 100                               | 69                            | 12000 SEC                    | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 2,38                           | 0         | 98,8                     | 1,2       |
| 14  | ha 136        | CK               | 10000                                  | 100                               | 69                            | 12000 SEC                    | 8500                                       | 85                                | 193             | 18500                                      | 93                    | -  | -                              | 45,9      | 53,4                     | 49,4      |
| 15  | h 137         | CK               | 18900                                  | 94                                | 132                           | -                            | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 0         | 99,4                     | -         |
| 16  | ha 137        | CK               | 18900                                  | 94                                | 132                           | -                            | 13600                                      | 68                                | 309             | 32500                                      | 81                    | -  | -                              | 41,8      | 57,8                     | -         |
| 17  | h 138         | CK               | 50000                                  | 100                               | 350                           | -                            | 1000                                       | 2                                 | 23              | 51000                                      | 51                    | -  | -                              | 0         | 99,8                     | 0,2       |
| 18  | ha 138        | CK               | 50000                                  | 100                               | 350                           | -                            | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | -                              | 2,0       | 97,8                     | 0,2       |
| 19  | a 140         | CK               | 3800                                   | 89                                | 83                            | 1400 SEC                     | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 1,25                           | 96,9      | 0                        | 3,1       |
| 20  | ah 140        | CK               | 3800                                   | 89                                | 83                            | 1400 SEC                     | 3000 x                                     | 99                                | 21              | 6800                                       | 93                    | 3600 SEC                                   | 1,24                           | 54,1      | 44,1                     | 44,8      |
| 21  | aha 140       | CK               | 5600                                   | 55                                | 127                           | -                            | 4000 x                                     | 96                                | 91              | 10800                                      | 94                    | 11800 SEC                                  | 1,21                           | 71,1      | 27,8                     | 28,2      |
| 22  | ahah 140      | CK               | 3100                                   | 100                               | 21                            | 2100 SEC                     | 3000 x                                     | 100                               | 21              | 13800                                      | 94                    | 2300 SEC                                   | 1,68                           | 55,7      | 43,5                     | 39,1      |
| 23  | hah 142       | NK               | 5600                                   | 100                               | 21                            | 2100 SEC                     | 2x 5500                                    | 100                               | 2x39            | 16600                                      | 79                    | 13700 OS                                   | -                              | 33,0      | 66,3                     | 64,3      |
| 24  | h 144         | CK               | 3100                                   | 100                               | 21                            | 2100 SEC                     | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 1,52                           | 0         | 96,2                     | 97,1      |
| 25  | ha 144        | CK               | 3100                                   | 100                               | 21                            | 2100 SEC                     | 2300 x                                     | 77                                | 52              | 5400                                       | 89                    | 2200 SEC                                   | 1,43                           | 42,6      | 55,2                     | 51,5      |
| 26  | hah 144       | CK               | 6650                                   | 98                                | 46                            | 7700 SEC                     | 3000 x                                     | 100                               | 21              | 8400                                       | 92                    | 2500 SEC                                   | 2,42                           | 27,4      | 71,2                     | 68,0      |
| 27  | haha 144      | CK               | 6050                                   | 96                                | 42                            | 7600 SEC                     | 2300 x                                     | 78                                | 52              | 10700                                      | 89                    | 3000 SEC                                   | 1,42                           | 43,0      | 55,9                     | 57,5      |
| 28  | h 152         | CK               | 6250                                   | 100                               | 43                            | 6100 SEC                     | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 1,26                           | 0         | 98,2                     | 1,8       |
| 29  | h 153         | CK               | 6250                                   | 100                               | 43                            | 6100 SEC                     | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 1,31                           | 0         | 98,0                     | 2,0       |
| 30  | h 154         | CK               | 6250                                   | 100                               | 43                            | 6100 SEC                     | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 1,88                           | 0         | 98,1                     | 1,9       |
| 31  | ha 154        | CK               | 6250                                   | 100                               | 43                            | 6100 SEC                     | 2900                                       | 57                                | 66              | 9150                                       | 81                    | 6000 VP0                                   | -                              | 31,7      | 67,0                     | 56,0      |
| 32  | h 155         | CK               | 12400                                  | 99                                | 86                            | 16800 SEC                    | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 1,58                           | 0         | 99,0                     | 1,0       |
| 33  | ha 155        | CK               | 12400                                  | 99                                | 86                            | 16800 SEC                    | 7700                                       | 77                                | 175             | 20100                                      | 89                    | -  | -                              | 38,3      | 61,1                     | 59,8      |
| 34  | h 156         | CK               | 17150                                  | 100                               | 120                           | 27600 SEC                    | -  | -                                 | -               | -  | -                     | -  | 1,53                           | 0         | 99,3                     | 0,6       |
| 35  | ha 156        | CK               | 17150                                  | 100                               | 120                           | 27600 SEC                    | 14500                                      | 73                                | 329             | 31650                                      | 85                    | -  | -                              | 45,8      | 53,8                     | 43,8      |

| Nr. | Probe     | In               | $M_{n1}$<br>g/mol | $U_1$<br>% | ME <sub>1</sub> | $M_{n1,exp}$<br>g/mol | $M_{n2}$ (n)<br>g/mol | $U_2$<br>% | ME <sub>2</sub> | $M_{n,ges}$<br>g/mol | $U_{ges}$<br>% | $M_{n,exp}$<br>g/mol | $M_w/M_n$ | EO   |       | TBMA |     | In  |
|-----|-----------|------------------|-------------------|------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|-----------------|----------------------|----------------|----------------------|-----------|------|-------|------|-----|-----|
|     |           |                  |                   |            |                 |                       |                       |            |                 |                      |                |                      |           | wt%  | calc. | wt%  | IR  |     |
| 36  | h 157     | CK               | 46500             | 98         | 315             | 45800 SEC             | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | 1,61      | 0    | 99,7  | -    | -   | 0,3 |
| 37  | ha 157    | CK               | 46500             | 98         | 315             | 45800 SEC             | 4300                  | 9          | 98              | 50800                | 54             | -                    | -         | 8,7  | 91,0  | -    | -   | 0,2 |
| 38  | h 159     | CK               | 39200             | 98         | 275             | 56800 SEC             | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | 1,73      | 0    | 99,7  | -    | -   | 0,3 |
| 39  | h 160     | CK               | 4300              | 100        | 29              | 4250 SEC              | 4100 x                | 95         | 93              | 8400                 | 98             | 4800 SEC             | 1,52      | 0    | 97,2  | 98,0 | 2,8 |     |
| 40  | ha 160    | CK               | -                 | -          | -               | -                     | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | 1,85      | 48,8 | 49,8  | 42,4 | 1,4 |     |
| 41  | hah 160   | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 4000 x                | 92         | 28              | 12400                | 95             | 6150 SEC             | 2,32      | 33,1 | 66,0  | 67,6 | 1,0 |     |
| 42  | haha 160  | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 4200 x                | 97         | 95              | 16600                | 96             | 7000 SEC             | 1,64      | 50,0 | 49,3  | 43,7 | 0,7 |     |
| 43  | hahah 160 | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 4300 x                | 100        | 30              | 20900                | 97             | 9050 SEC             | 1,78      | 39,7 | 59,7  | 46,3 | 0,6 |     |
| 44  | a 161     | CK               | 4000              | 94         | 88              | 5400 SEC              | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | 1,18      | 97,0 | 0     | 0    | 3,0 |     |
| 45  | ah 161    | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 4200 x                | 98         | 29              | 8200                 | 95             | 10000 SEC            | 2,17      | 47,3 | 51,2  | 48,8 | 1,4 |     |
| 46  | aha 161   | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 4200 x                | 98         | 95              | 12400                | 96             | 13800 SEC            | 2,54      | 65,2 | 33,9  | 30,6 | 1,0 |     |
| 47  | ahah 161  | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 4300 x                | 99         | 30              | 16700                | 97             | 11400 SEC            | 1,77      | 48,4 | 50,9  | 40,2 | 0,7 |     |
| 48  | ahaha 161 | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 4300 x                | 100        | 98              | 21000                | 98             | 10800 SEC            | 1,84      | 59,5 | 40,5  | 36,3 | 0,6 |     |
| 49  | a 162     | CK               | 48900             | 98         | 1100            | 53200 SEC             | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | 1,13      | 99,8 | 0     | 0    | 0,2 |     |
| 50  | ah 162    | CK               | 48900             | 98         | 1100            | 53200 SEC             | 49200                 | 98         | 353             | 98100                | 98             | 92000 OS             | -         | 49,7 | 50,2  | 43,4 | 0,1 |     |
| 51  | a 163     | CK               | 9800              | 93         | 220             | 9000 VPO              | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | -         | 98,8 | 0     | 0    | 1,2 |     |
| 52  | ah 163    | CK               | 9800              | 93         | 220             | 9000 VPO              | 10500                 | 100        | 74              | 20300                | 97             | 13800 SEC            | 1,61      | 47,7 | 51,7  | 57,4 | 0,6 |     |
| 53  | a 164     | CK               | 5200              | 99         | 115             | -                     | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | -         | 97,7 | 0     | 0    | 2,3 |     |
| 54  | ah 164    | CK               | 4300              | 99         | 95              | -                     | 10500 x               | 100        | 74              | 15700                | 100            | -                    | -         | 32,4 | 66,9  | -    | 0,8 |     |
| 55  | aha 164   | CK               | 8600              | 100        | 192             | -                     | 5200 x                | 100        | 115             | 20900                | 100            | 14450 SEC            | 1,39      | 49,2 | 50,2  | 56,2 | 0,6 |     |
| 56  | h 165     | CK               | 5300              | ?          | 36              | -                     | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | -         | 0    | 97,8  | -    | -   | 2,2 |
| 57  | ha 165    | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 10500 x               | ?          | 238             | 15800                | ?              | -                    | -         | 66,5 | 32,8  | -    | -   | 0,8 |
| 58  | hah 165   | CK               | -                 | -          | -               | -                     | 5300 x                | ?          | 37              | 21100                | 91             | 16300 VPO            | -         | 49,8 | 49,7  | 44,9 | 0,6 |     |
| 59  | ah 167    | CK               | 4300              | 99         | 95              | -                     | 16800                 | 100        | 118             | 21100                | 100            | -                    | -         | 19,8 | 79,6  | 83,9 | 0,6 |     |
| 60  | ah 168    | CK               | 8600              | 100        | 192             | -                     | 12600                 | 100        | 89              | 21200                | 100            | 26600 OS             | -         | 40,0 | 59,4  | 59,8 | 0,6 |     |
| 61  | ah 169    | CK               | 12700             | ?          | 285             | -                     | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | -         | 59,6 | 39,8  | -    | -   | 0,6 |
| 62  | ah 170    | CK               | 17000             | ?          | 383             | -                     | 8400                  | ?          | 59              | 21100                | 100            | -                    | -         | 79,6 | 19,8  | 21,4 | 0,6 |     |
| 63  | ah 171    | CK               | 14500             | ?          | 326             | -                     | 4200                  | ?          | 29              | 21200                | 99             | -                    | -         | 68,3 | 31,2  | 31,5 | 0,6 |     |
| 64  | ah 172    | CK               | 1950              | 100        | 41              | 1700 OH               | 6600                  | ?          | 46              | 21100                | 99             | -                    | -         | 12,6 | 86,6  | 85,4 | 0,8 |     |
| 65  | a 174     | CK               | 21000             | ?          | 474             | 28900 SEC             | 12600                 | 100        | 89              | 14550                | 100            | 13100 VPO            | 1,10      | 99,4 | 0     | 0    | 0,6 |     |
| 66  | ah 174    | CK               | 21000             | ?          | 474             | 28900 SEC             | 12600                 | ?          | 89              | 33600                | 97             | -                    | -         | 62,1 | 37,5  | 36,6 | 0,4 |     |
| 67  | ah 175    | CK               | 250               | ?          | 3               | -                     | 12600                 | ?          | 89              | 12850                | 100            | 12200 SEC            | 1,49      | 1,0  | 98,1  | 99,1 | 0,9 |     |
| 68  | ah 176    | CK               | 562               | ?          | 10              | -                     | 12600                 | ?          | 89              | 13162                | 100            | 12400 VPO            | -         | 3,4  | 95,7  | 96,2 | 0,9 |     |
| 69  | aha 178   | CK               | 2x 2000           | ?          | 2x 44           | -                     | 1000                  | ?          | 7               | 5000                 | 99             | 3300 SEC             | 2,94      | 77,6 | 20,0  | -    | 2,4 |     |
| 70  | a 179-184 | CK <sup>ox</sup> | 15200             | 100        | 340             | 14900 $\gamma$        | -                     | -          | -               | -                    | -              | -                    | -         | 98,4 | 0     | 0    | 0   | 1,6 |

| Nr. | Probe       | In    | M <sub>n1</sub> |     | U <sub>1</sub> | ME <sub>1</sub> | M <sub>n1,exp</sub> |         | M <sub>n2</sub> (n) | U <sub>2</sub> | ME <sub>2</sub> | M <sub>n,ges</sub> |       | U <sub>ges</sub> | M <sub>ges</sub> <sup>exp</sup> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | EO        |        | TBMA |     | In |
|-----|-------------|-------|-----------------|-----|----------------|-----------------|---------------------|---------|---------------------|----------------|-----------------|--------------------|-------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|--------|------|-----|----|
|     |             |       | g/mol           | %   |                |                 | g/mol               | g/mol   |                     |                |                 | g/mol              | %     |                  |                                 |                                | wt% calc. | wt% IR | wt%  | wt% |    |
| 71  | hah 179     | KααK  | 15200           | 100 | 340            | 14900           | 7                   | 2x 1000 | 98                  | 2x 7           | 17200           | 100                | -     | -                | -                               | -                              | 87,0      | 11,6   | 8,6  | 1,4 |    |
| 72  | hah 180     | KααK  | 15200           | 100 | 340            | 14900           | 7                   | 2x 1750 | 70                  | 2x12           | 18700           | 94                 | -     | -                | -                               | -                              | 80,0      | 18,7   | 20,1 | 1,3 |    |
| 73  | hah 181 (3) | KααK  | 15200           | 100 | 340            | 14900           | 7                   | 2x 2750 | 69                  | 2x19           | 20700           | 90                 | -     | -                | -                               | -                              | 72,3      | 26,6   | -    | 1,1 |    |
| 74  | hah 182     | KααK  | 15200           | 100 | 340            | 14900           | 7                   | 2x 500  | 100                 | 2x 3           | 16200           | 100                | -     | -                | -                               | -                              | 92,4      | 6,2    | 6,0  | 1,5 |    |
| 75  | hah 183     | KααK  | 15200           | 100 | 340            | 14900           | 7                   | 2x 1050 | 70                  | 2x 7           | 17300           | 95                 | -     | -                | -                               | -                              | 86,5      | 12,1   | 13,1 | 1,4 |    |
| 76  | hah 184     | KααK  | 15200           | 100 | 340            | 14900           | 7                   | 2x 750  | 99                  | 2x 5           | 16700           | 100                | -     | -                | -                               | -                              | 89,6      | 9,0    | -    | 1,4 |    |
| 77  | h 185       | DPHLi | 6900            | 95  | 47             | -               | -                   | -       | -                   | -              | -               | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 0         | 96,4   | -    | 3,4 |    |
| 78  | ah 191      | CK    | 3000            | 100 | 65             | 2800            | OH                  | 12200   | 97                  | 86             | 15200           | 98                 | -     | -                | -                               | -                              | 19,0      | 80,3   | 70,4 | 0,8 |    |
| 79  | ah 192      | CK    | 5000            | ?   | 111            | -               | -                   | 12600   | ?                   | 89             | 17600           | 99                 | -     | -                | -                               | -                              | 27,7      | 71,6   | 63,9 | 0,7 |    |
| 80  | ah 193      | CK    | 20100           | 94  | 453            | -               | -                   | 1500    | 99                  | 10             | 21600           | 94                 | -     | -                | -                               | -                              | 92,5      | 6,9    | 5,4  | 0,6 |    |
| 81  | ah 194 (D)  | CK    | 36800           | 92  | 763            | -               | -                   | 36400   | 91                  | 280            | 73200           | 91                 | 65000 | OS               | -                               | -                              | 50,1      | 49,7   | 44,3 | 0,2 |    |
| 82  | ah 195 (D)  | CK    | 36800           | 92  | 763            | -               | -                   | 7700    | 96                  | 56             | 44500           | 93                 | 50000 | OS               | -                               | -                              | 82,4      | 17,3   | 20,5 | 0,3 |    |
| 83  | ah 196 (D)  | CK    | 8000            | ?   | 164            | -               | -                   | 40000   | ?                   | 281            | 48000           | 92                 | 48500 | OS               | -                               | -                              | 16,4      | 83,3   | 80,9 | 0,2 |    |
| 84  | a 197 (D)   | CK    | 9600            | 95  | 197            | -               | -                   | -       | -                   | -              | -               | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 98,8      | 0      | 0    | 1,2 |    |
| 85  | ah 197 (D)  | CK    | 9600            | 95  | 197            | -               | -                   | 9000    | 90                  | 70             | 18600           | 92                 | 28000 | OS               | -                               | -                              | 51,0      | 48,4   | 43,4 | 0,6 |    |
| 86  | h 198       | 4)    | 12200           | 97  | 85             | -               | -                   | -       | -                   | -              | -               | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 0         | 99,7   | -    | 0,3 |    |
| 87  | h 199       | 5)    | 11600           | 92  | 81             | -               | -                   | -       | -                   | -              | -               | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 0         | 99,7   | -    | 0,3 |    |
| 88  | h 203       | CK    | 3600            | 100 | 24             | 8300            | SEC                 | -       | -                   | -              | -               | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 0         | 96,7   | -    | 3,3 |    |
| 89  | a 207       | DPMK  | 7500            | 100 | 166            | 9300            | SEC                 | -       | -                   | -              | -               | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 97,8      | 0      | 0    | 2,2 |    |
| 90  | h 211       | CK    | 3700            | 100 | 25             | 6300            | SEC                 | -       | -                   | -              | -               | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 0         | 96,8   | -    | 3,2 |    |
| 91  | ha 211      | CK    | 3700            | 100 | 25             | 6300            | SEC                 | 700     | 20                  | 16             | 4400            | 61                 | 4500  | VFO              | -                               | -                              | 16,7      | 80,7   | 85,0 | 2,7 |    |
| 92  | ha 211 T    | CK    | 3x3700          | 100 | 3x25           | 6300            | SEC                 | 3x 700  | 20                  | 3x 16          | 13200           | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 16,7      | 80,7   | -    | 2,7 |    |
| 93  | ha 212      | CK    | 7800            | 100 | 54             | 8800            | SEC                 | -       | -                   | -              | -               | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 0         | 98,5   | -    | 1,5 |    |
| 94  | ha 213      | 6)    | 3600            | ?   | 25             | -               | -                   | 3500    | ?                   | 80             | 7100            | 83                 | 3700  | VFO              | -                               | -                              | 49,3      | 49,3   | 46,5 | 1,2 |    |
| 95  | ha 213 T    | 7)    | 3x3600          | ?   | 3x25           | -               | -                   | 3x3500  | ?                   | 3x 80          | 21300           | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 49,3      | 49,3   | -    | 1,2 |    |
| 96  | ha 214      | 6)    | 3600            | ?   | 25             | -               | -                   | 3500    | ?                   | 80             | 7100            | 97                 | -     | -                | -                               | -                              | 49,3      | 49,3   | 34,1 | 1,2 |    |
| 97  | ha 214 T    | 7)    | 3x3600          | ?   | 3x25           | -               | -                   | 3x3500  | ?                   | 3x 80          | 21300           | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 49,3      | 49,3   | -    | 1,2 |    |
| 98  | ah 215      | 6)    | 3600            | ?   | 80             | -               | -                   | 3500    | ?                   | 25             | 7100            | 100                | 11550 | SEC              | -                               | -                              | 49,3      | 49,3   | 41,4 | 1,2 |    |
| 99  | ah 215 T    | 7)    | 3x3600          | ?   | 3x80           | -               | -                   | 3x3500  | ?                   | 3x 25          | 21300           | -                  | -     | -                | -                               | -                              | 49,3      | 49,3   | -    | 1,2 |    |

## Legende zu Anlage 1 und Anlage 5

- 1) U Polymerisationsumsatz  
ME Anzahl der Monomereinheiten  
TBMA calc. berechneter TBMA-Anteil  
TBMA IR aus IR-Messungen bestimmter TBMA-Anteil (aus Extinktionskoeffizient der Carbonylbande 1717  $\text{cm}^{-1}$ )

### 2) Einseitig sequentielle Polymerisation

1.  $M_n$ : 2 x PEO-Blöcke
2.  $M_n$ : PTBMA-Mittelblock

### 3) hah 181 vernetzt

### 8) Initiatoren

- CK Cumylkalium  
DPMK Diphenylmethylkalium  
DPMLi Diphenylmethyllithium  
K $\alpha$ K Dimeres  $\alpha$ -Methylstyrylkalium  
NK Naphthalenkalium

### 4) $\text{CH}_3\text{OK}$ mit Kronenether [18] K-6 (1:1)

### 5) $\text{CH}_3\text{OK}$

### 6) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OK}$ (Kalium-2-Methoxyethoxid)

### 7) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OK}$ ; Sternverknüpfung mit Trichlorphenylsilan

\*  $M_n$  des zuletzt angefügten Blockes

D deuteriertes PEO

### 9) $M_n = U M_{n,\text{calc}}$

### 10) $M_n = U_1 M_{n1,\text{calc}} + \dots + U M_{nn,\text{calc}}$

Aufgrund der langsamen EO-Polymerisation ist  $M_n = U M_{n,\text{calc}}$ .

Im Falle des TBMA ist der Umsatz nur ein Maß für den TBMA-Anteil, es tritt eine große Molmassenverteilung auf (d.h. auch  $M_n$  größer als  $M_{n,\text{calc}}$  möglich).

## Charakterisierungsmethoden

Für einige Homo- und Blockcopolymere gibt es mehrere Molmassenangaben, die von unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden stammen. In solchen Fällen wurden SEC-Ergebnisse angeführt, die restlichen Ergebnisse können /147/ entnommen werden.

SEC Size-Exclusion-Chromatographie. In THF bei 298 K in Shodex-Kolonnen (Fa. Knauer), Eichung mit PS-Standards

NMR  $M_n$ -Bestimmung durch Endgruppenanalyse mit  $^1\text{H-NMR}$

$\eta$  Viskosimetrische Molmassenbestimmung (für Homo-PEO), nach

- Peuscher /151/ in Benzen bei 298 K
- VPO Dampfdruckosmose (für Homo- und Blockcopolymeren), in Toluol bei 310...323 K (Fa. Knauer)
- OS Membranosmose am Membranosmometer HP 502 (Fa. Hewlett-Packard) mit Membranen S+S-08 (Fa. Schleicher und Schüll), Porendurchmesser 5...10 nm, in Cyclohexan bei 333 K
- OH Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid

Die Molmassenangaben können stärker abweichen als dies aus den Tabellen ersichtlich ist. Die Bestimmung der Molmasse insbesondere der Blockcopolymeren ist mit den aufgeführten Methoden nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich. Einziger Anhaltspunkt für die Übereinstimmung zwischen den kalkulierten und den realen Molmassen ist die Bestimmung des PTBMA-Anteils über IR-Messungen.

Aufgrund der geringen Geschwindigkeit bei der PEO-Polymerisation muß gerade im Falle hoher PEO-Molmassen ( $> 10\ 000\ \text{g/mol}$ ) mit geringeren realen PEO-Molmassen gerechnet werden (siehe auch Abb. 44 auf Seite 75 und Abb. 46 auf Seite 77).

Die in der Dissertation vorgenommenen Berechnungen wurden anhand der kalkulierten Molmassen vorgenommen. Da der Molmasseneinfluß von PEO- und PTBMA-Blocklänge auf Lamellen- und Domänendicken unterschiedlich ist, könnte eine falsche Molmassenkorrektur zu noch größeren Fehlern beitragen.

| Nr. | Probe     | Bestandteil 1 |                         |          | Bestandteil 2 |                         |          | w           |               | w <sup>2)</sup> |  |
|-----|-----------|---------------|-------------------------|----------|---------------|-------------------------|----------|-------------|---------------|-----------------|--|
|     |           | Probenr.      | M <sub>n</sub><br>g/mol | w<br>wt% | Probenr.      | M <sub>n</sub><br>g/mol | w<br>wt% | wPEO<br>wt% | wPPBMA<br>wt% |                 |  |
| 1   | a 300 h   |               |                         |          |               |                         |          |             |               |                 |  |
| 2   | a 301 h   | 51            | 9800                    | 10       | h 155         | 12400                   | 90       | 10          | 90            |                 |  |
| 3   | a 302 h   | 51            | 9800                    | 20       | h 155         | 12400                   | 80       | 20          | 80            |                 |  |
| 4   | a 303 h   | 51            | 9800                    | 30       | h 155         | 12400                   | 70       | 30          | 70            |                 |  |
| 5   | a 304 h   | 51            | 9800                    | 40       | h 155         | 12400                   | 60       | 40          | 60            |                 |  |
| 6   | a 305 h   | 51            | 9800                    | 50       | h 155         | 12400                   | 50       | 50          | 50            |                 |  |
| 7   | a 306 h   | 51            | 9800                    | 60       | h 155         | 12400                   | 40       | 60          | 40            |                 |  |
| 8   | a 307 h   | 51            | 9800                    | 70       | h 155         | 12400                   | 30       | 70          | 30            |                 |  |
| 9   | a 308 h   | 51            | 9800                    | 80       | h 155         | 12400                   | 20       | 80          | 20            |                 |  |
| 10  | a 309 h   | -             | 2000                    | 13,1     | h 155         | 12400                   | 10       | 90          | 10            |                 |  |
| 11  | a 500 b   | x             | 10000                   | 100      | -             | -                       | -        | 100         | 0             |                 |  |
| 12  | a 501 b   | 2 x           | 10000                   | 90       | PMMA-13a      | 10000                   | 10       | 90          | 10            |                 |  |
| 13  | a 502 b   | 2 x           | 10000                   | 80       | PMMA-13a      | 10000                   | 20       | 80          | 20            |                 |  |
| 14  | a 503 b   | 2 x           | 10000                   | 70       | PMMA-13a      | 10000                   | 30       | 70          | 30            |                 |  |
| 15  | a 504 b   | 2             | 10000                   | 60       | PMMA-13a      | 10000                   | 40       | 60          | 40            |                 |  |
| 16  | a 505 b   | x             | 10000                   | 50       | PMMA-13a      | 10000                   | 50       | 50          | 50            |                 |  |
| 17  | a 506 b   | 2 x           | 10000                   | 40       | PMMA-13a      | 10000                   | 60       | 40          | 60            |                 |  |
| 18  | a 507 b   | 2 x           | 10000                   | 30       | PMMA-13a      | 10000                   | 70       | 30          | 70            |                 |  |
| 19  | a 508 b   | 2 x           | 10000                   | 20       | PMMA-13a      | 10000                   | 80       | 20          | 80            |                 |  |
| 20  | a 509 b   | 2             | 10000                   | 10       | PMMA-13a      | 10000                   | 90       | 10          | 90            |                 |  |
| 21  | a 510 b   | -             | -                       | -        | PMMA-13a      | 10000                   | 100      | 0           | 100           |                 |  |
| 22  | haT 400 a | 95            | 21300,1                 | 100      | -             | -                       | -        | 50,0        | 50,0          |                 |  |
| 23  | haT 401 a | 95            | 21300,1                 | 98       | a 161         | 4000                    | 2        | 51,0        | 49,0          |                 |  |
| 24  | haT 402 a | 95            | 21300,1                 | 95       | a 161         | 4000                    | 5        | 52,5        | 47,5          |                 |  |
| 25  | haT 403 a | 95            | 21300,1                 | 90       | a 161         | 4000                    | 10       | 55,0        | 45,0          |                 |  |
| 26  | ah 410 a  | 64            | 14550,1                 | 100      | -             | -                       | -        | 13,0        | 87,0          |                 |  |
| 27  | ah 411 a  | 64            | 14550,1                 | 98       | a 140         | 3800                    | 2        | 14,7        | 85,3          |                 |  |
| 28  | ah 412 a  | 64            | 14550,1                 | 95       | a 140         | 3800                    | 5        | 17,4        | 82,6          |                 |  |
| 29  | ah 413 a  | 64            | 14550,1                 | 90       | a 140         | 3800                    | 10       | 21,7        | 78,3          |                 |  |

x Proben in Anlage 5, ansonst aus Anlage 1

1) Gesamtmolmasse (siehe Anlage 1)

2) keine Berücksichtigung des Initiatoranteiles

3) Fluka AG

Anlage 3

Thermische Charakterisierung der in Anlage 1 genannten Proben

| Nr. | Probe         | $\frac{\Delta T}{T_g}$ |    | $\frac{\Delta C_p}{J/g/K}$ | $T_{neu}$<br>K | $T_{c1}$ |        | $\frac{\Delta H_{c1}}{J/g}$ | $T_{c2}$ |        | $\frac{\Delta H_{c2}}{J/g}$ | $T_{m,on}$<br>K | $T_{m,max}$<br>K | $\frac{\Delta H_m}{J/g}$ | $\alpha$<br>% | $T_m^0 \pm \Delta T$<br>K |
|-----|---------------|------------------------|----|----------------------------|----------------|----------|--------|-----------------------------|----------|--------|-----------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|
|     |               | K                      | K  |                            |                | K        | on     |                             | max      | K      |                             |                 |                  |                          |               |                           |
| 1   | a 101         |                        |    |                            | 339,0          | 317,4    | 313,2  | 147,8                       | -        | -      | -                           | 332,5           | 337,2            | 154,5                    | 76            |                           |
| 2   | a 111         |                        |    |                            | 337,6          | 318,9    | 314,7  | 152,5                       | -        | -      | -                           | 334,1           | 337,7            | 155,6                    | 76            |                           |
| 3   | a 119         |                        |    |                            | 326,0          | 304,1    | 301,0  | 127,9                       | -        | -      | -                           | 319,9           | 324,7            | 134,9                    | 71            |                           |
| 4   | a 124/125/126 |                        |    |                            | 335,8          | 314,1    | 310,6  | 154,0                       | -        | -      | -                           | 330,5           | 336,1            | 159,0                    | 79            |                           |
| 5   | a 132         |                        |    |                            | 335,5          | 316,7    | 313,2  | 147,2                       | -        | -      | -                           | 333,2           | 335,9            | 150,9                    | 74            |                           |
| 6   | hah 132       |                        |    |                            | 333,8          | 316,3    | 313,2  | 87,9                        | -        | -      | -                           | 326,6           | 332,6            | 88,6                     | 61            |                           |
| 7   | a 133         |                        |    |                            | 334,2          | 316,8    | 312,8  | 149,1                       | -        | -      | -                           | 332,4           | 334,5            | 151,4                    | 74            |                           |
| 8   | hah 133       |                        |    |                            | 334,1          | 310,8    | 301,4  | 140,8                       | -        | -      | -                           | 325,3           | 333,5            | 147,1                    | 119?          |                           |
| 9   | a 134         |                        |    |                            | 334,2          | 316,8    | 312,8  | 149,1                       | -        | -      | -                           | 332,4           | 334,5            | 151,4                    | 74            |                           |
| 10  | hah 134       |                        |    |                            | 332,4          | 314,7    | 311,0  | 119,8                       | -        | -      | -                           | 328,4           | 331,9            | 125,5                    | 72            |                           |
| 11  | h 135         | 365                    | 35 | 0,21                       | 334,2          | 316,2    | 313,3  | 93,4                        | -        | -      | -                           | 329,7           | 334,9            | 98,8                     | 96?           |                           |
| 12  | ha 135        |                        |    |                            | 335,1          | 319,4    | 316,8  | 95,0                        | -        | -      | -                           | 331,0           | 335,5            | 101,7                    | 108?          |                           |
| 13  | h 136         | 382                    | 10 | 0,21                       | 332,3          | 318,2    | 315,7  | 27,6                        | 252,4    | 243,3  | 5,4                         | 328,2           | 332,7            | 38,9                     | 45            |                           |
| 14  | ha 136        |                        |    |                            | 330,8          | ?        | ?      | ?                           | -        | -      | -                           | 328,6           | 331,1            | 0,13                     | 31            |                           |
| 15  | h 137         | 391                    | 10 | 0,16                       | 331,0          | 306,4    | 302,4  | 120,6                       | -        | -      | -                           | 322,5           | 329,3            | 133,1                    | 67            |                           |
| 16  | ha 137        |                        |    |                            | 317,0          | 284,8    | 279,4  | 44,4                        | -        | -      | -                           | 305,4           | 313,8            | 48,1                     | 43            |                           |
| 17  | h 138         | 384                    | 16 | 0,28                       | 326,2          | 307,3    | 304,2  | 81,2                        | -        | -      | -                           | 320,4           | 326,7            | 90,4                     | 62            |                           |
| 18  | ha 138        |                        |    |                            | 316,9          | 279,1    | 274,5  | 33,1                        | -        | -      | -                           | 303,5           | 311,6            | 35,2                     | 31            |                           |
| 19  | a 140         |                        |    |                            | 324,4          | 302,6    | 300,0  | 24,8                        | 252,9    | 248,8  | 0,96                        | 317,7           | 322,6            | 26,1                     | 39            |                           |
| 20  | ah 140        | 344                    | 16 | 0,21                       | 318,7          | 251,7H   | 282,0H | 14,2                        | 257,4C   | 253,4C | 12,4                        | 311,2           | 319,4            | 36,1                     | 41            |                           |
| 21  | aha 140       |                        |    |                            | ?              | ?        | ?      | ?                           | -        | -      | -                           | 286,0           | 330,6            | 12,0                     | 21            |                           |
| 22  | ahah 140      |                        |    |                            | 328,8          | 300,4    | 291,0  | 34,2                        | -        | -      | -                           | 314,0           | 321,6            | 37,7                     | 43            |                           |
| 23  | hah 142       | 356                    | 30 | 0,21                       | -              | -        | -      | -                           | -        | -      | -                           | -               | -                | -                        | -             |                           |
| 24  | h 144         | 333                    | 11 | 0,10                       | -              | -        | -      | -                           | -        | -      | -                           | -               | -                | -                        | -             |                           |
| 25  | ha 144        | 336                    | 12 | 0,10                       | -              | -        | -      | -                           | -        | -      | -                           | -               | -                | -                        | -             |                           |
| 26  | hah 144       |                        |    |                            | 327,3          | 306,9    | 304,6  | 26,4                        | 246,0    | 239,5  | 7,2                         | 321,7           | 325,8            | 44,0                     | 68            |                           |
| 27  | haha 144      |                        |    |                            | 329,3          | 316,4    | 314,0  | 38,4                        | 246,4    | 241,1  | 7,7                         | 327,7           | 331,1            | 56,1                     | 71            |                           |
| 28  | h 152         |                        |    |                            | 335,0          | 318,0    | 313,2  | 48,1                        | 252,5    | 243,8  | 13,8                        | 325,0           | 333,3            | 74,1                     | 79            |                           |
| 29  | h 153         |                        |    |                            |                |          |        |                             |          |        |                             |                 |                  |                          |               |                           |
| 30  | h 154         |                        |    |                            |                |          |        |                             |          |        |                             |                 |                  |                          |               |                           |
| 31  | ha 154        |                        |    |                            |                |          |        |                             |          |        |                             |                 |                  |                          |               |                           |
| 32  | h 155         |                        |    |                            |                |          |        |                             |          |        |                             |                 |                  |                          |               |                           |
| 33  | ha 155        |                        |    |                            |                |          |        |                             |          |        |                             |                 |                  |                          |               |                           |
| 34  | h 156         |                        |    |                            |                |          |        |                             |          |        |                             |                 |                  |                          |               |                           |
| 35  | ha 156        |                        |    |                            |                |          |        |                             |          |        |                             |                 |                  |                          |               |                           |

| Nr. | Probe     | $T_E$ |    | $\frac{\Delta T_E}{\epsilon}$ |  | $\Delta_{CP}$ |       | $T_{m,max}^{neu}$<br>K | $T_{c1,on}$ |       | $\Delta H_{c1}$ |       | $T_{c2,on}$ |       | $T_{c2,max}$ |       | $\Delta H_{c2}$ |   | $T_{m,on}$ |   | $T_{m,max}$ |   | $\Delta H_m$ |     | $\alpha$<br>% | $T_m \pm \Delta T$ |   |   |  |
|-----|-----------|-------|----|-------------------------------|--|---------------|-------|------------------------|-------------|-------|-----------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-----------------|---|------------|---|-------------|---|--------------|-----|---------------|--------------------|---|---|--|
|     |           | K     |    | K                             |  | J/ε/K         |       |                        | K           |       | J/ε             | K     |             | K     |              | K     |                 | K |            | K |             | K |              | J/ε |               |                    | K |   |  |
| 36  | h 157     | 380   | 37 | 0,39                          |  |               | 328,7 | 312,8                  | 309,0       | 0,84  | 261,6           | 253,3 | 6,3         | 324,3 | 328,9        | 13,8  | 77              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 37  | ha 157    | 349   | 18 | 0,23                          |  |               | -     | -                      | -           | -     | -               | -     | -           | -     | -            | -     | -               | - | -          | - | -           | - | -            | -   | -             | -                  | - | - |  |
| 38  | h 159     | 359   | 24 | 0,35                          |  |               | 333,3 | 310,5                  | 307,6       | 90,9  | 249,4           | 240,5 | 2,0         | 324,3 | 330,2        | 104,7 | 105?            |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 39  | h 160     |       |    |                               |  |               |       |                        |             |       |                 |       |             |       |              |       |                 |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 40  | ha 160    |       |    |                               |  |               |       |                        |             |       |                 |       |             |       |              |       |                 |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 41  | hah 160   |       |    |                               |  |               | 322,4 | 294,0                  | 290,5       | 37,2  | -               | -     | -           | 313,7 | 319,4        | 40,0  | 59              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 42  | haha 160  |       |    |                               |  |               | 330,1 | 303,0                  | 298,8       | 61,1  | -               | -     | -           | 319,1 | 325,1        | 66,2  | 65              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 43  | hahah 160 |       |    |                               |  |               | 323,3 | 299,1                  | 293,8       | 51,9  | -               | -     | -           | 317,8 | 323,6        | 54,4  | 67              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 44  | a 161     |       |    |                               |  |               | 330,0 | 314,0                  | 310,1       | 156,2 | -               | -     | -           | 329,7 | 333,5        | 159,1 | 80              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 45  | ah 161    |       |    |                               |  |               | 320,9 | 294,2                  | 290,2       | 46,5  | -               | -     | -           | 310,9 | 318,2        | 48,4  | 50              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 46  | aha 161   |       |    |                               |  |               | 334,6 | 310,9                  | 307,7       | 89,2  | -               | -     | -           | 324,3 | 330,1        | 94,6  | 71              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 47  | ahah 161  |       |    |                               |  |               | 323,6 | 300,7                  | 297,2       | 53,2  | -               | -     | -           | 317,0 | 322,2        | 56,7  | 57              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 48  | ahaha 161 |       |    |                               |  |               | 334,4 | 309,5                  | 305,8       | 73,8  | -               | -     | -           | 323,0 | 328,9        | 79,1  | 65              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 49  | a 162     |       |    |                               |  |               | 338,2 | 318,2                  | 313,6       | 143,3 | -               | -     | -           | 334,1 | 338,2        | 150,7 | 74              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 50  | ah 162    |       |    |                               |  |               | 336,7 | 318,8                  | 314,9       | 65,2  | 256,1           | 248,0 | 11,3        | 328,1 | 335,5        | 86,9  | 85?             |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 51  | a 163     |       |    |                               |  |               | 339,0 | 317,2                  | 313,7       | 152,8 | -               | -     | -           | 334,1 | 338,4        | 158,4 | 78              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 52  | ah 163    |       |    |                               |  |               | 334,5 | 312,9                  | 309,7       | 55,9  | -               | -     | -           | 321,3 | 328,4        | 57,9  | 59              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 55  | aha 164   |       |    |                               |  |               | 331,4 | 313,6                  | 309,1       | 56,3  | -               | -     | -           | 325,1 | 331,4        | 59,6  | 59              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 58  | hah 165   |       |    |                               |  |               | 335,8 | 311,2                  | 306,9       | 84,1  | -               | -     | -           | 323,4 | 330,2        | 89,5  | 88?             |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 59  | ah 167    | 385   | 14 | 0,14                          |  |               | 321,5 | 290,6                  | 286,1       | 18,4  | -               | -     | -           | 310,2 | 317,6        | 19,9  | 49              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 60  | ah 168    |       |    |                               |  |               | 330,2 | 312,4                  | 309,0       | 43,8  | -               | -     | -           | 322,5 | 327,9        | 45,6  | 56              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 61  | ah 169    |       |    |                               |  |               | 331,9 | 312,1                  | 308,4       | 65,3  | -               | -     | -           | 323,8 | 329,9        | 70,3  | 58              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 62  | ah 170    |       |    |                               |  |               | 339,1 | 316,4                  | 312,9       | 101,8 | -               | -     | -           | 329,1 | 334,9        | 107,3 | 66              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 63  | ah 171    |       |    |                               |  |               | 337,5 | 314,8                  | 310,7       | 85,2  | -               | -     | -           | 326,6 | 334,0        | 88,8  | 64              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 64  | a 172/173 |       |    |                               |  |               | 333,5 | 311,9                  | 307,8       | 153,5 | -               | -     | -           | 329,1 | 333,6        | 159,1 | 78              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 66  | ah 172    | 373   | 20 | 0,18                          |  |               | 332,5 | 317,3                  | 314,4       | 67,7  | 245,0           | 239,6 | 7,4         | 304,6 | 311,2        | 12,8  | 50              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 67  | ah 175    | 376   | 20 | 0,28                          |  |               | -     | -                      | -           | -     | -               | -     | -           | 325,3 | 330,3        | 70,8  | 56              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 68  | ah 176    | 375   | 20 | 0,34                          |  |               | 335,6 | 307,5                  | 302,3       | 137,1 | -               | -     | -           | -     | -            | -     | -               |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 70  | a 179-184 |       |    |                               |  |               |       |                        |             |       |                 |       |             | 326,8 | 333,0        | 145,1 | 72              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 71  | hah 179   |       |    |                               |  |               | 326,3 | 308,5                  | 305,3       | 105,1 | -               | -     | -           | 322,4 | 326,5        | 114,7 | 64              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 72  | hah 180   |       |    |                               |  |               | 327,8 | 308,6                  | 305,5       | 90,4  | -               | -     | -           | 321,3 | 327,4        | 95,0  | 58              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 73  | hah 181   |       |    |                               |  |               | 325,8 | 303,6                  | 297,8       | 69,5  | -               | -     | -           | 311,2 | 321,2        | 76,7  | 52              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 74  | hah 182   |       |    |                               |  |               | 334,1 | 310,3                  | 306,8       | 143,6 | -               | -     | -           | 327,1 | 332,8        | 149,0 | 79              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |
| 75  | hah 183   |       |    |                               |  |               | 329,2 | 309,2                  | 306,2       | 100,9 | -               | -     | -           | 323,3 | 328,9        | 106,8 | 60              |   |            |   |             |   |              |     |               |                    |   |   |  |

| Nr. | Probe      | $T_g$<br>K | $\Delta T_g$<br>K | $\Delta C_p$<br>J/g/K | $T_{m,max}^{neu}$<br>K | $T_{c1,on}$<br>K | $T_{c1,max}$<br>K | $\Delta H_{c1}$<br>J/g | $T_{c2,on}$<br>K | $T_{c2,max}$<br>K | $\Delta H_{c2}$<br>J/g | $T_{m,on}$<br>K | $T_{m,max}$<br>K | $\Delta H_m$<br>J/g | $\alpha$<br>%    | $T_m^0 \pm \Delta T$<br>K |
|-----|------------|------------|-------------------|-----------------------|------------------------|------------------|-------------------|------------------------|------------------|-------------------|------------------------|-----------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------------|
|     |            |            |                   |                       |                        |                  |                   |                        |                  |                   |                        |                 |                  |                     |                  |                           |
| 76  | ha 184     | 327        | 20                | 0,33                  | 331,5                  | 309,3            | 305,7             | 125,6                  | -                | -                 | -                      | 326,2           | 330,3            | 137,3               | 75               | 333,0 ± 5,2               |
| 77  | h 185      | 381        | 15                | 0,08                  | 318,6                  | 295,0            | 290,9             | 19,4                   | 250,6            | 246,5             | 0,67                   | 310,5           | 316,9            | 22,4                | 58               | 326,6 ± 2,6               |
| 79  | ah 191     | 381        | 13                | 0,08                  | 327,6                  | 304,6            | 301,3             | 31,5                   | -                | -                 | -                      | 315,8           | 322,5            | 33,2                | 58               | 326,3 ± 3,5               |
| 80  | ah 193     |            |                   |                       | 337,7                  | 315,6            | 311,3             | 143,4                  | -                | -                 | -                      | 331,3           | 335,8            | 150,5               | 79               | 343,5 ± 3,5               |
| 81  | ah 194 (D) |            |                   |                       | 331,3                  | 311,1            | 307,1             | 55,6                   | -                | -                 | -                      | 321,5           | 328,4            | 59,9                | 63 <sup>x</sup>  |                           |
| 82  | ah 195 (D) |            |                   |                       | 332,2                  | 307,7            | 303,6             | 72,7                   | -                | -                 | -                      | 323,0           | 328,9            | 75,5                | 49 <sup>x</sup>  |                           |
| 83  | ah 196 (D) | 351        | 20                | 0,11                  | 326,0                  | 311,2            | 307,9             | 6,5                    | 243,2            | 237,4             | 20,4                   | 319,2           | 324,5            | 36,8                | 119 <sup>x</sup> |                           |
| 84  | a 197 (D)  |            |                   |                       | 334,4                  | 311,3            | 305,9             | 138,4                  | -                | -                 | -                      | 328,8           | 334,5            | 144,7               | 78               |                           |
| 87  | h 199      | 320        | 18                | 0,20                  | -                      | -                | -                 | -                      | -                | -                 | -                      | -               | -                | -                   | -                |                           |
| 88  | h 203      | 355        | 14                | 0,30                  | -                      | -                | -                 | -                      | -                | -                 | -                      | -               | -                | -                   | -                |                           |
| 91  | ha 211     | 354        | 20                | 0,24                  | -                      | -                | -                 | -                      | -                | -                 | -                      | -               | -                | -                   | -                |                           |
| 92  | ha 211 T   | 345        | 20                | 0,22                  | -                      | -                | -                 | -                      | -                | -                 | -                      | -               | -                | -                   | -                |                           |
| 93  | h 212      | 376        | 18                | 0,35                  | -                      | -                | -                 | -                      | -                | -                 | -                      | -               | -                | -                   | -                |                           |
| 94  | ha 213     |            |                   |                       | 323,0                  | 299,2            | 293,0             | ≈ 20                   | 259,4            | 252,5             | ≈ 15                   | 309,8           | 322,7            | 56,1                | 56               |                           |
| 95  | ha 213 T   |            |                   |                       | 321,5                  | 293,0            | 284,9             | ≈ 15                   | 257,3            | 250,7             | ≈ 25                   | 308,0           | 318,2            | 55,1                | 55               |                           |
| 96  | ha 214     |            |                   |                       | 321,4                  | 301,5            | 296,5             | 71,6                   | -                | -                 | -                      | 315,5           | 323,5            | 76,6                | 76               |                           |
| 97  | ha 214 T   |            |                   |                       | 321,6                  | 292,0            | 287,6             | ≈ 30                   | 261,1            | 254,8             | ≈ 15                   | 315,4           | 321,4            | 67,4                | 67               |                           |
| 98  | ah 215     |            |                   |                       | 328,5                  | 290,6            | 284,4             | 56,4                   | -                | -                 | -                      | 317,6           | 324,3            | 62,0                | 61               |                           |
| 99  | ah 215 T   |            |                   |                       | 331,7                  | 286,2            | 280,2             | 57,1                   | -                | -                 | -                      | 319,4           | 325,9            | 64,2                | 64               |                           |

(D) deuteriertes PEO

x  $\Delta H_m = 188 \text{ J/g}$

H Kristallisation im Heizlauf

C Kristallisation im Kühllauf

Anlage 4  
Thermische Charakterisierung der Blends (Anlage 2)

| Nr. | Probe     | $T_g$             |    | $\Delta T_g$ | $\Delta C_p$ | $T_{m, max}^{neu}$ | $T_{c1, on}$ |        | $T_{c1, max}$ | $\Delta H_{c1}$ | $T_{c2, on}$ |       | $T_{c2, max}$ | $\Delta H_{c2}$ | $T_{m, on}$ |       | $\Delta H_m$ | $\alpha$ | $\alpha_{add}$ |   |
|-----|-----------|-------------------|----|--------------|--------------|--------------------|--------------|--------|---------------|-----------------|--------------|-------|---------------|-----------------|-------------|-------|--------------|----------|----------------|---|
|     |           | K                 | °C |              |              |                    | K            | °C     |               |                 | K            | °C    |               |                 | K           | °C    |              |          |                | K |
| 1   | a 300 h   | 362               | 22 | 0,17         |              | 337,4              | 306,3        | 301,4  | 8,6           | -               | -            | -     | -             | -               | 312,7       | 322,2 | 9,5          | 46       |                |   |
| 2   | a 301 h   | 364               | 18 | 0,10         |              | 337,7              | 312,3        | 308,9  | 30,4          | -               | -            | -     | -             | -               | 319,7       | 327,2 | 30,5         | 85       |                |   |
| 3   | a 302 h   | 374               | 18 | 0,08         |              | 338,4              | 315,0        | 312,2  | 53,2          | -               | -            | -     | -             | -               | 325,4       | 332,1 | 56,8         | 94       |                |   |
| 4   | a 303 h   | 376               | 17 | 0,08         |              | 338,2              | 315,3        | 312,7  | 73,0          | -               | -            | -     | -             | -               | 328,1       | 333,7 | 76,8         | 94       |                |   |
| 5   | a 304 h   |                   |    |              |              | 338,7              | 314,8        | 311,6  | 89,3          | -               | -            | -     | -             | -               | 328,5       | 334,6 | 92,1         | 90       |                |   |
| 6   | a 305 h   |                   |    |              |              | 338,6              | 316,0        | 312,7  | 100,7         | -               | -            | -     | -             | -               | 330,4       | 336,0 | 107,5        | 88       |                |   |
| 7   | a 306 h   |                   |    |              |              | 338,1              | 315,7        | 313,0  | 116,2         | -               | -            | -     | -             | -               | 331,7       | 336,0 | 120,8        | 82       |                |   |
| 8   | a 307 h   |                   |    |              |              | 337,7              | 317,8        | 314,2  | 127,2         | -               | -            | -     | -             | -               | 332,6       | 336,5 | 132,3        | 81       |                |   |
| 9   | a 308 h   |                   |    |              |              | 338,0              | 317,8        | 314,7  | 136,3         | -               | -            | -     | -             | -               | 333,3       | 337,4 | 141,3        | 77       |                |   |
| 10  | a 309 h   | 368               | 15 | 0,13         |              | 322,5              | 298,7        | 286,5  | 9,2           | -               | -            | -     | -             | -               | 314,8       | 321,9 | 10,5         | 39       |                |   |
| 11  | a 500 b   | 227 <sup>1)</sup> |    |              |              | 336,2              | 315,4        | 311,1  | 159,6         | -               | -            | -     | -             | -               | 332,5       | 336,8 | 165,8        | 81       |                |   |
| 12  | a 501 b   |                   |    |              |              | 333,7              | 308,2        | 301,9  | 131,9         | -               | -            | -     | -             | -               | 330,8       | 334,7 | 142,2        | 77       |                |   |
| 13  | a 502 b   |                   |    |              |              | 334,8              | 309,4        | 302,8  | 113,5         | -               | -            | -     | -             | -               | 331,4       | 335,3 | 122,8        | 75       |                |   |
| 14  | a 503 b   |                   |    |              |              | 334,9              | 303,4        | 295,9  | 82,7          | -               | -            | -     | -             | -               | 331,6       | 335,0 | 100,9        | 70       |                |   |
| 15  | a 504 b   |                   |    |              |              | 334,6              | 241,6H       | 257,1H | 59,0          | -               | -            | -     | -             | -               | 327,8       | 332,8 | 72,7         | 59       |                |   |
| 16  | a 505 b   | 286               | 20 | 0,05         |              | 335,1              | 273,8H       | 283,3H | 44,0          | -               | -            | -     | -             | -               | 329,6       | 333,5 | 50,2         | 49       |                |   |
| 17  | a 506 b   | 292               | 20 | 0,20         |              | 334,4              | 313,8H       | 324,2H | 5,65          | -               | -            | -     | -             | -               | 331,0       | 334,0 | 7,83         | 10       |                |   |
| 18  | a 507 b   | 321               | 20 | 0,29         |              | -                  | -            | -      | -             | -               | -            | -     | -             | -               | -           | -     | -            | -        | -              |   |
| 19  | a 508 b   | 334               | 28 | 0,31         |              | -                  | -            | -      | -             | -               | -            | -     | -             | -               | -           | -     | -            | -        | -              |   |
| 20  | a 509 b   | 357               | 30 | 0,31         |              | -                  | -            | -      | -             | -               | -            | -     | -             | -               | -           | -     | -            | -        | -              |   |
| 21  | a 510 b   | 386               | 16 | 0,33         |              | -                  | -            | -      | -             | -               | -            | -     | -             | -               | -           | -     | -            | -        | -              |   |
| 22  | haT 400 a |                   |    |              |              | 319,6              | 290,5        | 282,5  | 29,1          | 258,2           | 249,6        | 249,6 | 7,5           | -               | 307,6       | 318,0 | 52,4         | 51       | 110            |   |
| 23  | haT 401 a |                   |    |              |              | 322,5              | 289,0        | 282,7  | 33,7          | 257,4           | 250,3        | 250,3 | 7,8           | -               | 310,2       | 319,8 | 57,4         | 55       | 170            |   |
| 24  | haT 402 a |                   |    |              |              | 321,5              | 291,4        | 285,1  | 47,6          | 259,0           | 251,7        | 251,7 | 6,4           | -               | 312,9       | 322,2 | 68,7         | 64       | 77             |   |
| 25  | haT 403 a |                   |    |              |              | 323,1              | 295,5        | 291,5  | 44,7          | 259,6           | 252,2        | 252,2 | 7,6           | -               | 313,6       | 324,7 | 67,4         | 60       |                |   |
| 26  | ah 410 a  | 379               | 10 | 0,06         |              | -                  | -            | -      | -             | 245,1           | 239,6        | 239,6 | 6,9           | -               | 305,2       | 311,8 | 12,4         | 47       | 36             |   |
| 27  | ah 411 a  | 382               | 9  | 0,08         |              | -                  | -            | -      | -             | 243,5           | 238,3        | 238,3 | 6,4           | -               | 306,8       | 313,7 | 13,9         | 46       | 52             |   |
| 28  | ah 412 a  | 381               | 15 | 0,08         |              | -                  | -            | -      | -             | 244,1           | 238,9        | 238,9 | 8,2           | -               | 307,6       | 314,6 | 17,7         | 50       | 35             |   |
| 29  | ah 413 a  | 384               | 15 | 0,11         |              | -                  | -            | -      | -             | 245,1           | 239,5        | 239,5 | 9,1           | -               | 310,9       | 318,1 | 19,5         | 44       |                |   |

1) DSC-1 (Perkin Elmer Corp.)  
H Kristallisation im Heizlauf  
 $\alpha$  Kristallisationsgrad je PEO (gesamt)  
 $\alpha_{add}$  Kristallisationsgrad des zugemischten PEO

Anlage 5  
System PEO/PMMA: Probandaten /146/ und thermische  
Charakterisierung /155/

| Nr.                              | Probe     | In     | Bez.<br>(4) | $M_n, PEO$<br>g/mol | $U_{PEO}$<br>% | $M_n, PMMA$<br>g/mol | $U_{PMMA}$<br>% | $M_n, ges, exp.$<br>g/mol | $U_{ges}$<br>% | $M_w/M_n$ | $w_{PEO}$<br>wt% | $T_g$<br>K | $T_{c, max}$<br>K | $T_{m, max}$<br>K | $\Delta H_m$<br>J/g | $T_N$<br>K |
|----------------------------------|-----------|--------|-------------|---------------------|----------------|----------------------|-----------------|---------------------------|----------------|-----------|------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------|------------|
| <b>PEO</b>                       |           |        |             |                     |                |                      |                 |                           |                |           |                  |            |                   |                   |                     |            |
| 1                                | PEO-1     | CK     |             | 5000                | 100            | -                    | -               | 5600 NMR                  | -              | -         | 100              | 233        | 307,3             | 333,4             | 165,5               |            |
| 2                                | PEO-2     | CK     |             | 10000               | 100            | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              | 227        | 313,1             | 335,6             | 161,5               |            |
| 3                                | PEO-3     | CK     | G1          | 2000                | 98             | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              | 236        | 304,3             | 328,4             | 154,5               |            |
| 4                                | PEO-4     | CK     | G2          | 20000               | 93             | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              |            |                   |                   |                     |            |
| 5                                | PEO-5     | CK     |             | 5000                | 100            | -                    | -               | 5200 SEC                  | -              | -         | 100              | 227        | 313,8             | 334,4             | 161,8               |            |
| 6                                | PEO-6     | CK     |             | 30000               | 99             | -                    | -               | 32500 SEC, $M_w$          | -              | -         | 100              | 222        | 313,5             | 335,7             | 147,4               |            |
| 7                                | AB-IX a   | CK     |             | 50000?              | ?              | -                    | -               | 48000 NMR                 | -              | -         | 100              |            |                   |                   |                     |            |
| 8                                | AB-XII a  | CK     |             | 10000               | ?              | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              | 313,2      | 335,4             | 141,7             |                     |            |
| 9                                | AB-XIII a | CK     |             | 20000               | ?              | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              | 309,8      | 337,6             | 151,5             |                     |            |
| 10                               | ABA-I a   | NK     | A1          | 20000 (1)           | ?              | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              | 310,5      | 338,1             | 138,3             |                     |            |
| 11                               | ABA-II a  | NK     |             | 10000               | ?              | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              | 317,6      | 335,8             | 160,4             |                     |            |
| 12                               | ABA-III a | NK     |             | 20000               | ?              | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              |            |                   |                   |                     |            |
| 13                               | ABA-IV a  | NK     |             | 20000 (1)           | ?              | -                    | -               | 51000 NMR                 | -              | -         | 100              | 221        | 303,1             | 329,5             | 135,4               |            |
| 14                               | ABA-VI a  | NK     |             | 20000               | ?              | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              |            |                   |                   |                     |            |
| 15                               | ABA-VII a | NK     |             | 20000 (1)           | ?              | -                    | -               | -                         | -              | -         | 100              |            |                   |                   |                     |            |
| <b>PMMA</b>                      |           |        |             |                     |                |                      |                 |                           |                |           |                  |            |                   |                   |                     |            |
| 16                               | PMMA-K1a  | CK     |             | -                   | -              | 4000                 | 100             | 3600 SEC, NMR             | -              | 1,47      | 0                | 365        | -                 | -                 | -                   |            |
| 17                               | PMMA-K2a  | CK     | H           | -                   | -              | 10000                | 100             | -                         | -              | -         | 0                |            |                   |                   |                     |            |
| 18                               | PMMA-K4a  | CK     |             | -                   | -              | 10000                | 100             | -                         | -              | -         | 0                | 385        | -                 | -                 | -                   |            |
| 19                               | PMMA-K5a  | CK     |             | -                   | -              | 20000                | 100             | 17000 SEC                 | -              | 1,29      | 0                | 387        | -                 | -                 | -                   |            |
| 20                               | PMMA-K6a  | CK     |             | -                   | -              | 40000                | 100             | -                         | -              | -         | 0                | 390        | -                 | -                 | -                   |            |
| 21                               | PMMA-K11a | CK     |             | -                   | -              | 4000                 | 100             | -                         | -              | -         | 0                | 378        | -                 | -                 | -                   |            |
| 22                               | PMMA-13a  | DPHLLi |             | -                   | -              | 10000                | ?               | 11600 SEC                 | -              | 1,23      | 0                | 381        | -                 | -                 | -                   |            |
| <b>PEO-PMMA-Diblockcopolymer</b> |           |        |             |                     |                |                      |                 |                           |                |           |                  |            |                   |                   |                     |            |
| 23                               | AB-II     | CK     |             | 5000                | ?              | 8300                 | ?               | -                         | 93             | -         | 38               | 300        | -                 | -                 | -                   |            |
| 24                               | AB-III b  | CK     |             | 20000               | ?              | 15000                | ?               | -                         | 98             | -         | 57               | 223        | -                 | -                 | -                   |            |
| 25                               | AB-IV     | CK     |             | 5700                | ?              | 8100                 | ?               | 12300 VPO                 | 93             | -         | 41               |            | -                 | -                 | 327,5               | 74,4       |

Erläuterungen siehe Anlage 1

| Nr.                                    | Probe     | In | Bez. | $M_n, PEO$<br>g/mol | $U_{PEO}$<br>% | $M_n, PMMA$<br>g/mol | $U_{PMMA}$<br>% | $M_n, ges, exp.$<br>g/mol         | $U_{ges}$<br>% | $M_w/M_n$ | $w_{PEO}$<br>% | $T_g$<br>K | $T_{c, max}$<br>K | $T_{m, max}$<br>K   | $\Delta H_m$<br>J/g | $T_N$<br>K        |
|--|-----------|----|------|---------------------|----------------|----------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|-----------|----------------|------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| 26                                     | AB-V      | CK | (4)  | 20000               | ?              | 22000                | ?               | 49000 OS                          | 100            | -         | 48             | 226        | -                 | 324,3               | 7,6                 |                   |
| 27                                     | AB-VI     | CK |      | 40000?              | ?              | 44000                | ?               | -                                 | 94             | -         | 48             |            | -                 | 324,2               | 6,4                 |                   |
| 28                                     | AB-VII    | CK |      | 15000               | ?              | 2600                 | ?               | -                                 | 100            | -         | 86             | 379        | 307,2             | 332,1               | 129,7               |                   |
| 29                                     | AB-VIII b | CK |      | 1500                | ?              | 5000                 | ?               | -                                 | 95             | -         | 23             | 224        | 295,1             | 332,7               | 99,7                |                   |
| 30                                     | AB-IX b   | CK | E    | 50000?              | ?              | 10000                | ?               | 48000 NMR: PEO<br>10000 NMR: PMMA | 88             | -         | 83             |            |                   |                     |                     |                   |
| 31                                     | AB-X      | CK |      | 6000                | ?              | 4000                 | ?               | -                                 | 96             | -         | 60             | 227        | -                 | 325,5               | 75,1                |                   |
| 32                                     | AB-XIII b | CK |      | 10000               | ?              | 20000                | ?               | -                                 | 95             | -         | 33             | 223        | -                 | 325,7               | 52,5                |                   |
| 33                                     | AB-XIII b | CK |      | 20000               | ?              | 10000                | ?               | -                                 | 93             | -         | 67             |            | 280,0             | 330,2               | 78,3                |                   |
| <b>PMMA-PEO-PMMA-Triblockcopolymer</b> |           |    |      |                     |                |                      |                 |                                   |                |           |                |            |                   |                     |                     |                   |
| 34                                     | ABA-I b   | NK | A4   | 20000 (1) ?         | ?              | 2x 5000              | ?               | -                                 | 95             | -         | 67             | 223        | -                 | 328,5               | 50,7                | 260               |
| 35                                     | ABA-II b  | NK | F1   | 10000               | ?              | 2x 250               | ?               | -                                 | 71             | -         | 95             |            |                   |                     | 135,8               |                   |
| 36                                     | ABA-III b | NK | F2   | 20000               | ?              | 2x 500               | ?               | 51000 NMR: PEO                    | 95             | -         | 95             | 230        | 296,7             | 330,0 <sup>2)</sup> | 87,1                | 230 <sup>3)</sup> |
| 37                                     | ABA-IV b  | NK | A5   | 20000 (1) ?         | ?              | 2x 10000             | ?               | 10000 NMR: PMMA                   | 90             | -         | 50             |            | -                 | 331,7               | 7 (2)               | 230 <sup>3)</sup> |
| 38                                     | ABA-V     | NK | A3   | 20000 (1) ?         | ?              | 2x 2500              | ?               | -                                 | 93             | -         | 80             | 221        | -                 | 329,5               | 61,6                | 280               |
| 39                                     | ABA-VI b  | NK |      | 20000               | ?              | 2x 10000             | ?               | -                                 | 91             | -         | 50             |            | -                 |                     |                     |                   |
| 40                                     | ABA-VII b | NK | A2   | 20000 (1) ?         | ?              | 2x 1000              | ?               | -                                 | 97             | -         | 91             | 224        | 297,4             | 332,2               | 95,8                |                   |

1) PEO-Blockmolmasse in /146a/ und /155/ zu 50000 g/mol angegeben. Aufgrund weiterer Untersuchungen auf 20000 g/mol reduziert.

2) Nach 1/2 Jahr Temperung (Lagerung) bei  $T = 300K$ .

3) Nach einer Temperzeit von 20 min bei 230 K wurde Kristallisation gefunden (Zschuppe /156b/).

4) In Donth et al. /155b/.

| Nr. | Bestandteil 1 | w<br>wt%          | Bestandteil 2 | w<br>wt%          | Bezeichnung<br>(1) | w PEO<br>wt% | T <sub>g</sub><br>K | T <sub>c,max</sub><br>K | T <sub>m,max</sub><br>K | $\Delta H_m$<br>J/g | $\Delta H_{m,add}$<br>J/g | $\alpha_{PEO,add}$<br>% | T <sub>N</sub><br>K |
|-----|---------------|-------------------|---------------|-------------------|--------------------|--------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1   | -             | -                 | PMMA-13a      | 100               | C0                 | 0            | 381                 | -                       | -                       | -                   | -                         | -                       | -                   |
| 2   | PEO-2         | 10                | PMMA-13a      | 90                | C1                 | 10           | 361                 | -                       | -                       | -                   | -                         | -                       | -                   |
| 3   | PEO-2         | 20                | PMMA-13a      | 80                | C2                 | 20           | 329                 | -                       | -                       | -                   | -                         | -                       | -                   |
| 4   | PEO-2         | 30                | PMMA-13a      | 70                | C3                 | 30           | -                   | -                       | -                       | -                   | -                         | -                       | -                   |
| 5   | PEO-2         | 40                | PMMA-13a      | 60                | C4                 | 40           | -                   | 332,7                   | 332,9                   | 1,2                 | 1,9                       | 235                     |                     |
| 6   | PEO-2         | 50                | PMMA-13a      | 50                | C5                 | 50           | -                   | 332,9                   | 332,9                   | 50,4                | 49,6                      | 255                     |                     |
| 7   | PEO-2         | 60                | PMMA-13a      | 40                | C6                 | 60           | 278,9               | 332,3                   | 332,3                   | 67,1                | 55,1                      | -                       |                     |
| 8   | PEO-2         | 70                | PMMA-13a      | 30                | C7                 | 70           | 285,7               | 335,7                   | 335,7                   | 99,1                | 69,8                      | -                       |                     |
| 9   | PEO-2         | 80                | PMMA-13a      | 20                | C8                 | 80           | 301,3               | 334,8                   | 334,8                   | 117,5               | 72,3                      | -                       |                     |
| 10  | PEO-2         | 90                | PMMA-13a      | 10                | C9                 | 90           | 303,8               | 336,5                   | 336,5                   | 142,2               | 77,8                      | -                       |                     |
| 11  | PEO-2         | 100               | -             | -                 | C10                | 100          | 314,2               | 336,2                   | 336,2                   | 162,8               | 80,2                      | -                       |                     |
| 12  | PEO-3         | 45                | PMMA-K1a      | 55                | -                  | 45           | 254                 | 272,9                   | 330,2                   | -                   | -                         | -                       |                     |
| 13  | PEO-1         | 25                | PMMA-K4a      | 75                | -                  | 25           | 250                 | -                       | 330,2                   | -                   | -                         | -                       |                     |
| 14  | PEO-2         | 27                | PMMA-K5a      | 73                | -                  | 27           | 235                 | -                       | 330,8                   | -                   | -                         | -                       |                     |
| 15  | PEO-2         | 15                | PMMA-K6a      | 85                | -                  | 15           | 236                 | -                       | 331,3                   | -                   | -                         | -                       |                     |
| 16  | PEO-3         | 40                | PMMA-K11a     | 60                | -                  | 40           | 232                 | -                       | 327,3                   | -                   | -                         | -                       |                     |
| 17  | ABA-IV a      | 71                | PMMA-K2a      | 29                | B2                 | 71           | 307,5               | 334,7                   | 334,7                   | 61,8                | -                         | -                       |                     |
| 18  | AB-IX b       | 100 <sup>2)</sup> | PMMA-K2a      | 0,5 <sup>2)</sup> | B1                 | 71           | 280,4               | 329,7                   | 329,7                   | 75,4                | -                         | -                       |                     |
| 19  | ABA-IV b      | 100 <sup>2)</sup> | PEO-6         | + 2               | D1                 | -            | -                   | 324,6                   | 324,6                   | 85,2                | 42                        | -                       |                     |
| 20  | ABA-IV b      | 100 <sup>2)</sup> | PEO-6         | + 2               | D2                 | -            | -                   | 327,9                   | 327,9                   | 83,2                | 41                        | -                       |                     |
| 21  | ABA-IV b      | 100 <sup>2)</sup> | PEO-6         | + 5               | D3                 | -            | -                   | 327,2                   | 327,2                   | 87,7                | 43                        | -                       |                     |
| 22  | ABA-IV b      | 100 <sup>2)</sup> | PEO-6         | + 10              | D4                 | -            | -                   | 326,8                   | 326,8                   | 176,7               | 87                        | -                       |                     |
| 23  | ABA-IV b      | 100 <sup>2)</sup> | ABA-VII b     | + 2               | D5                 | -            | -                   | 328,4                   | 328,4                   | 5,2                 | 2,5                       | -                       |                     |
| 24  | ABA-IV b      | 100 <sup>2)</sup> | ABA-VII b     | + 5               | D6                 | -            | -                   | 329,7                   | 329,7                   | 11,9                | 5,9                       | -                       |                     |
| 25  | ABA-IV b      | 100 <sup>2)</sup> | AB-IX b       | + 2               | D7                 | -            | -                   | 329,8                   | 329,8                   | 33,9                | 17                        | -                       |                     |
| 26  | ABA-IV b      | 100 <sup>2)</sup> | AB-IX b       | + 5               | D8                 | -            | -                   | 327,0                   | 327,0                   | 15,3                | 7,5                       | -                       |                     |

1) in Donth et al. /155b/

2) Zusatz Substanz 2 zu 100 wt% Substanz 1

$\Delta H_m$  Schmelzenthalpie je Probengesamtmasse

$\Delta H_{m,add}$  Schmelzenthalpie auf Gesamtmasse des Zusatzes berechnet

Anlage 7

WAXS: PEO-Reflexe bei CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm)

| Nr. <sup>1)</sup> | Reflex  | $\theta$<br>berechnet | $\theta$<br>gemessen | Intensität | $\theta$<br>gemessen <sup>2)</sup> |
|-------------------|---------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------------------|
| 1                 | (001)   | 2,78°                 | 2,7°                 | 0,07       |                                    |
| 2                 | (002)   | 5,57                  | 5,8                  | 0,01       |                                    |
| 3                 | (012)   | 6,53                  | 6,5                  | 0,025      | 6,5°                               |
| "                 | (111)   | 6,56                  |                      |            |                                    |
| 4                 | (100)   | 6,75                  | 6,7                  | 0,025      | 6,7                                |
| "                 | (020)   | 6,79                  |                      |            |                                    |
| 5                 | * (021) | 7,34                  | 7,3                  | 0,06       | 7,3                                |
| 6                 | * (110) | 7,56                  | 7,5                  | 0,07       | 7,5                                |
| 7                 | (003)   | 8,37                  | 8,3                  | 0,01       | 8,3 b)                             |
| 8                 | (022)   | 8,80                  | 8,9                  | 0,007      |                                    |
| **                | (111)   | 9,33                  |                      |            | 9,3                                |
| 9                 | * (120) | 9,60                  | 9,6                  | 0,72       | 9,6                                |
| 10                | (031)   | 10,60                 | 10,5                 | 0,02       | 10,55                              |
| **                | (023)   | 10,81                 |                      |            | 10,8                               |
| 11                | (102)   | 11,01                 | 11,0                 | 0,08       | 11,05                              |
| "                 | (121)   | 11,05                 |                      |            |                                    |
| **                | (202)   | 11,27                 |                      |            | 11,3                               |
| 12a               | (112)   | 11,52                 | 11,6                 | 1          | 11,5                               |
| "                 | (213)   | 11,58                 |                      |            |                                    |
| 12b               | * (032) | 11,66                 | "                    | "          | 11,6                               |
| "                 | (131)   | 11,68                 |                      |            |                                    |
| "                 | (014)   | 11,71                 |                      |            |                                    |
| 12c               | (212)   | 11,78                 | "                    | "          | 11,8                               |
| **                | (201)   | 12,16                 |                      |            | 12,15                              |
| 13                | (211)   | 12,64                 | 12,6                 | 0,07       | 12,6                               |
| 14                | (024)   | 13,14                 | 13,1                 | 0,125      | 13,1                               |
| "                 | (222)   | 13,20                 |                      |            |                                    |
| 15                | * (200) | 13,59                 | 13,5                 | 0,09       | 13,5                               |
| "                 | (040)   | 13,68                 |                      |            |                                    |
| 16                | (221)   | 13,98                 | 13,9                 | 0,05       | 14,0                               |
| "                 | (113)   | 13,98                 |                      |            |                                    |
| "                 | (005)   | 14,05                 |                      |            |                                    |
| 17                | (220)   | 15,25                 | 15,4                 | 0,025      | 15,5 b)                            |
| "                 | (201)   | 15,43                 |                      |            |                                    |
| 18                | (104)   | 16,21                 | 16,3                 | 0,02       |                                    |
| 19                | (230)   | 17,12                 | 17,1                 | 0,007      |                                    |
| 20                | (202)   | 17,56                 | 17,6                 | 0,03       |                                    |
| 21                | (212)   | 17,91                 | 18,1                 | 0,06       |                                    |
| 22                | (203)   | 19,92                 | 19,8                 | 0,05       |                                    |

1) in Abb. 26

2) aus Abb. 40 in /155a/ bzw. Abb. 9 in /155b/

b) aus Abb. 9 in /155b/

\* Reflexe auch bei Kresteva et al. /178/, Reflexe 113 (113 --> 112) und 202 (202 --> 202) falsch indiziert

\*\* Zusätzlich aus /155/

Anlage 8  
Physikalische Eigenschaften des PEO

|                                     |  |  |
|-------------------------------------|--|--|
| $M_n$                               | 44,05 g/mol<br>48,08 g/mol   | protoniertes PEO<br>deuteriertes PEO                     |
| $\rho_a$                            | 1,111 g/cm <sup>3</sup>  | Alfonso /76/   |
| $\rho_c$                            | 1,22...1,23 g/cm <sup>3</sup><br>1,228 g/cm <sup>3</sup>                           | /189/<br>Alfonso /76/                                    |
| $\sigma$                            | 1,19 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$<br>0,98 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 3)                | Quinn /174/<br>Godovsky /176/                            |
| $\sigma_e$                          | 1,75 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$<br>2,01 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$                   | Vidotto /172/<br>Godovsky /176/                          |
| $\sigma\sigma_e$                    | 2,09 $10^{-12} \text{ J}^2/\text{cm}^4$<br>1,97 $10^{-12} \text{ J}^2/\text{cm}^4$ | Vidotto /172/<br>Godovsky /176/                          |
| $\Delta h_m$                        | 260 J/cm <sup>3</sup><br>233 J/cm <sup>3</sup>                                     | Mandelkern /173/<br>Hoffman /177/                        |
| $\Delta H_m$                        | 205 J/g<br>188 J/g   | protoniertes PEO<br>Mandelkern /173/<br>deuteriertes PEO |
| $b_0$                               | 0,465 nm 1)  | Godovsky /176/   |
| $a_0 b_0$                           | 0,217 nm <sup>2</sup> 1)   | Godovsky /176/   |
| $T_m^\infty$                        | 342,7 K<br>(343,2 $\pm$ 0,5) K<br>342,4 K  | Vidotto /172/<br>Romankievich /179/<br>Hoffman /14/      |
| $T_g$                               | 206 K  | Suzuki /175/   |
| $\Delta c_p$                        | 0,799 J/g/K<br>35,2 J/K/mol  | Suzuki /175/<br>Suzuki /175/                             |
| Monomerlänge                        | 0,747 nm   |  |
| Löslichkeits-<br>parameter $\delta$ | (17,4-30,1) $10^3 \sqrt{\text{J}/\text{m}^3}$                                      | /188/  |
| Faltungsenergie                     | 1,2 kcal/mol 4)<br>= 0,83 $10^{-20}$ J<br>1,6 $10^{-20}$ J<br>1,8 $10^{-20}$ J     | Godovsky /176/<br>Hoffman /177/<br>Hoffman /14/          |
| $M_{e,crit}$                        | 4400 g/mol   | Aharoni /36/   |
| $V_u$                               | $6,58 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ 5)  | für $\rho_a = 1,111 \text{ g}/\text{cm}^3$               |

|                                       |   |   |
|---------------------------------------|---|---|
| $C_1$ /WLF/                           | 2866 cal/mol<br>=12,00 kJ/mol<br>1500 cal/mol<br>=6,28 kJ/mol<br>17,25 kJ/mol | Alfonso /76/<br>Hoffman /14/<br>WLF-Konstante /33/    |
| $C_2$ /WLF/                           | 80 K<br>51,6 K  | Alfonso /76/<br>WLF-Konstante /33/                    |
| Diffusionsko-<br>effizient $D_0$      | $6,47 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$                                       | Alfonso /76/  |
| Wachstumsge-<br>geschwindigkeit $G_0$ | $1,15 \cdot 10^3 \text{ m/s}$   | Kovacs /207/  |
| Elektronendichte                      | 2)  |   |
| $\rho_{e,a}$                          | $365 \text{ nm}^{-3}$   |   |
| $\rho_{e,c}$                          | $403 \text{ nm}^{-3}$   |   |
| $\chi_{12}$                           | 0,4...1,1<br>-0,005...+0,001<br>0,5...0,6                                     | PEO/PDMS /198/<br>PEO/PMMA /77/<br>PEO/PPO /210, 211/ |

1)  $a_0 b_0 \stackrel{!}{=} \frac{1}{4} ab \sin \beta$  ( $a, b, \beta$ : Gittervektoren bzw. -winkel  
monoklines PEO-Gitter)

$$b_0 \stackrel{!}{=} \sqrt{a_0 b_0}$$

Lagenabstand (siehe Abb. 25) sind je nach Richtung entweder  
 $\frac{1}{2} b = 0,652 \text{ nm}$  oder  $\frac{1}{2} a \sin \beta = 0,328 \text{ nm}$ .

2)  $\rho_e = N_L \rho \frac{\text{Zahl } e^- \text{ je Molekül}}{\text{Molmasse}}$

3)  $\sigma = 0,11 \sqrt{a_0 b_0} \Delta h_m$  /7/

$\sigma = 0,1 b_0 \Delta h_m$  /9/

4)  $E_{falt} = 2 a_0 b_0 \rho_e$  /9/

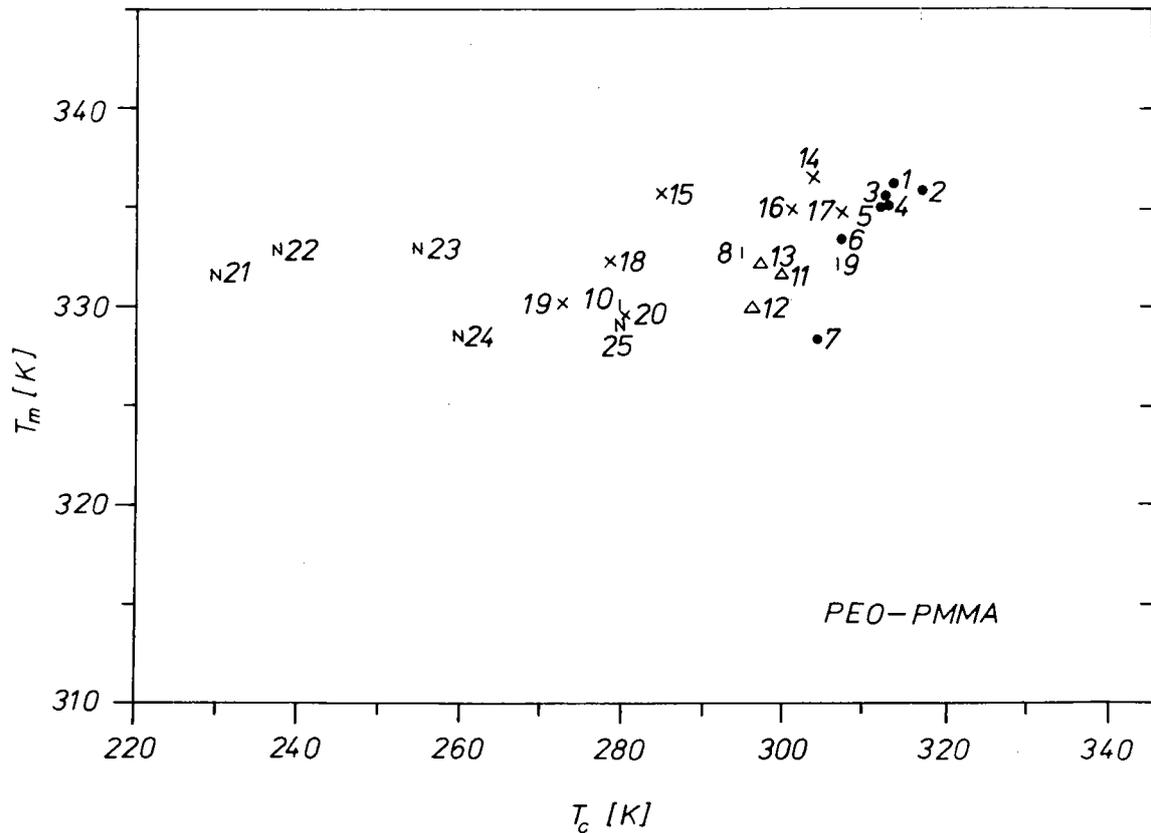
5)  $v_u = \frac{M_n (\text{Monomer})}{\rho N_L}$

Anlage 9  
Physikalische Eigenschaften PMMA und PTBMA

|                                | PMMA   |            | PTBMA                                   |                |
|--------------------------------|--|------------|---|----------------|
| $M_n$                          | 100,11 g/mol                                       |            | 142,19 g/mol                            |                |
| $\rho_a$                       | 1,184 g/cm <sup>3</sup>                            | /76/       | 1,022 g/cm <sup>3</sup>                 | /189/          |
| $\rho_c$                       | 1,23 g/cm <sup>3</sup>                             | /189/      |   |                |
| Monomerlänge                   | 0,73 nm  |            |   |                |
| Löslichkeitsparameter $\delta$ | (18,6...26,2) 10 <sup>3</sup><br>√J/m <sup>3</sup> | /187, 188/ | 17,0 10 <sup>3</sup> √J/m <sup>3</sup>  | /187/<br>/188/ |
| $M_{e,crit}$                   | 30000 g/mol  | /76/       |   |                |
| $V_U$ 5)                       | 14,04 10 <sup>-23</sup> cm <sup>3</sup>            | /36/       | 23,10 10 <sup>-23</sup> cm <sup>3</sup> |                |
| Diffusionskoeffizient $D_0$    | 5,87 10 <sup>-11</sup> cm <sup>2</sup> /s          | /76/       |   |                |
| $T_m$                          |  |            |   |                |
| isotaktisch                    | 433 K  | /190/      | 377 K                                   | /190/          |
| ataktisch                      | -  |            | 438 K                                   | /190/          |
| syndiotakt.                    | 473 K  | /190/      | -                                       |                |
| $T_g$                          |  |            |   |                |
| isotatisch                     | 319 K  | /190/      | 327 K                                   | /Diss./        |
| ataktisch                      | 378 K  | /190/      | 380 K                                   | /190/          |
| syndiotakt.                    | 394 K  | /190/      |   |                |
| $\rho_{e,a}$ 2)                | 385 nm <sup>-3</sup>                               |            | 338 nm <sup>-3</sup>                    |                |

Fußnoten in Anlage 8 erläutert

System PEO/PMMA



- |  |   |
|--|---|
| ● Homo-PEO                                   | Δ P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblock-copolymere |
| 1 PEO-2                                      | 11 ABA IV b                             |
| 2 ABA-I a                                    | 12 ABA III b                            |
| 3 PEO-2                                      | 13 ABA VII b                            |
| 4 ABA IV a                                   |   |
| 5 ABA III a                                  | x Blends                                |
| 6 PEO-1                                      | 14 PEO-2/PMMA-13a 90wt%/10wt%           |
| 7 PEO-3                                      | 15 PEO-2/PMMA-13a 70wt%/30wt%           |
| P(EO-b-MMA)-Diblockcopolymere                | 16 PEO-2/PMMA-13a 80wt%/20wt%           |
| 8 AB-IX b                                    | 17 ABA IVa/PMMA-K2a 71wt%/29wt%         |
| 9 AB VII                                     | 18 PEO-2/PMMA-13a 60wt%/40wt%           |
| 10 AB XIII b                                 | 19 PEO-3/PMMA-K1a 45wt%/55wt%           |
|  | 20 AB IXb/PMMA-K2a 71wt% PEO            |
| N Kristallisation nach Keimbildung bei $T_N$ |   |
| 21 ABA IV b                                  |   |
| 22 PEO-2/PMMA-13a 40wt%/60wt%                |   |
| 23 PEO-2/PMMA-13a 50wt%/50wt%                |   |
| 24 ABA I b                                   |   |
| 25 ABA V                                     |   |

System PEO/PTBMA (Abb. siehe nächste Seite)

a: PEO-Block  
h: PTBMA-Block

● Homo-PEO

1 a 162 = a163  
2 a 111  
3 a 101  
4 a 124/125/126  
5 a 132  
6 a 133/134  
7 a 197 (deut.)  
8 a 172/173  
9 a 161  
10 a 179-184  
11 a 140  
12 a 119

| Diblockcopolymerere

13 ah 193  
14 ha 136  
15 ah 162  
16 ha 135  
17 ah 170  
18 ah 171  
19 ha 156  
20 ha 137  
21 ha 155  
22 ah 174  
23 ha 160  
24 ah 169  
25 ha 157  
26 ah 195 (deut.)  
27 ah 194 (deut.)  
28 ah 163  
29 ah 168  
30 ha 154  
31 ah 196 (deut.)  
32 ah 192  
33 ha 144  
34 ah 161  
35 ah 167  
36 ah 191  
37 ah 140  
38 ah 172

1 Diblockcopolymerprecursor

39 ah 215  
40 ha 214  
41 ha 213

△ hah-Triblockcopolymerere

42 hah 133  
43 hah 182  
44 hah 132  
45 hah 134  
46 hah 184  
47 hah 165  
48 hah 183  
49 hah 180  
50 hah 179  
51 hah 142  
52 hah 181  
53 hah 160

▽ aha-Triblockcopolymerere

54 aha 161  
55 aha 164  
56 aha 140

□ 4-Blockcopolymerere

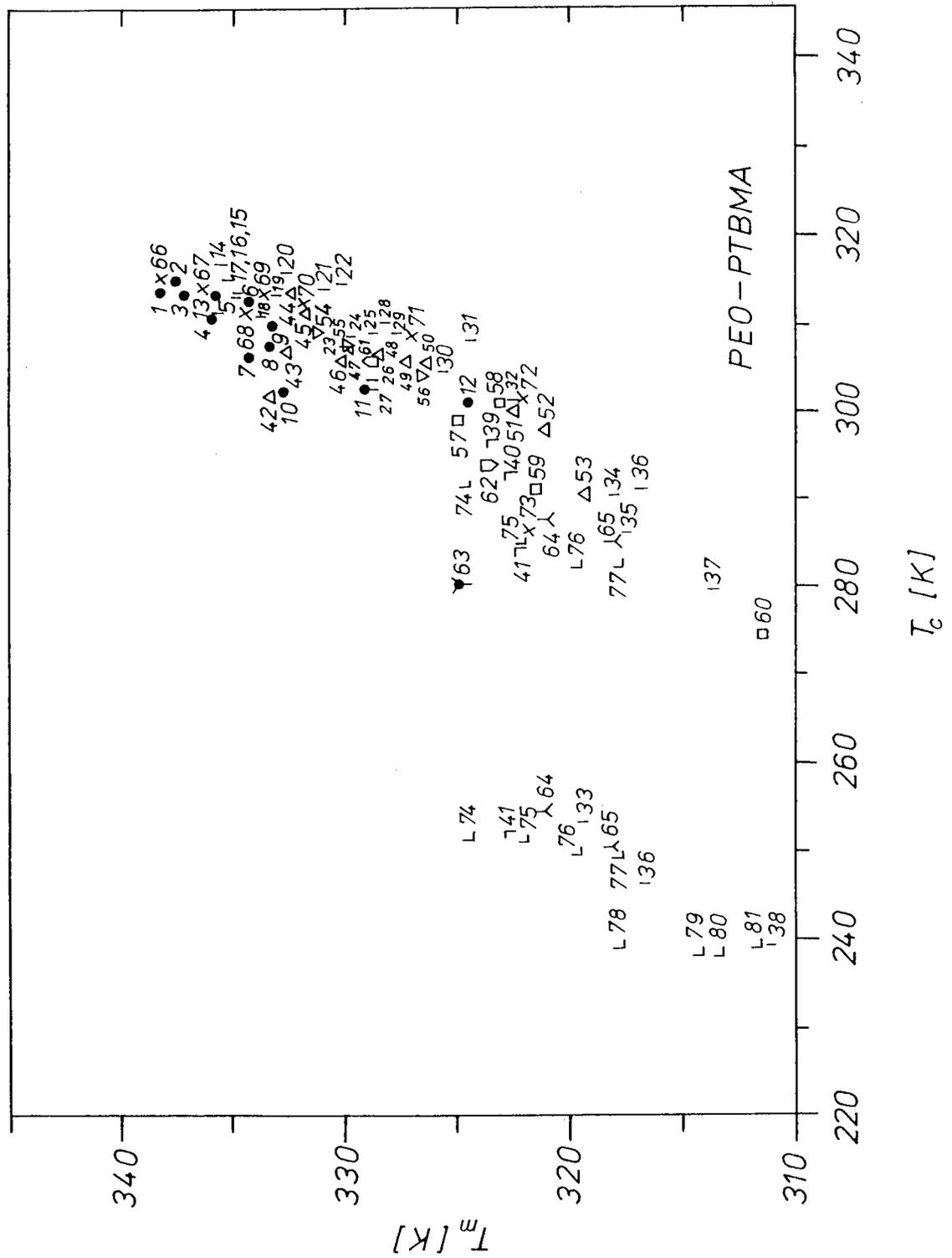
57 haha 160  
58 ahah 161  
59 haha 144  
60 ahah 140

▽ 5-Blockcopolymerere

61 ahaha 161  
62 hahah 160

人 3armige sternförmige  
Blockcopolymerere

63 ah 215 T  
64 ha 214 T  
65 ha 213 T



x Blends

|    |   |     |   |
|----|---|-----|---|
| 66 | a | 308 | h |
| 67 | a | 306 | h |
| 68 | a | 304 | h |
| 69 | a | 303 | h |
| 70 | a | 302 | h |
| 71 | a | 301 | h |
| 72 | a | 300 | h |
| 73 | a | 309 | h |

L Blockcopolymer/Homo-PEO-Blends

|    |     |     |   |
|----|-----|-----|---|
| 74 | haT | 400 | a |
| 75 | haT | 401 | a |
| 76 | haT | 402 | a |
| 77 | haT | 403 | a |
| 78 | ah  | 410 | a |
| 79 | ah  | 411 | a |
| 80 | ah  | 412 | a |
| 81 | ah  | 413 | a |

I. Ergebnisse isothermer Messungen

| Probe     | $T_c$ <sup>1)</sup><br>K | $T_m^o \pm \Delta T$<br>K | n    | $\sigma \sigma_e$ <sup>2)</sup><br>$10^{-12} J^2/cm^4$ |     | $l_{eq} \pm \Delta l$ <sup>3)</sup><br>nm |
|-----------|--------------------------|---------------------------|------|--|-----|---|
|           |                          |                           |      | (a)  | (b) |   |
| a 161     | 311-316                  | 333,3                     | 2,33 | 6,7  | 3,0 | 4,9                                       |
| ah 161    | 293-301                  | 322,5±2,3                 | 2,96 | 15,9   | 4,9 | 2,3+ 0,3- 0,2                             |
| aha 161   | 311-319                  | 339,1±2,1                 | 2,54 | 6,6  | 5,0 | 12,8+17,9- 4,7                            |
| ahah 161  | 301-306                  | 329,3±4,8                 | 2,79 | 15,8   | 6,7 | 3,4+ 1,9- 0,9                             |
| ahaha 161 | 308-315                  | 337,5±3,2                 | 2,98 | 8,4  | 5,8 | 8,9+14,2- 3,4                             |
| a 163     | 315-322                  | 342,2±2,2                 | 2,10 | 4,7  | 4,5 | 92,3 -75,2                                |
| ah 163    | 314-321                  | 334,6±2,7                 | 2,56 | 5,8  | 2,6 | 5,7+ 2,8- 1,4                             |
| ah 167    | 291-298                  | 321,7±7,2                 | 2,42 | 17,6   | 5,5 | 2,2+ 1,1- 0,6                             |
| ah 168    | 311-318                  | 334,0±3,3                 | 2,34 | 4,6  | 2,2 | 5,3+ 3,2- 1,5                             |
| ah 169    | 314-321                  | 338,6±1,6                 | 2,45 | 6,2  | 4,3 | 11,2+ 7,2- 3,2                            |
| ah 170    | 317-323                  | 343,2±2,4                 | 2,37 | 5,7  | -   | -   |
| ah 171    | 315-322                  | 338,6±3,2                 | 2,08 | 5,8  | 4,0 | 11,2+40,0- 4,9                            |
| ah 174    | 311-317                  | 338,7±3,1                 | 2,42 | 4,2  | 3,1 | 11,5+39,7- 5,0                            |
| a 179-184 | 308-314                  | 335,1                     | 2,36 | 4,3  | 2,4 | 6,1                                       |
| hah 180   | 304-311                  | 332,9±5,0                 | 2,55 | 10,9   | 5,5 | 4,7+ 4,9- 1,6                             |
| hah 181   | 302-309                  | 330,0±2,8                 | 2,14 | 9,8  | 4,2 | 3,6+ 1,0- 0,7                             |
| hah 182   | 306-314                  | 334,0                     | 2,2  | 5,6  | 3,1 | 5,3                                       |
| hah 183   | 305-313                  | 334,7±7,1                 | 2,29 | 10,3   | 5,9 | 5,8+45,5- 2,7                             |
| hah 184   | 307-315                  | 333,0±5,2                 | 2,58 | 6,0  | 2,8 | 4,8+ 5,5- 1,7                             |
| ah 191    | 300-305                  | 326,6±2,6                 | 1,88 | 13,8   | 5,1 | 2,9+ 0,6- 0,4                             |
| ah 192    | 305-312                  | 326,3±3,5                 | 2,06 | 7,1  | 1,9 | 2,8+ 0,8- 0,5                             |
| ah 193    | 316-324                  | 343,5±3,5                 | 2,07 | 3,6  | -   | -   |

1) Bereich der isothermen Kristallisation

2)  $\sigma \sigma_e$  aus dem Anstieg der Geraden

$$\ln k_l + \frac{C_1}{R(T-T_\infty)} = \frac{4b_0 \sigma \sigma_e T_m^\infty}{\Delta h_m^\infty k_B T (T_m^\infty - T)}$$

$\Delta H_m = 260 J/cm^3$ ;  $b_0 = 0,465 nm$ ;  $T_\infty = 170 K$ ;  $C_1 = 6,28 kJ/mol$

(a)  $T_m^\infty = 342,7 K$

(b) anstelle  $T_m^\infty$  wurde  $T_m^o$  gesetzt

3)

$$l_{eq} = \frac{2 \sigma_e T_m^\infty}{\Delta h_m^\infty (T_m^\infty - T_m^o)}$$

## II. Berechnung der Lamellendickenverteilung

| Probe     | $\frac{L(T_m)}{\text{nm}}$ | $\frac{L_n}{\text{nm}}$ | $\frac{L_w}{\text{nm}}$ | $\frac{L_z}{\text{nm}}$ | $u_L$ |
|-----------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|
| ha 160    | 3,69                       | 3,24                    | 3,34                    | 3,34                    | 0,030 |
| hah 160   | 1,98                       | 1,78                    | 1,81                    | 1,83                    | 0,016 |
| haha 160  | 2,62                       | 2,31                    | 2,38                    | 2,45                    | 0,032 |
| hahah 160 | 2,42                       | 2,19                    | 2,22                    | 2,24                    | 0,011 |
| a 161     | 5,01                       | 4,61                    | 4,77                    | 4,93                    | 0,036 |
| ah 161    | 1,88                       | 1,76                    | 1,79                    | 1,82                    | 0,016 |
| aha 161   | 3,66                       | 3,30                    | 3,39                    | 3,48                    | 0,028 |
| ahah 161  | 2,25                       | 2,02                    | 2,09                    | 2,15                    | 0,033 |
| ahaha 161 | 3,34                       | 3,01                    | 3,06                    | 3,12                    | 0,019 |
| a 163     | 10,73                      | 9,02                    | 10,47                   | 11,84                   | 0,160 |
| ah 163    | 3,32                       | 2,93                    | 3,00                    | 3,07                    | 0,025 |
| ah 167    | 1,84                       | 1,72                    | 1,75                    | 1,77                    | 0,014 |
| ah 168    | 3,12                       | 2,89                    | 2,93                    | 2,97                    | 0,014 |
| ah 169    | 3,60                       | 3,13                    | 3,22                    | 3,31                    | 0,029 |
| ah 170    | 5,91                       | 4,83                    | 5,20                    | 5,54                    | 0,076 |
| ah 171    | 5,30                       | 4,30                    | 4,90                    | 5,47                    | 0,140 |
| ah 172    | 1,46                       | 1,43                    | 1,45                    | 1,46                    | 0,011 |
| ah 174    | 3,72                       | 3,25                    | 3,43                    | 3,57                    | 0,055 |
| a 179-184 | 3,63                       | 3,17                    | 3,38                    | 3,58                    | 0,049 |
| hah 179   | 2,85                       | 2,60                    | 2,64                    | 2,68                    | 0,016 |
| hah 180   | 3,02                       | 2,69                    | 2,74                    | 2,79                    | 0,018 |
| hah 181   | 2,14                       | 1,87                    | 1,93                    | 1,98                    | 0,031 |
| hah 182   | 4,66                       | 3,98                    | 4,12                    | 4,26                    | 0,036 |
| hah 183   | 3,34                       | 2,94                    | 3,01                    | 3,08                    | 0,024 |
| hah 184   | 3,72                       | 3,38                    | 3,44                    | 3,50                    | 0,017 |
| ah 191    | 1,79                       | 1,66                    | 1,68                    | 1,70                    | 0,013 |
| ah 192    | 2,28                       | 2,11                    | 2,13                    | 2,16                    | 0,012 |
| ah 193    | 6,69                       | 5,60                    | 5,98                    | 6,32                    | 0,067 |

Bemerkungen: aus  $\int_{T_1}^{T_2} V(T) dT = \int_{l_1}^{l_2} V(l) dl$  folgt

1. Definition

$$K = \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta h_m^\infty}$$

2. Transformation Temperaturachse

$$l = \frac{K}{T_m^\infty - T}$$

3. Transformation Wärmekapazitätsachse (Dalcolmo /163/)

$$V(l) = \Delta c_p \frac{(T_m^\infty - T)^2}{K}$$

Die Thomson-Transformation ist nichtlinear (Wärmefluß proportional zur Masse, aber nicht zur zahlenmäßigen Verteilung). Verfahren, die nur die Transformation der Temperaturachse ausführen (siehe z.B. Wlochowicz und Eder /162/) erhalten falsche Verteilungen, die mit denen anderer Methoden nicht korrelieren.

4. Weitere Definitionen (Ähnlich der Definition der Molmassenangaben  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ )

$$L_n = \frac{\int_0^{\infty} V(l) |dl|}{\int_0^{\infty} V(l) dl} \quad \text{Zahlenmittel}$$

$$L_w = \frac{\int_0^{\infty} V(l) l^2 dl}{\int_0^{\infty} V(l) |dl|} \quad \text{Gewichtsmittel}$$

$$L_z = \frac{\int_0^{\infty} V(l) l^3 dl}{\int_0^{\infty} V(l) l^2 dl} \quad \text{Zentrifugemittel (3. Moment)}$$

$$u_L = \frac{L_w}{L_n} - 1 \quad \text{Uneinheitlichkeit}$$

(Dalcolmo /163/).

5. Für DSC 2c wurde das Programm LAMEL entwickelt.

### III. Dichtebestimmungen

| Probe     | Dichte<br>$\text{g/cm}^3$ | $w_{\text{PEO}}$<br>% | $\alpha$<br>% | Dichte (berechn.)<br>$\text{g/cm}^3$ |
|-----------|---------------------------|-----------------------|---------------|--------------------------------------|
| a 101     | 1,199                     | 100                   | 76            | 1,200                                |
| ah 163    | 1,101                     | 47,7                  | 59            | 1,097                                |
| aha 161   | 1,135                     | 65,2                  | 71            | 1,134                                |
| ahah 161  | 1,112                     | 48,4                  | 57            | 1,097                                |
| ahaha 161 | 1,125                     | 59,5                  | 65            | 1,120                                |

Bestimmung nach der Auftriebsmethode in Hexan (Dichte  $0,6603 \text{ g/cm}^3 / (1 + 1,35 \cdot 10^{-3} (T - 18^\circ \text{C}))$  /208/). Die Proben wurden dazu in der PEO-Schmelze ( $T = 363 \text{ K}$ ) verpreßt.

Die Dichte läßt sich aus der Zusammensetzung und dem Kristallisationsgrad vorausbestimmen. Es besteht die Möglichkeit, aus der Bestimmung der Dichte und der Schmelzenthalpie je Probengesamtmasse auf die Zusammensetzung zu schließen.

$$(\rho_{\text{PTBMA}} = 1,022 \text{ g/cm}^3, \rho_{\text{PEO,a}} = 1,111 \text{ g/cm}^3, \rho_{\text{PEO,c}} = 1,228 \text{ g/cm}^3)$$

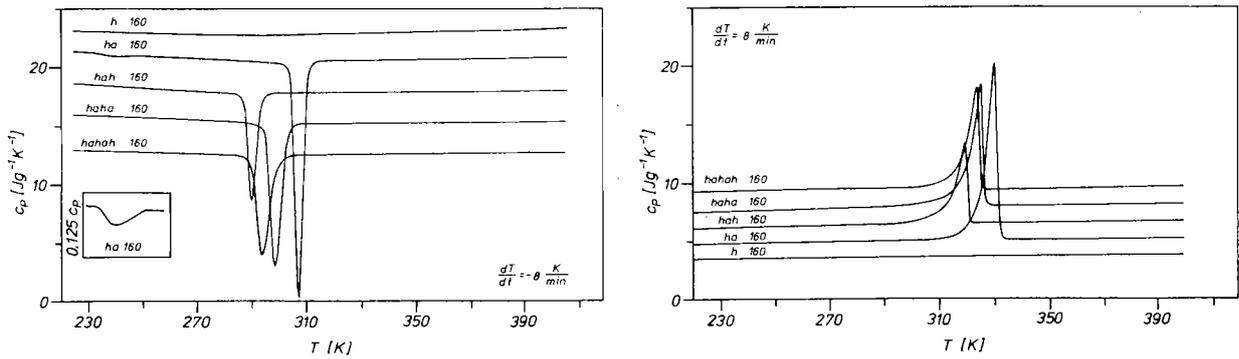


Abb. 1 DSC-Kurvenverläufe für die Probenserie h 160...hahah 160

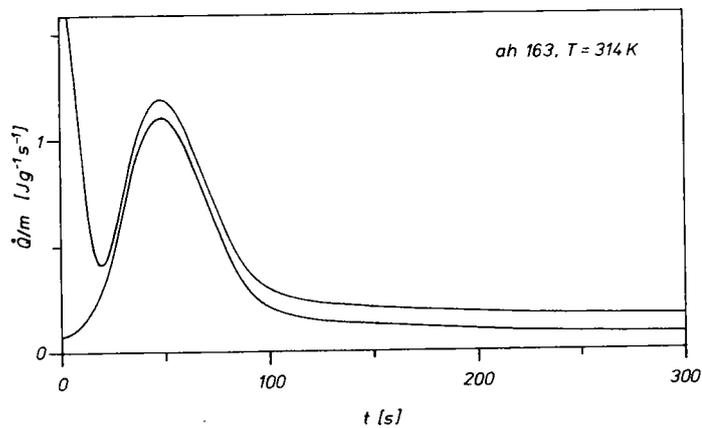


Abb. 2 Reale (oben) und korrigierte (unten) isotherme Meßkurven für die Auswertung nach Avrami (siehe Abschnitt 6.2.1.) am Beispiel der Probe ah 163

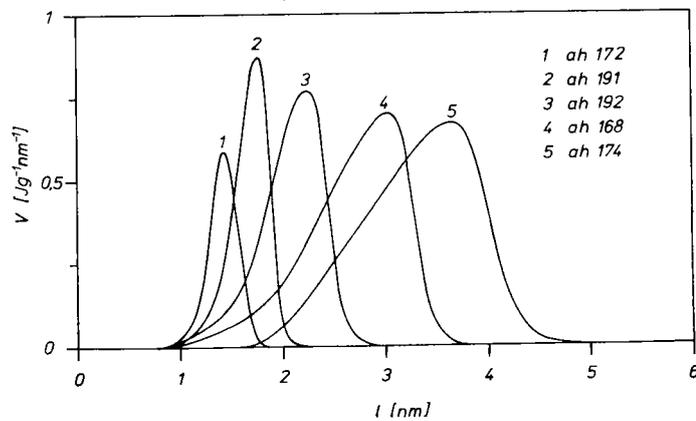


Abb. 3 Lamellendickenverteilung für die Proben ah 172, ah 191, ah 192, ah 168 und ah 174 (siehe auch Anlage 11)

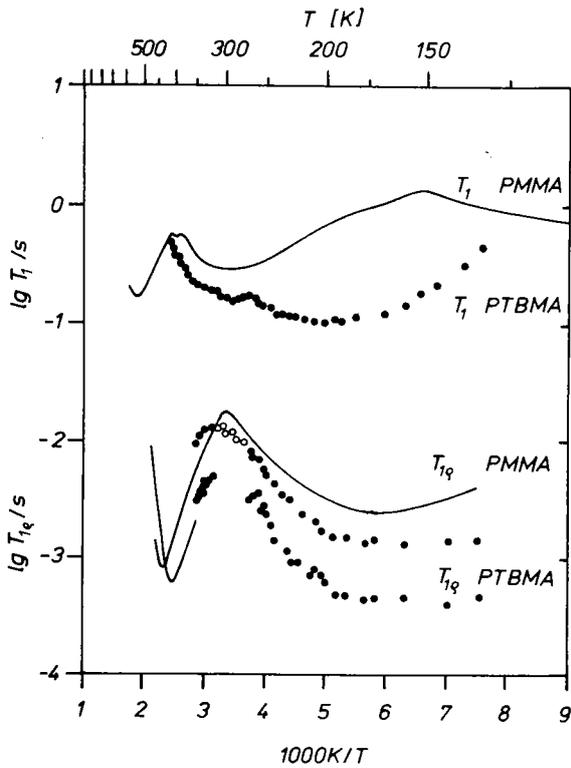


Abb. 4 NMR-Relaxationszeitverläufe für die Probe h 159 (PTBMA) im Vergleich zum PMMA /205/

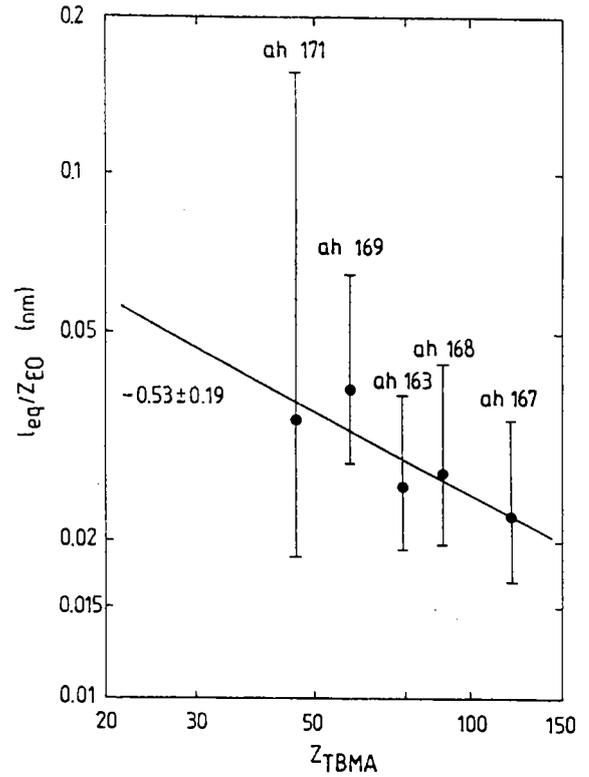


Abb. 5 Geradenausgleich für die Bestimmung des Exponenten  $-0,53$  in Gleichung 8.10 mit Werten aus Tab. 10 auf S. 82

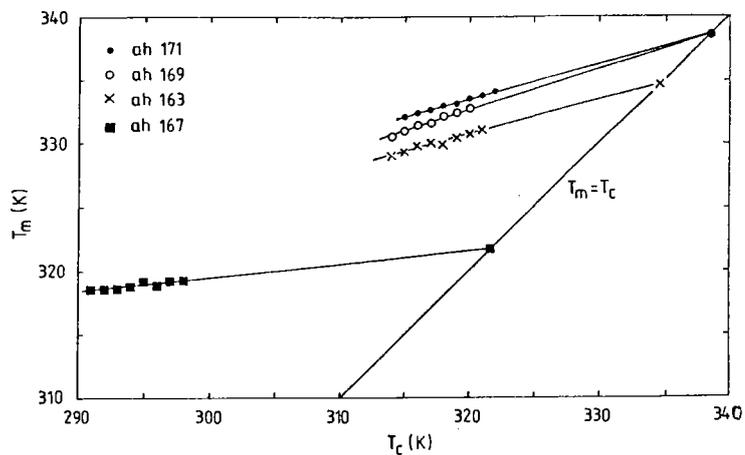


Abb. 6 Hoffman-Weeks-Diagramme für unterschiedliche Diblockcopolymerer (siehe auch Tab. 10 auf S.82)

Erklärung

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

*Roland Unger*

Merseburg, 30. September 1989

Roland Unger



Kristallisations- und Phasenverhalten in Blockcopolymeren des  
Ethylenoxids mit tert.-Butylmethacrylat und Methylmethacrylat

Thesen zur

Dissertation (A)

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Wissenschaftlichen Rat der  
Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg  
Fakultät für Naturwissenschaften

von Dipl.-Phys. Roland Unger  
geb. am 16. Juli 1959 in Halle

Halle, 30. September 1989

1. Zur Realisierung spezieller Eigenschaftsbilder von polymeren Materialien für Wissenschaft und Technik werden in zunehmenden Maße Blockcopolymere und Homopolymer-Blockcopolymer-Blends eingesetzt. Dabei nutzt man in der Regel eine Kombination unverträglicher Polymere; durch die Blockverknüpfung entsteht dennoch ein im  $\mu\text{m}$ -Bereich homogener Werkstoff. Das Eigenschaftsbild wird durch die Domänenstruktur geprägt, die von den Polymerisationsgraden der Polymerblöcke abhängig ist.
2. Das Ziel dieser Arbeit ist, aus physikalischer Sicht Beiträge zum Verständnis des Schmelzkristallisations- und Phasenverhaltens in Blockcopolymeren mit einer kristallisierbaren Komponente (kristallin-amorphe Blockcopolymere) zu erbringen. Zur Verfügung standen Polyethylenoxid-(PEO)-Polymethylmethacrylat-(PMMA)- /1/ und PEO-Poly-tert.-butylmethacrylat-(PTBMA)-Blockcopolymere /2/ unterschiedlicher Blockstruktur und Zusammensetzung. Dabei stellt PEO die kristallisationsfähige Komponente dar. Die PEO-PTBMA-Blockcopolymere weisen gegenüber den PEO-PMMA-Blockcopolymeren eine übersichtlichere chemische Struktur auf, da durch den Einsatz von TBMA der Anteil von Nebenreaktionen stark vermindert werden kann.

Aufbauend auf den Ergebnissen sollte auch die Polymeranalytik unterstützt werden.

3. Als experimentelle Untersuchungsmethoden wurden in erster Linie die Differential-Scanning-Kalorimetrie und die Röntgenkleinwinkelstreuung eingesetzt. Zur Klärung von Strukturfragen wurden weiterhin mikroskopische und Weitwinkelstreuuntersuchungen vorgenommen.
4. Während das System PEO/PMMA als verträglich gilt, ist das System PEO/PTBMA in der Schmelze und in der unterkühlten Schmelze unverträglich. Tieftemperaturexperimente zur Kristallisation im System PEO/PMMA zeigten ein Ansteigen insbesondere der homogenen Keimbildungsgeschwindigkeit, zum Teil im Temperaturbereich unterhalb der Systemglaskristalltemperatur. Das deutet auf eine Entmischung im räumlichen Bereich um 5 nm hin (UCST-Verhalten).
5. In beiden Blockcopolymerensystemen wird neben der Abhängigkeit von der Zusammensetzung eine starke Strukturabhängigkeit des Kristallisations- und Schmelzverhaltens beobachtet. Das Vorhandensein freier PEO-Kettenenden und die Polymerverträglichkeit stellen ebenfalls wichtige Einflußgrößen dar.

Das Vorhandensein eines freien PEO-Blocks am Blockcopolymerkettenende führt in jedem Falle zu erhöhten Schmelz- und Kristallisationstemperaturen sowie zu erhöhter Kristallinität. Die Existenz freier Kettenenden wirkt sich förderlich auf großmaßstäbliche Kettenbewegungen aus, der Abschluß mit amorphen PMMA- oder PTBMA-Blöcken bzw. mit der Initiatorgruppe führt zu Einschränkungen im Dickenwachstum bzw. zu geringerer Kristallperfektion.

6. Im verträglichen System PEO/PMMA wird die Kristallisation des PEO durch Verdünnung mit PMMA-Segmenten behindert. Die Möglichkeit des "Ausfalls" kristallisationsfähiger PEO-Segmente sinkt mit fallendem PEO-Anteil bzw. mit komplizierter werdender PEO-PMMA-Blockcopolymerstruktur.

In PEO/PMMA-Blends mit minimal 60wt% PEO sinkt mit wachsendem PMMA-Anteil die Kristallisationstemperatur im Kühllauf. Damit verbunden ist eine Zunahme homogener gegenüber heterogener Keimbildung. Mit weiter steigendem PMMA-Anteil bis 70wt% erfolgt die Kristallisation erst nach Temperung um 220 K im anschließenden Heizlauf; die Kristallisationstemperatur nimmt mit steigendem PMMA-Anteil zu. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den theoretischen Betrachtungen von Boon und Azcue /3/ zur Keimbildung bzw. Kristallwachstum in verdünnten Polymersystemen. Boon und Azcue berücksichtigen dabei die Wahrscheinlichkeit, daß die notwendige Anzahl kristalliner Segmente aus der Lösung austritt. Oberhalb 70wt% PMMA setzt die Kristallisation ganz aus, weil die Systemglastemperatur die Schmelztemperatur übersteigt.

In P(MMA-b-EO-b-MMA)-Triblockcopolymeren liegen diese Grenzen bereits bei 20wt% bzw. 50wt% PEO.

Das wesentlich verbesserte Keimbildungsverhalten bei tiefen Temperaturen (um 240 K im Bereich der homogenen Keimbildung des reinen PEO) sowohl bei Blends als auch bei Blockcopolymeren setzt eine (partielle) Phasentrennung in der amorphen Mischphase voraus (UCST-Verhalten).

Die Schmelztemperatur im System PEO/PMMA ist im wesentlichen nur von der PEO-Molmasse abhängig, vorausgesetzt, die Kristallisationszeiten sind lang genug.

7. Die Kristallisation im unverträglichen System PEO/PTBMA wird

im Fall der Blockcopolymeren durch die Domänenstruktur bestimmt, die bereits in der PEO-Schmelze vorliegt.

Bei der anschließenden Abkühlung und Kristallisation bilden sich amorph-kristalline Lamellenstrukturen in den PEO-Domänen, die qualitativ denen im Homo-PEO entsprechen. Mit sinkenden PEO-Blocklängen bzw. PEO-Domänengrößen tritt bei Unterschreiten einer bestimmten PEO-Blocklänge (etwa 3000 g/mol für Diblockcopolymeren) der Übergang von heterogener (um 290 K) zu homogener Keimbildung (unter 270 K) auf. Bei Unterschreiten einer PEO-Blockmolmasse von etwa 2000 g/mol (für Diblockcopolymeren) setzt die Kristallisation ganz aus. Mit abnehmender PEO-Domänengröße nimmt auch die maximal mögliche kritische Keimgröße und damit verbunden die Kristallisationstemperatur ab. Bei Unterschreiten einer bestimmten Domänengröße ist nur noch homogene Keimbildung möglich, die dann bei zu kleinen oder fehlenden Domänen ganz aussetzt.

Die Schmelztemperatur ist ebenso wie die Kristallisationstemperatur von der Domänengröße abhängig. Berechnet man kritische Keimgrößen und Lamellendicken (mit der Thomsonformel), so stellt man fest, daß die Lamellendicken nur etwa zweimal so groß wie die kritischen Keimgrößen sind. Die PEO-Domänengröße bestimmt somit auch die Lamellendicke.

8. Im Falle der P(EO-b-TBMA)-Diblockcopolymeren wurde aus den Experimenten für die kristalline Lamellendicke nachfolgende Beziehung ermittelt:

$$l_{\text{lam}} \sim Z_{\text{EO}}^{0,41} Z_{\text{TBMA}}^{-0,27}$$

dabei sind  $Z_{\text{EO}}$  und  $Z_{\text{TBMA}}$  die Polymerisationsgrade der entsprechenden PEO- bzw. PTBMA-Sequenzen. D.h., die Dicke der kristallinen Lamelle ist etwa proportional zum Knäuelradius ( $\sim \sqrt{Z}$ ). Der verminderte Einfluß der PTBMA-Sequenz ist aber ebenfalls deutlich. Die Anzahl der kristallinen Schichten in der PEO-Domäne nimmt mit wachsender PEO-Blockmolmasse zu, da die Domänengröße etwa proportional  $Z^{2/3}$  ist.

Die Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur nach der Methode von Hoffman und Weeks /4/ bzw. die Berechnung der dazugehörigen Lamellendicke gestattet die extrapolative Beschreibung des Gleichgewichtszustandes.

So erhält man folgende Beziehung für die Lamellendicke (bzw. PEO-Domänengröße)

$$d_{\text{PEO}} \sim l_{\text{lam}} \sim Z_{\text{EO}}^{0,97 \pm 0,08} Z_{\text{TBMA}}^{-(0,53 \pm 0,19)}$$

Das entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit den theoretischen Voraussagen von DiMarzio et al. /5/ bzw. Whitmore und Noolandi /6/ (Exponenten bei DiMarzio et al. 1 bzw. -0,333 und bei Whitmore et al. 1 bzw. -0,417). In die Betrachtungen zur Freien Energie gehen folgende Bestandteile ein: Die Freien Energien der amorphen Domäne und die der kristallinen Domäne (hauptsächlich durch die Energie für die Kettenfaltung bestimmt) und Freie Energiebeiträge, die die Grenzflächenenergie und die Konformationseinschränkungen durch die Positionierung der Blockverknüpfungsstelle in der Phasengrenzschicht beschreiben. Die theoretischen Betrachtungen wurden von DiMarzio et al. mittels Random-Walk-Statistik und die von Whitmore et al. mittels Mean-Field-Näherung vorgenommen.

Aus obiger Beziehung ist ersichtlich, daß die Anzahl der Kettenfaltungen in erster Linie vom Polymerisationsgrad der (amorphen) PTBMA-Sequenz abhängig ist.

Das Erreichen des Gleichgewichts ist schon aufgrund der hohen PTBMA-Glastemperatur (335...390 K) und der damit verbundenen geringen Beweglichkeit des PTBMA nicht möglich. Für die Reorganisation von Nichtgleichgewichtsstrukturen ( $\sim Z_{\text{EO}}^{1/2}$ ) zu Gleichgewichtsstrukturen sind langreichweitige Kettenbewegungen erforderlich.

9. Folgende Tendenzen wurden beobachtet:

- a) Mit komplizierter werdender Blockstruktur (Multiblockcopolymer, sternförmige Blockcopolymer) nehmen Domänengrößen und Lamellendicken (damit verbunden Kristallisations- und Schmelztemperaturen) ab.
- b) Ein freier PEO-Endblock führt zu vergrößerten PEO-Domänen und kristallinen Lamellendicken.

10. Die Schmelzenthalpie pro g Schmelze bzw. der Kristallisationsgrad sind empfindlich mit der Kristallperfektion verbunden. Eine besonders starke Reduzierung der Schmelzenthalpie ist in P(TBMA-b-EO-b-TBMA)-Triblockcopolymeren zu finden. Aber auch die Initiatorgruppe bewirkt eine Reduzierung des

Kristallisationsgrades. Ursache ist die Behinderung des Lamellendickenwachstums.

11. In Substanzen mit geringer Kristallinität führt der Zusatz von geringen Mengen Homo-PEO zu beträchtlichen Änderungen der Schmelzenthalpie pro g Schmelze. Aufgrund der hohen Mobilität dieser freien PEO-Homopolymere kann der Zuwachs der Schmelzenthalpie auf die Kristallisation des zugemischten PEO zurückgeführt werden, eine Induzierung der Kristallisation der ansonst nicht oder nur geringfügig kristallisationsfähigen Polymersequenz kann aber nicht ausgeschlossen werden. Im Falle der PEO-PTBMA-Blockcopolymere wird das zugemischte Homo-PEO ( $w \lesssim 10\text{wt}\%$ ) in die (größten) PEO-Domänen eingelagert.
12. Bezug zur Polymeranalytik:

Wenn die DSC-Messungen allein auch keinen direkten Zugang zur Klärung der Blockstruktur geben können, so sind doch Kontrollen möglich. Schmelz- und Kristallisationstemperaturen hängen stark von der Zusammensetzung und der chemischen Blockstruktur ab. So ergibt sich z.B. die Schmelztemperatur für P(EO-b-TBMA)-Diblockcopolymere zu:

$$T_m = T_m^\infty - \frac{42,3 \text{ K}}{z_{\text{EO}}^{0,41} z_{\text{TBMA}}^{-0,27}} \quad T_m^\infty = 342,7 \text{ K}$$

In Blockcopolymeren mit zu erwartender geringer Kristallinität läßt sich in vielen Fällen in der Probe enthaltenes Homo-PEO einfach nachweisen.

#### Literatur

- /1/ Garg, D.: Diss. A, Techn. Hochsch. Merseburg, Sektion Chemie, 1984
- /2/ Reuter, H.: Diss. A, Techn. Hochsch. Merseburg, Sektion Chemie, 1988
- /3/ Boon, J.; Azcue, J.M.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 6, 885-894(1968)
- /4/ Hoffman, J.D.; Weeks, J.J.: J. Res. Natl. Bur. Stand. 66A, 13-28(1962)
- /5/ DiMarzio, E.A.; Guttman, C.M.; Hoffman, J.D.: Macromolecules 13, 1194-1198(1980)
- /6/ Whitmore, M.D.; Noolandi, J.: Macromolecules 21, 1428-1496 (1988)