

Thermodynamische Eigenschaften von Polymerblends und Blockcopolymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Range einer Fakultät

(§75 Abs. 1 HSG LSA, §19 Abs. 1 Grundordnung)

von Herrn Dirk Pfefferkorn, M.Sc.

geboren am 04.02.1981 in Leipzig

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Kreßler
2. Prof. dr hab. inż. Jacek Pięłowski

Tag der Verteidigung: 19.12.2011

Für Ramona und Alissa

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	iii
Symbolverzeichnis	iv
1 Einleitung	1
1.1 Thermodynamik der Polymermischungen	1
1.1.1 Die Flory–Huggins Theorie	1
1.1.2 Die Flory–Orwoll–Vrij Zustandsgleichung	8
1.1.3 Weitere Zustandsgleichungen für Polymere	11
1.1.4 Ober- und Grenzflächenspannung	13
1.2 Polymerkristallisation	14
1.3 Röntgenkleinwinkelstreuung	20
1.4 Aufbau der Arbeit	22
2 pVT -Verhalten und Oberflächenspannung von Blends aus Poly(ethylenoxid) und Poly(methylacrylat)	23
2.1 Einleitung	23
2.2 Experimenteller Teil	25
2.2.1 Materialien und Synthese	25
2.2.2 pVT -Messungen	26
2.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	27
2.2.4 Oberflächenspannungsmessung	27
2.3 Ergebnisse und Diskussion	28
2.3.1 Dichtemessungen	28
2.3.2 Glasübergangstemperatur	29
2.3.3 pVT -Eigenschaften und Zustandsgleichungsverhalten	30
2.3.4 Oberflächenspannung	35
2.3.5 Zusammenfassung	42
3 Kristallisations- und Schmelzverhalten von Poly(ethylenoxid) in Blends und Blockcopolymeren mit Poly(methylacrylat)	43

3.1	Einleitung	43
3.2	Theoretischer Hintergrund	44
3.3	Experimenteller Teil	48
3.3.1	Materialien und Synthese	48
3.3.2	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	50
3.3.3	Temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung (TR-SAXS)	51
3.4	Ergebnisse und Diskussion	52
3.4.1	DSC-Messungen	52
3.4.2	Temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung (TR-SAXS)	54
3.4.3	Schmelzpunkterniedrigung	64
3.5	Zusammenfassung	69
4	Phasenverhalten und Mischbarkeitsfenster in Poly(styrol- <i>co</i> -acrylnitril)/Oligosulfon Blends	72
4.1	Einleitung	72
4.2	Experimenteller Teil	73
4.2.1	Materialien und Synthese	73
4.2.2	Experimentelle Methoden	74
4.3	Ergebnisse und Diskussion	75
4.3.1	pVT -Eigenschaften der Reinkomponenten	75
4.3.2	Phasenverhalten	79
4.4	Zusammenfassung	88
5	Zusammenfassung und Ausblick	89
	Literaturverzeichnis	93
	Anhang	107
A-1	pVT -Kurven von PEO, PMA und deren Blends	107
A-2	SAXS-Streukurven von PEO/PMA Blends	108
A-3	pVT -Kurven diverser SAN Copolymere und Oligosulfone	109
	Danksagung	111
	Publikationsverzeichnis	113

Abkürzungsverzeichnis

ADSA	axisymmetric drop shape analysis (axisymmetrische Tropfenformanalyse)
AFM	atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
AN	Acrylnitril
ATRP	atom transfer radical polymerization
DSC	differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
FH	Flory–Huggins
FOV	Flory–Orwoll–Vrij
GPC	Gelpermeationschromatographie
KF	Korrelationsfunktion
LCST	lower critical solution temperature (untere kritische Lösungstemperatur)
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
OS	Oligostyrol
PAN	Poly(acrylnitril)
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
PE	Polyethylen
PEO	Poly(ethylenoxid)
PEO- <i>b</i> -PMA	Poly(ethylenoxid)- <i>block</i> -poly(methylacrylat) Diblockcopolymer
PMA	Poly(methylacrylat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
pVT	Druck-Volumen-Temperatur
SAN	Styrol-Acrylnitril Copolymer
SANS	small angle neutron scattering (Neutronenkleinwinkelstreuung)
SAXS	small angle x-ray scattering (Röntgenkleinwinkelstreuung)
SWP	Sako–Wu–Prausnitz
THF	Tetrahydrofuran
TMOS	Tetramethylbisphenol A Oligosulfon
TR-SAXS	temperature-resolved small angle x-ray scattering (temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung)
UCST	upper critical solution temperature (obere kritische Lösungstemperatur)

Symbolverzeichnis

A	Oberfläche
a	Kohäsionsdruck-Parameter in der Sako–Wu–Prausnitz Theorie
a_s	segment-molarer Kohäsionsdruck-Parameter in der Sako–Wu–Prausnitz Theorie
b	Kovolumen-Parameter in der Sako–Wu–Prausnitz Theorie
b_s	segment-molarer Kovolumen-Parameter in der Sako–Wu–Prausnitz Theorie
C_∞	charakteristisches Verhältnis
c	Anzahl der externen Freiheitsgrade
c_s	Anzahl der externen Freiheitsgrade pro Segment
d	Langperiode
d_i	Grenzflächendicke
E_i	Energiewert eines Quantenzustandes
E_0	mittlere intermolekulare Energie
G	freie Enthalpie
H	Enthalpie
h	Höhe
$I(q)$	Absolutintensität
K	Anpassungsparameter der Gordon–Taylor Gleichung
$K(z)$	Elektronendichte-Korrelationsfunktion
k	Gleichgewichtskonstante Polydispersitätsparameter
k_{ad}	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
k_{des}	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
\vec{k}	Wellenvektor der gestreuten Strahlung
\vec{k}_0	Wellenvektor der einfallenden Strahlung
k_B	Boltzmann-Konstante
L_a	amorphe Dicke
L_c	Lamellendicke
$L_{c,n}$	theoretische Lamellendicke eines Kristallits mit n -fach gefalteten PEO-Ketten
l	Bindungslänge
M_n	zahlenmittlere Molmasse

M_{seg}	Molmasse eines Segmentes
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
m	Maß für den mittleren Verlust an Nachbarmolekülen an der Oberfläche
N	Anzahl der Gitterplätze Gesamtzahl der Polymerketten in einer Mischung
N_i	Anzahl der Polymerketten vom Typ i Polymerisationsgrad der i -ten Komponente
n	Anzahl der Bindungen Faltungsgrad
n^*	Anzahl der Kontakte zwischen unterschiedlichen Segmenten
p	Druck
p^*	charakteristischer Druck
\tilde{p}	reduzierter Druck
p_k	kritischer Druck
q	Koordinationszahl des Gitters in der Flory–Huggins Theorie Betrag des Streuvektors
q^*	Betrag des Streuvektors bei dem der erste Reflex auftritt
\bar{q}	Streuvektor
R	universelle Gaskonstante
R_c	Kristallwachstumsrate
R_d	Diffusionsrate
$\langle R_0^2 \rangle$	mittlerer quadratischer End-zu-End Abstand einer idealen Kette
$\langle R^2 \rangle$	mittlerer quadratischer End-zu-End Abstand einer realen Kette
r	Segmentzahl in der Flory–Orwoll–Vrij und der Sako–Wu–Prausnitz Theorie
\bar{r}	mittlere Segmentzahl in einer Mischung
r_e	klassischer Elektronenradius
r_s	Abstand zweier Segmente
S	Entropie
S_c	Konfigurationsentropie
s_i	Anzahl der Kontaktstellen pro Segment der Komponente i
T	Temperatur
T^*	charakteristische Temperatur

\tilde{T}	reduzierte Temperatur
T_c	Kristallisationstemperatur
T_{crit}	kritische Lösungstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_k	kritische Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_m^0	Gleichgewichtsschmelztemperatur
$T_{m,b}^0$	Gleichgewichtsschmelztemperatur im Blend/Blockcopolymer
U	innere Energie
V	Volumen
v_c	molares Volumen einer kristallisierbaren Wiederholeinheit
v_s	segment-molares Volumen
V_{ref}^*	molares Hartkugel-Volumen eines Referenzsegmentes
v	molares Volumen
v_{ad}	Adsorptionsgeschwindigkeit
v_{des}	Desorptionsgeschwindigkeit
v^*	molares Hartkern-Volumen
\tilde{v}	reduziertes Volumen
v_f	spezifisches freies Volumen
v_{sp}	spezifisches Volumen
v_{sp}^*	spezifisches Hartkern-Volumen
$W(k)$	Schultz–Flory Verteilungsfunktion
w_i	Massenbruch der Komponente i
w_i^S	Massenbruch der Komponente i an der Oberfläche
X_{12}	Wechselwirkungsenergie-Parameter
X_{DSC}	Nettokristallinität der kristallinen Komponente in einer Mischung
$X_{i/j}$	Segmentwechselwirkungsenergie-Parameter
X_{SAXS}	SAXS-Kristallinität der Lamellenstapel
\tilde{X}_{DSC}	Bruttokristallinität der kristallinen Komponente in einer Mischung
x_i	Molenbruch der Komponente i
Z	Zustandssumme
Z_{int}	Zustandssumme über alle internen Freiheitsgrade

Z_{ex}	Zustandssumme über alle externen Freiheitsgrade
z_i	Segmentzahl der Komponente i in der Flory–Huggins Theorie
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	Verdickungsfaktor
Γ	Gammafunktion
γ	Geometriefaktor in der Flory–Orwoll–Vrij Theorie Oberflächenspannung/Grenzflächenspannung
γ^+	Referenzoberflächenspannung
γ^*	charakteristische Oberflächenspannung
$\tilde{\gamma}$	reduzierte Oberflächenspannung
γ_{cl}	Grenzflächenenergie der Kristall/Schmelze-Grenzfläche
ΔH_m	molare Schmelzenthalpie
$\Delta \tilde{H}_m$	spezifische Schmelzenthalpie
ΔH_m^0	molare Schmelzenthalpie eines 100% kristallinen Polymers
$\Delta \tilde{H}_m^0$	spezifische Schmelzenthalpie eines 100% kristallinen Polymers
ΔG^{E}	freie Exzessenthalpie
ΔG^{M}	freie Mischungsenthalpie
ΔH^{M}	Mischungsenthalpie
ΔS^{M}	Mischungsentropie
$\Delta \varepsilon$	Änderung der Wechselwirkungsenergie, FH-Theorie
$\Delta \eta$	Änderung der Wechselwirkungsenergie, FOV-Theorie
ε_{ii}	Wechselwirkungsenergie zwischen zwei gleichartigen Segmenten, FH-Theorie
ε_{ij}	Wechselwirkungsenergie zwischen zwei ungleichartigen Segmenten, FH-Theorie
ε^*	Intermolekulare Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Harten Kugeln
η_{ii}	Wechselwirkungsenergie zwischen zwei gleichartigen Segmenten, FOV-Theorie
η_{ij}	Wechselwirkungsenergie zwischen zwei ungleichartigen Segmenten, FOV-Theorie
θ	Streuwinkel Neigungswinkel der Ketten
θ_i	Oberflächenbruch der Komponente i in einer Mischung/einem Copolymer
κ	isotherme Kompressibilität
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung Stöchiometriefaktor

μ_i	chemisches Potential der Komponente i in einer Mischung
μ_i^0	chemisches Potential der reinen Komponente i
ρ	Dichte
ρ_a	amorphe Dichte
ρ_c	kristalline Dichte
ρ_e	Elektronendichte
$\rho_{e,a}$	Elektronendichte in der amorphen Phase
$\rho_{e,c}$	Elektronendichte in der kristallinen Phase
$\bar{\rho}_e$	mittlere Elektronendichte
σ	Standardabweichung
ϕ_{crit}	kritische Zusammensetzung
ϕ_i	Volumenbruch der Komponente i
φ	Torsionswinkel
χ	Flory–Huggins Wechselwirkungsparameter
χ_{crit}	Kritischer Wechselwirkungsparameter
χ_s	Wechselwirkungsparameter unter spinodaler Bedingung
$\psi(r_s)$	Intermolekulares Paarpotential
Ω	Anzahl der möglichen Anordnungen aller Ketten auf einem Gitter
ω_i	Anzahl der Möglichkeiten die i -te Kette auf ein Gitter zu platzieren
ω_i^j	Anzahl der Anordnungen des j -ten Segmentes der i -ten Kette auf einem Gitter
\emptyset	Durchmesser

1 Einleitung

1.1 Thermodynamik der Polymermischungen

1.1.1 Die Flory–Huggins Theorie

Die Basis für eine theoretische Behandlung der thermodynamischen Eigenschaften von Polymerlösungen und Polymerblends bildet auch heutzutage oftmals noch die von Flory^{1,2} und Huggins^{3–5} unabhängig voneinander entwickelte Gittertheorie für Polymerlösungen, die Flory–Huggins Theorie. Für das Vorliegen einer idealen Mischung müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: (1) die Mischungsentropie ΔS^M muss durch die Gleichung

$$\Delta S^M = -k(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (1.1)$$

gegeben sein, wobei N_i die Anzahl der Moleküle der Komponente i und x_i deren Molenbruch bezeichnet, und (2) die Mischungsenthalpie ΔH^M muss gleich null sein. Frühe Arbeiten zeigten jedoch, dass Polymerlösungen signifikante Abweichungen vom idealen Verhalten aufweisen.^{6–8} Dies wird im Allgemeinen auf den Größenunterschied zwischen Polymer- und Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt, wodurch der Molenbruch als Zusammensetzungsvariable ungeeignet ist. Dies verlangt eine Modifikation von Gl. (1.1). Gemäß Flory wird ein Polymermolekül zunächst in z Segmente geteilt, wobei das Segment das gleiche molare Volumen haben soll wie ein Lösungsmittelmolekül, d.h. z wird definiert als das Verhältnis aus dem molaren Volumen des Polymers v_2 zu dem molaren Volumen des Lösungsmittels v_1 , $z \equiv v_2/v_1$. Analog zur Behandlung niedermolekularer Mischungen werden nun N_1 Lösungsmittelmoleküle und N_2 Polymermoleküle zufällig auf einem Gitter platziert, welches $N = N_1 + zN_2$ Zellen besitzt. Abbildung 1.1 zeigt schematisch eine mögliche Anordnung der an einer binären Lösung beteiligten Moleküle für den Fall eines niedermolekularen Soluts in einem Lösungsmittel (links) und einer Polymerkette in einem Lösungsmittel (rechts). Die Anzahl der niedermolekularen Solutmoleküle ist in der Abbildung dabei gleich der Anzahl der Segmente der Polymerkette. Es ist sofort ersichtlich, dass im Falle der Polymerkette z benachbarte Zellen sukzessive besetzt werden müssen, während im Falle der niedermolekularen Substanz eine derartige Beschränkung natürlich nicht existiert. Daher ist zu erwarten, dass die Mischungsentropie im Falle der Polymerlösung geringer ausfällt. Für eine Berechnung der Entropie ist es notwendig, die Zahl der möglichen Konfigurationen der Polymerketten auf dem Gitter zu ermitteln.

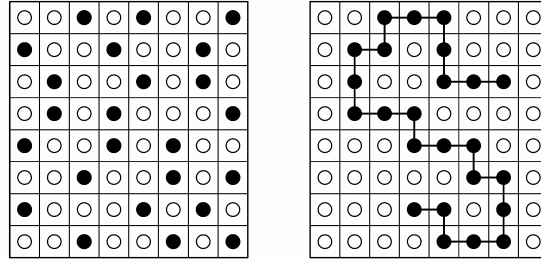


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Platzierung der Komponenten einer binären Mischung auf einem Gitter. Links: niedermolekulare Substanz (●) und Lösungsmittel (○); rechts: Polymerkette (●) und Lösungsmittel (○).

Um die Anzahl möglicher Anordnungen Ω auf dem Gitter berechnen zu können, ist es jedoch zunächst erforderlich, die Anzahl der Wege, auf denen eine Polymerkette auf dem Gitter platziert werden kann, abzuschätzen. Nimmt man daher an, dass zuvor schon i Polymermoleküle eingefügt wurden, beträgt die Anzahl der freien Gitterplätze zur Platzierung des ersten Segmentes der $(i + 1)$ ten Kette noch $(N - zi)$. Damit ergibt sich die Anzahl der möglichen Anordnungen für jenes Segment zu

$$\omega_{i+1}^{j=1} = N - zi = N \left(\frac{N - zi}{N} \right) \quad (1.2)$$

wobei sich der Index i auf die jeweilige Kette und der Index j auf das betrachtete Segment bezieht. Der Ausdruck in Klammern entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Zelle leer ist. Nach dem Einfügen des ersten Segments verbleiben $(N - zi - 1)$ freie Plätze für das zweite Segment. Da dieses jedoch kovalent an das erste gebunden ist, kann es nur auf eine der q benachbarten Zellen platziert werden (q ist die Koordinationszahl des Gitters, d.h. die Anzahl der nächsten Nachbarn einer Zelle). Die Anzahl der möglichen Anordnungen ist nun

$$\omega_{i+1}^{j=2} = q \left(\frac{N - zi - 1}{N} \right) \quad (1.3)$$

Beim dritten Segment ist eine der q benachbarten Zellen schon besetzt, wodurch sich die Anzahl der möglichen Anordnungen zu

$$\omega_{i+1}^{j=3} = (q - 1) \left(\frac{N - zi - 2}{N} \right) \quad (1.4)$$

ergibt. Für die folgenden Segmente ist die Behandlung analog. Die Anzahl der Möglichkeiten die $(i + 1)$ te Kette einzufügen beträgt demnach

$$\begin{aligned}\omega_{i+1} &= \prod_{j=1}^z \omega_{i+1}^j = N \left(\frac{N-zi}{N} \right) q \left(\frac{N-zi-1}{N} \right) (q-1) \left(\frac{N-zi-2}{N} \right) \dots (q-1) \left(\frac{N-zi-z+1}{N} \right) \\ &= Nq(q-1)^{z-2} N^{-z} (N-zi)(N-zi-1)(N-zi-2)\dots(N-zi-z+1)\end{aligned}\quad (1.5)$$

Ersetzen des Faktors q durch $(q-1)$ und anschließende Vereinfachung ergibt

$$\omega_{i+1} = \left(\frac{q-1}{N} \right)^{z-1} (N-zi)(N-zi-1)(N-zi-2)\dots(N-zi-z+1)\quad (1.6)$$

Das Produkt entspricht einer fallenden Faktoriellen (d.h. einer Variation ohne Wiederholung), welche definiert ist als $a(a-1)(a-2)\dots(a-b+1) = a!/(a-b)!$. Damit kann Gl. (1.6) umformuliert werden zu

$$\omega_{i+1} = \left(\frac{q-1}{N} \right)^{z-1} \frac{(N-zi)!}{(N-zi-z)!} = \left(\frac{q-1}{N} \right)^{z-1} \frac{(N-zi)!}{(N-z(i+1))!}\quad (1.7)$$

Die Gesamtzahl aller Möglichkeiten die N_2 Polymermoleküle auf dem Gitter anzuordnen kann dann aus dem Produkt aller ω_i erhalten werden

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \omega_i\quad (1.8)$$

wobei der Faktor $1/N_2!$ ein Überzählen der möglichen Anordnungen vermeidet, da natürlich die Ketten ununterscheidbar sind. Einsetzen von (1.7) in (1.8) und anschließende Vereinfachung liefert unter der Annahme großer N schließlich

$$\Omega = \frac{N!}{(N-zN_2)!N_2!} \left(\frac{q-1}{N} \right)^{(z-1)N_2}\quad (1.9)$$

Mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung $S = k_B \ln \Omega$ und der Stirling-Näherung für Fakultäten ergibt sich nach entsprechender Vereinfachung aus Gl. (1.9) die Konfigurationsentropie S_c zu

$$S_c = -k \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + zN_2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + zN_2} \right) - N_2(z-1) \ln \left(\frac{q-1}{e} \right) \right]\quad (1.10)$$

Nach Flory wird das Lösen eines Polymers als zweistufiger Prozess betrachtet: (1) Übergang der Polymermoleküle von einem höher geordneten (aber nicht kristallinen) Zustand in einen ungeordneten, amorphen Zustand, gefolgt von (2) der Mischung der Polymere mit dem Lösungsmittel. Die Entropieänderung für (1) kann aus Gl. (1.10) mit $N_1 = 0$ erhalten werden:

$$S_{\text{dis}} = kN_2 \left(\ln z + (z-1) \ln \left(\frac{q-1}{e} \right) \right)\quad (1.11)$$

Die Mischungsentropie ΔS^M ergibt sich dann durch Subtraktion der Gl. (1.11) von (1.10)

$$\Delta S^M = -k \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + zN_2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{zN_2}{N_1 + zN_2} \right) \right] \quad (1.12)$$

Die Ausdrücke im Argument der Logarithmen werden nun als Volumenbrüche definiert

$$\begin{aligned} \phi_1 &\equiv N_1 / (N_1 + zN_2) \\ \phi_2 &\equiv zN_2 / (N_1 + zN_2) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Da Polymerlösungen vom idealen Verhalten abweichen, muss auch $\Delta H^M \neq 0$ sein. Um die freie Mischungsenthalpie ΔG^M berechnen zu können, ist es notwendig einen geeigneten Ausdruck für ΔH^M zu definieren. In den reinen Komponenten bestehen natürlich nur Kontakte zwischen gleichartigen Molekülen, deren Wechselwirkungsenergie ε_{11} bzw. ε_{22} ist. Durch Mischen der Komponenten werden Kontakte zwischen Lösungsmittel- und Polymermolekülen hergestellt, auf Kosten der gleichartigen Kontakte. Die mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen Polymer und Lösungsmittel ist ε_{12} . Die Änderung der inneren Energie durch die Bildung dieser 1–2 Kontakte ist daher $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{12} - 0,5(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$. Für einen isobaren Prozess ist die Enthalpiedifferenz $dH = dU + pdV$. Mit der Annahme, dass kein Mischungsvolumen auftritt, d.h. $dV = 0$, ergibt sich die Mischungsenthalpie durch Bildung von n^* 1–2 Kontakten einfach zu $dH = \Delta\varepsilon n^*$. Da zwei der benachbarten q Zellen einer mit einem Polymersegment gefüllten Zelle ebenfalls ein Segment enthalten müssen, sind nur noch $q - 2$ für Kontakte zu anderen Molekülen verfügbar. Die Anzahl der Kontakte eines Polymersegmentes zu seinen Nachbarn beträgt also $(q - 2)z + 2$, wobei die zwei zusätzlichen Kontakte durch die beiden Endgruppen verursacht werden. Für große z kann das durch qz angenähert werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Nachbarzelle durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt ist, ist nahezu gleich seinem Volumenbruch ϕ_1 . Damit ist die Anzahl der 1–2 Kontakte $n^* = qz\phi_1 N_2 = q\phi_2 N_1$ und die Mischungsenthalpie ist $\Delta H^M = \Delta\varepsilon q\phi_2 N_1$. Umformulierung ergibt schließlich

$$\Delta H^M = k_B T \chi \phi_2 N_1 \quad (1.14)$$

wobei $\chi \equiv q\Delta\varepsilon/k_B T$ der Flory–Huggins Wechselwirkungsparameter ist. Mit Hilfe der Beziehung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ erhält man mit Gl. (1.12) und (1.14) die freie Mischungsenthalpie ΔG^M :

$$\Delta G^M = k_B T (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_2 N_1) \quad (1.15)$$

Die chemischen Potentiale μ_i der Komponente i in der Lösung erhält man dann durch entsprechende Differentiation von Gleichung (1.15) nach N_i :

$$\begin{aligned}\mu_1 - \mu_1^0 &= k_B T \left[\ln \phi_1 + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{z} \right) + \chi \phi_2^2 \right] \\ \mu_2 - \mu_2^0 &= k_B T \left[\ln \phi_2 - \phi_1 (z-1) + \chi z \phi_1^2 \right]\end{aligned}\quad (1.16)$$

wobei μ_i^0 das chemische Potential der reinen Komponente ist.

Betrachtet man eine homogene Lösung eines Polymers in einem Lösungsmittel, so ist es natürlich nicht notwendigerweise der Fall, dass die Lösung über den gesamten Temperatur- und Zusammensetzungsbereich homogen bleibt. Durch Änderung der Temperatur und/oder der Zusammensetzung kann unter Umständen im Phasendiagramm eine Region erreicht werden, in der eine homogene Phase nicht länger stabil ist und stattdessen Entmischung in zwei koexistierende Phasen stattfindet. Die Umhüllende des Zweiphasengebiets wird Binodale, oder auch Koexistenzkurve, genannt. Bei Überschreiten dieser Kurve wird die homogene Mischung metastabil bezüglich Fluktuationen in der Zusammensetzung und die Mischung phasensepariert, sofern die Fluktuationen groß genug sind. Das absolute Stabilitätslimit einer homogenen Lösung bildet jedoch die so genannte Spinodale. Bei Überschreiten dieser Kurve führen selbst kleinste Fluktuationen sofort zu einer Phasenseparation. Die Spinodale wird von der Binodalen umschlossen. Das Kriterium für ein Gleichgewicht zwischen zwei koexistierenden Phasen I und II ist die Gleichheit der chemischen Potentiale beider Komponenten in den Phasen, d.h.

$$\begin{aligned}\mu_1^I &= \mu_1^{II} \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II}\end{aligned}\quad (1.17)$$

Das Kriterium für eine Spinodale lautet $(\partial\mu/\partial\phi) = (\partial^2\Delta G^M/\partial\phi^2) = 0$. Durch entsprechende Ableitung von μ_1 (Gl. 1.16a) nach ϕ_2 erhält man

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\phi_2} \right)_{p,T} = 2\chi\phi_2 + 1 - \frac{1}{z} - \frac{1}{(1-\phi_2)} = 0 \quad (1.18)$$

Durch Umstellen dieser Gleichung kann daraus der Wechselwirkungsparameter bei der spinodalen Bedingung erhalten werden:

$$\chi_s = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1-\phi_2)} + \frac{1}{z\phi_2} \right] \quad (1.19)$$

Die Binodale und die Spinodale können gemeinsame Punkte im Phasendiagramm besitzen, die kritischen Punkte. Da es sich bei einem kritischen Punkt stets um den Extremwert der Spinodale handelt, ist die notwendige Bedingung

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \phi_2^2} \right)_{p,T} = 2\chi - \frac{1}{(1-\phi_2)^2} = 0 \quad (1.20)$$

Eliminierung von χ aus Gleichung (1.18) und (1.20) liefert die kritische Zusammensetzung

$$\phi_{\text{crit}} = 1/(1 + \sqrt{z}) \quad (1.21)$$

Durch Einsetzen des kritischen Volumenbruchs in die Spinodalbedingung (1.18) ergibt sich nach Umstellen der kritische χ -Parameter

$$\chi_{\text{crit}} = \frac{(1 + \sqrt{z})^2}{2z} \quad (1.22)$$

Je nachdem, ob es sich bei dem kritischen Punkt um ein Maximum oder ein Minimum handelt, spricht man von einer oberen kritischen Lösungstemperatur (*upper critical solution temperature*, UCST) oder von einer unteren kritischen Lösungstemperatur (*lower critical solution temperature*, LCST). Oberhalb der UCST bzw. unterhalb der LCST liegt dann eine homogene Lösung vor (s. Abbildung 1.2). Grundsätzlich können natürlich beide kritische Lösungstemperaturen in einer binären Mischung auftreten. Allerdings ist zu beachten, dass sich die Begriffe UCST und LCST nicht auf die absolute Lage der kritischen Lösungstemperatur beziehen. Es existieren z.B. auch Systeme mit geschlossener Mischungslücke; hier liegt die LCST unterhalb der UCST.

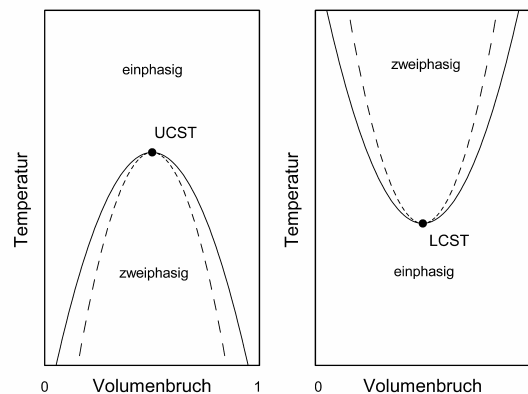


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Phasendiagrammes einer binären Mischung mit oberer (UCST, links) und unterer (LCST, rechts) kritischer Lösungstemperatur. Durchgezogene Kurven markieren die Binodale, gestrichelte die Spinodale.

Betrachtet man die Definition des χ -Parameters genauer, so fällt auf, dass $\chi \propto T^{-1}$. Mit steigender Temperatur wird χ und damit ΔH^M kleiner. Da $T\Delta S^M$ mit steigender Temperatur ebenfalls ansteigt, wird irgendwann $\Delta G^M < 0$ und die Mischung wird einphasig. Für das Auftreten einer LCST müsste hingegen χ mit steigender Temperatur zunehmen. Solange man χ also als rein enthalpischen Parameter betrachtet, ist eine Vorhersage von LCST-Verhalten mit der ursprünglichen Flory–Huggins Theorie nicht möglich. Betrachtet man jedoch χ als einen freien-Enthalpie-Parameter, d.h. als Summe aus einem entropischen und einem enthalpischen Teil, so kann dieses Problem behoben werden.⁹

Die Generalisierung der Flory-Huggins Theorie auf binäre Mischungen aus einem Polymer 1 und einem Polymer 2 ist unkompliziert. Mit der Einführung der Segmentzahlen z_1 und z_2 erhält man dann in analoger Art und Weise zu der oben beschriebenen Herleitung die chemischen Potentiale der jeweiligen Komponenten:

$$\begin{aligned}\mu_1 - \mu_1^0 &= k_B T \left[\ln \phi_1 + \phi_2 \left(1 - \frac{z_1}{z_2} \right) + \chi z_1 \phi_2^2 \right] \\ \mu_2 - \mu_2^0 &= k_B T \left[\ln \phi_2 + \phi_1 \left(1 - \frac{z_2}{z_1} \right) + \chi z_2 \phi_1^2 \right]\end{aligned}\tag{1.23}$$

Analog zum Vorgehen bei den Gleichungen (1.18) bis (1.22) erhält man schließlich für χ_s , ϕ_{crit} und χ_{crit} die folgenden Beziehungen:

$$\chi_s = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{z_1(1-\phi_2)} + \frac{1}{z_2\phi_2} \right]\tag{1.24}$$

$$\phi_{\text{crit}} = 1 / \left(1 + \sqrt{z_2/z_1} \right)\tag{1.25}$$

$$\chi_{\text{crit}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{z_1}} + \frac{1}{\sqrt{z_2}} \right)^2\tag{1.26}$$

1.1.2 Die Flory–Orwoll–Vrij Zustandsgleichung

Eine thermische Zustandsgleichung stellt einen funktionalen Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen Druck p , Volumen V und Temperatur T her. Für polymere Systeme sind eine Reihe von Zustandsgleichungen unterschiedlicher Natur entwickelt worden,¹⁰ von denen eine der gebräuchlichsten die Flory–Orwoll–Vrij (FOV) Theorie ist.^{11–13} Sie stellt im Wesentlichen eine Modifikation des Zellmodells von Prigogine dar.¹⁴ Da die FOV Theorie im Rahmen dieser Arbeit mehrfach verwendet werden wird, soll sie in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden.

Betrachtet man ein System, in dem Temperatur, Volumen und Teilchenzahl festgelegt sind, die Energie aber um einen Erwartungswert variieren darf, d.h. eine kanonische Gesamtheit, so wird ein möglicher Zustand dieses Systems durch $\exp(-E_i/k_B T)$ beschrieben, wobei E_i der Energiewert dieses i -ten Zustandes ist. Die Summe aller möglichen Zustände, also die kanonische Zustandssumme, ist somit

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (1.27)$$

Eine Zustandsgleichung erhält man nun im Allgemeinen aus der Ableitung eines geeigneten Ausdruckes für Z . Zu diesem Zweck faktorisiert man Z zunächst in einen Beitrag Z_{int} , der die internen Freiheitsgrade (Rotation und Vibration der Moleküle) beinhaltet, und einen Beitrag Z_{ex} , der nur die translatorischen Freiheitsgrade einschließt: $Z = Z_{\text{int}} Z_{\text{ex}}$. Für Z_{ex} muss dann ein adäquater Ausdruck formuliert werden. Im Rahmen der FOV Theorie hat die Zustandssumme die Form (die Schreibweise von Flory und Mitarbeitern wird im Folgenden beibehalten):

$$Z = Z_{\text{int}} \left(\gamma (v^{1/3} - v^{*1/3})^3 \right)^{rNc} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (1.28)$$

wobei r die Segmentzahl, N die Anzahl der Polymerketten, $3c$ die externen Freiheitsgrade, v das molare Volumen eines Segmentes und v^* dessen molares Hartkugel-Volumen, γ eine von der Art des Gitters abhängige geometrische Konstante und E_0 die mittlere intermolekulare Energie bezeichnet. E_0 wird definiert durch

$$E_0 = -rNs\eta/2v \quad (1.29)$$

wobei η die mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Segmenten und s die Anzahl der Kontakte pro Segment sind. Mit der Einführung der reduzierten Variablen $\tilde{v} = v/v^* = v_{\text{sp}}/v_{\text{sp}}^*$, $\tilde{p} = p/p^*$ und $\tilde{T} = T/T^*$, wobei die charakteristischen Größen p^* und T^* wie folgt definiert sind

$$T^* = \frac{s\eta}{2v^*ck_B T} \quad (1.30)$$

$$p^* = \frac{s\eta}{2v^{*2}} = \frac{ck_B T^*}{v^*},$$

kann Gl. (1.28) umformuliert werden in

$$Z = Z_{\text{int}} (\gamma v^*)^{rNc} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3rNc} \exp\left(-\frac{rNc}{\tilde{v}\tilde{T}}\right) \quad (1.31)$$

Gemäß $p = k_B T (\partial \ln Z / \partial v)$ erhält man die Zustandsgleichung dann durch Differentiation von Gl. (1.31) unter der Annahme eines kubischen Gitters ($\gamma = 1$) und dass Z_{int} nur von der Temperatur, nicht aber vom Volumen abhängt. Als Zustandsgleichung resultiert dann

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (1.32)$$

Für $p = 0$ vereinfacht sich Gl. (1.32) zu

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3} - 1) / \tilde{v}^{4/3} \quad (1.33)$$

aus der sich eine alternative Definition für T^* ergibt:

$$T^* = T \frac{\tilde{v}^{4/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \quad (1.34)$$

Über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = v^{-1}(\partial v / \partial T)_p$ und die isotherme Kompressibilität $\kappa = -v^{-1}(\partial v / \partial p)_T$ kann durch entsprechende Ableitung von Gl. (1.32) eine alternative Definition für p^* bzw. v_{sp}^* hergeleitet werden:¹¹

$$p^* = \frac{\alpha}{\kappa} \tilde{v}^2 T \quad \text{und} \quad v_{\text{sp}}^* = v_{\text{sp}} \left(\frac{1 + \alpha T}{1 + (4/3)\alpha T} \right) \quad (1.35)$$

Das spezifische Hartkugel-Volumen v_{sp}^* steht mit dem molaren Hartkugel-Volumen v^* über

$$v_{\text{sp}}^* = \frac{rv^*}{M_n} = \frac{v^*}{M_{\text{seg}}} \quad (1.36)$$

in Beziehung, wobei M_n die zahlenmittlere Molmasse des Polymers und M_{seg} die Molmasse eines Segmentes sind. Mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{c}{r} = \frac{p^* v^*}{RT^*} \quad (1.37)$$

und der Annahme $3c/r = 1$ kann M_{seg} aus den charakteristischen Größen berechnet werden.

Die Erweiterung der Theorie auf Mischungen ist relativ einfach möglich, macht aber die Einführung von Mischungsregeln für bestimmte Größen notwendig. Grundlegende Annahme ist jedoch zunächst, dass die Hartkugel-Volumina der Segmente der beteiligten Komponenten gleich sind, d.h. $v^* = v_1^* = v_2^*$. Die entsprechenden Mischungsregeln¹³ für p^* und T^* lauten:

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (1.38)$$

$$T^* = p^* / (\phi_1 p_1^* / T_1^* + \phi_2 p_2^* / T_2^*) \quad (1.39)$$

Der Parameter X_{12} ist die Wechselwirkungsenergiedichte. Seine Definition erfolgt analog zu der des charakteristischen Druckes in Gl. (1.30):

$$X_{12} = \frac{s_1 \Delta \eta}{2v^{*2}} \quad (1.40)$$

wobei $\Delta \eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12}$ die mittlere Wechselwirkungsenergie in der Mischung ist. Der Oberflächenbruch θ_2 in Gl. (1.38) ist definiert durch

$$\theta_2 = \frac{(s_2/s_1)\phi_2}{(s_2/s_1)\phi_2 + \phi_1} = 1 - \theta_1 \quad (1.41)$$

wobei s_2/s_1 das Verhältnis der intermolekularen Kontaktstellen pro Segment der beiden Komponenten ist. Da die Hartkugel-Volumina der Segmente zwar per Definition gleich sind, nicht aber ihre Oberflächen, hängt die Anzahl der 1-2 Kontakte und damit der Betrag der intermolekularen Wechselwirkungsenergie vom Verhältnis dieser Oberflächen ab. Dies wird über den Oberflächenbruch berücksichtigt. Für die mittlere Zahl der Segmente \bar{r} und die Anzahl der externen Freiheitsgrade c in der Mischung werden die Beziehungen $\bar{r} = (r_1 N_1 + r_2 N_2) / N$ und $c = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2$ eingeführt, mit $N = N_1 + N_2$. Der Volumenbruch ϕ_i kann auf zwei Arten definiert werden: zum einen als so genannter Segmentbruch

$$\phi_i = r_i N_i / \bar{r} N \quad (1.42)$$

oder in der Form des so genannten Hartkugel-Volumenbruchs

$$\phi_i = w_i v_{sp,i}^* / \sum w_i v_{sp,i}^* \quad (1.43)$$

wobei w_i der Massenbruch von Komponente i ist. Beide Definitionen sind äquivalent,¹⁵ da aber normalerweise N_i nicht direkt zugänglich ist, wohl aber $v_{sp,i}^*$, wird meist die Definition aus Gl. (1.43) verwendet.

1.1.3 Weitere Zustandsgleichungen für Polymere

Zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Polymeren und Polymermischungen sind noch eine Reihe anderer Zustandsgleichungen entwickelt worden. Die im Folgenden kurz angesprochenen Theorien sind dabei nur auf Schmelzen oder in Lösungsmitteln gelöste Polymere anwendbar. Nach der Art des zugrunde liegenden Modells können diese Zustandsgleichungstheorien wie folgt kategorisiert werden: Zelltheorien, Gitter-Flüssigkeits-Theorien, Lochtheorien und Kontinuumsmodelle.

Zu den Zelltheorien gehört sowohl das Zellmodell von Prigogine¹⁴ als auch die FOV Theorie.^{11–13} Die grundlegende Annahme dieser Modelle gleicht dem Ansatz der Flory–Huggins Theorie, d.h. r Segmente von N Polymeren werden auf einem Gitter mit rN Zellen platziert. Allerdings unterliegen die Segmente thermischen Fluktuationen und da diese mit steigender Temperatur zunehmen, steigt gleichzeitig das Zellvolumen. Dadurch wird freies Volumen in das System eingeführt, d.h. das Gitter wird kompressibel. Die verschiedenen Theorien differieren dann hauptsächlich in der Form des Paarpotentials zur Beschreibung der inter- und intramolekularen Kräfte und der Definition der charakteristischen Größen. Im Falle des Prigogine-Modells hat die am häufigsten verwendete Zustandsgleichung[†] die Form

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 2^{-1/6}} - \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{A}{\tilde{v}^2} - \frac{B}{\tilde{v}^4} \right) \quad (1.44)$$

wobei $A = 1,2045$ und $B = 1,011$. Die charakteristischen Parameter p^* und T^* werden definiert durch $p^* = (qz\varepsilon^*)/(rv^*)$ bzw. $T^* = (qz\varepsilon^*)/(ck_B)$, wobei qz die Anzahl der Nachbarsegmente einer Kette und ε^* die intermolekulare Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Hartkugel-Segmenten sind.

Der wohl bekannteste Vertreter der Gitter-Flüssigkeits-Theorien ist die Sanchez–Lacombe Theorie.^{16,17} Auch hier bildet die theoretische Basis ein Gittermodell, allerdings wird im Gegensatz zu den Zelltheorien das Zellvolumen konstant gehalten, d.h. es ist unabhängig von der Temperatur und dem Druck und gleich dem Hartkugel-Volumen eines Segmentes. Freies Volumen und damit Kompressibilität wird durch Leerstellen im Gitter eingeführt, wobei hierfür angenommen wird, dass die Mischung von Segmenten und Leerstellen zufällig erfolgt. Die Zustandsgleichung von Sanchez und Lacombe lautet

[†] Genauer gesagt haben Prigogine und Mitarbeiter drei verschiedene Zustandsgleichungen entwickelt, je nachdem welches Potential zur Beschreibung der Wechselwirkungen herangezogen wurde: Potentialtopf, Harmonischer Oszillator oder das Lennard–Jones Potential. Gl. (1.44) basiert auf dem Lennard–Jones Potential.

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{1}{r} - \left[1 + \tilde{v} \ln \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}} \right) \right] - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (1.45)$$

mit $p^* = \varepsilon^*/v^*$ und $T^* = \varepsilon^*/k_B$.

Lochtheorien wie die Zustandsgleichungstheorie von Simha und Somcynsky¹⁸ schließlich kombinieren variables Zellvolumen mit Leerstellen. Kontinuumsmodelle wie die SAFT^{19,20} (*statistical associating fluid theory*) oder die PHSC²¹ (*perturbed hard-sphere chain*) Theorie hingegen basieren nicht mehr auf einem Gittermodell. Da eine exakte Beschreibung von Polymeren im Raum mit den Methoden der Statistischen Thermodynamik aufgrund der Vielzahl der möglichen Konfigurationen nicht möglich ist, nutzt man in beiden Theorien das Konzept der Störungstheorie. Es wird eine Referenzflüssigkeit zugrunde gelegt, die das reale Polymer zunächst auf frei bewegliche Harte Kugeln reduziert. Anschließend werden verschiedene Störungsterme addiert, um die Verknüpfung der Segmente und die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen in realen Polymeren zu beschreiben.

Eine weitere Zustandsgleichungstheorie, die sich in die letzte der oben genannten Kategorien einordnen lässt, ist die Theorie von Sako, Wu und Prausnitz.²² Allerdings basiert diese Theorie auf einer Modifikation der van-der-Waals Gleichung für reale Gase, die mit dem von Prigogine eingeführten Konzept der externen Freiheitsgrade c für langkettige Moleküle verknüpft wird. Die Zustandsgleichung lautet wie folgt:

$$p = \frac{RT(v-b+bc)}{v(v-b)} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (1.46)$$

wobei die physikalische Bedeutung der Parameter a und b hier ähnlich den entsprechenden van-der-Waals-Parametern ist. Durch die Einführung des segment-molaren Volumens $v_s = v/r$, wobei r die Segmentzahl ist, kann Gl. (1.46) umformuliert werden in

$$p = \frac{RT}{rv_s} + \frac{RTb_s c_s}{v_s(v_s - b_s)} - \frac{a_s}{v_s(v_s + b_s)} \quad (1.47)$$

wobei die Parameter a_s , b_s und c_s durch die Relationen $a_s = a/r^2$, $b_s = b/r$ und $c_s = c/r$ gegeben sind. Zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Segmenten wird das van-der-Waals-Potential herangezogen, d.h. die potentielle Energie zwischen zwei sich im Abstand r_s befindlichen Segmenten skaliert mit r_s^{-6} .

Die Sako–Wu–Prausnitz Zustandsgleichung soll in der vorliegenden Arbeit ebenfalls angewendet werden, da sie – trotz ihrer Einfachheit – vielversprechende Ergebnisse in der Modellierung des pVT -Verhaltens von Polymerschmelzen²³ und der Phasengleichgewichte von Polymerlösungen^{24,25} lieferte.

1.1.4 Ober- und Grenzflächenspannung

Im Inneren einer Flüssigkeit (im "Bulk") ist jedes einzelne Molekül von Nachbarmolekülen umgeben. In guter Näherung sind damit die Wechselwirkungen in alle Richtungen gleich. Wählt man p und T als Variablen und betrachtet die Stoffmenge als konstant, so wird das System vollständig durch die freie Enthalpie beschrieben

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.48)$$

In der Oberfläche stehen einem Molekül dagegen weniger Nachbarmoleküle für Wechselwirkungen zur Verfügung. Diese Situation ist aus thermodynamischer Sicht ungünstig. Das System versucht daher die Anzahl der Moleküle in der Oberfläche minimal zu halten. Soll nun die Oberfläche vergrößert werden, muss Arbeit aufgewendet werden, da mehr Moleküle in die Oberfläche verbracht werden müssen. Folglich ist es notwendig, die Oberfläche A als weitere Zustandsgröße zu berücksichtigen. Gl. (1.48) geht damit über in

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} dA \quad (1.49)$$

Der partielle Differentialquotient $(\partial G / \partial A)_{p,T}$ wird definiert als die Oberflächenspannung γ :

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (1.50)$$

Die Oberflächenspannung γ entspricht also der Energie, die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck um einen bestimmten Betrag zu vergrößern. Analog gelten die Betrachtungen auch für Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen flüssigen Phasen. Hier spricht man dann jedoch von der Grenzflächenspannung.

Zur experimentellen Bestimmung der Oberflächenspannung niedermolekularer Flüssigkeiten existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden, so z.B. die Blasendruckmethode, die Wilhelmy-Plattenmethode, die Messung der Steighöhe in einer Kapillare, oder die Methode der Konturanalyse hängender oder liegender Tropfen. Aufgrund der hohen Viskositäten von Polymerschmelzen sind jedoch viele der Standardmethoden hier nicht anwendbar. Daher wird hauptsächlich die letztgenannte Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen verwendet.²⁶⁻³¹

Die Oberflächenspannung γ bildet aufgrund ihres Einflusses auf zahlreiche Prozesse wie z.B. die Benetzung von Oberflächen, welche wiederum über die Qualität von Beschichtungen oder Klebeverbindungen entscheidet, eine wichtige Größe in der Polymerverarbeitung. Auch

wird der Grad der Dispersion in einem Blend zweier unmischbarer Polymere durch die Grenzflächenspannung zwischen beiden Polymeren bestimmt, die vor allem eine Funktion von γ ist. Die resultierende Morphologie wiederum beeinflusst die mechanischen Kennwerte des Blendes stark. Aus diesen Gründen war und ist die Oberflächenspannung von Homopolymeren, Copolymeren und Blends Gegenstand intensiver Untersuchungen.^{32–41}

1.2 Polymerkristallisation

Seit den wegweisenden Arbeiten von Hermann Staudinger ist bekannt, dass Polymere aus einer großen Anzahl kovalent miteinander verknüpfter Grundbausteine, den Monomeren, aufgebaut sind. Seitdem wurde durch geeignete Variation der Monomere eine enorme Vielfalt an Polymeren mit unterschiedlicher Konstitution und Architektur synthetisiert. Im Folgenden sollen sich die Betrachtungen jedoch ausschließlich auf lineare Polymere beschränken.

Bedingt durch die große Zahl kovalenter Bindungen im Rückgrat einer Polymerkette kann die Kette eine enorme Fülle an Konformationen einnehmen. Es ist also naheliegend, dass die individuellen Konformationen der Ketten zu einem großen Teil die Eigenschaften eines gegebenen Polymers beeinflussen. Bevor auf die Kristallisation von Polymeren eingegangen werden soll, ist es daher sinnvoll die Konformationen einer isolierten Kette und von Ketten in der Schmelze zu diskutieren. Zum Zwecke der Vereinfachung kann hierfür in guter Näherung die Bindungslänge und der zwischen zwei benachbarten Bindungen eingeschlossene Bindungswinkel als konstant betrachtet werden.[‡] Im Falle von σ -Bindungen besteht jedoch freie Drehbarkeit um die Bindungsachse selbst. Durch die Drehung um einen bestimmten Torsionswinkel φ ändert sich die räumliche Anordnung der Substituenten der an der σ -Bindung beteiligten Atome und damit auch die potentielle Energie. Die Änderung der potentiellen Energie mit dem Torsionswinkel wird in Abbildung 1.3 für Ethan veranschaulicht. Es treten drei Minima auf, entsprechend den Konformationen mit den größten Abständen zwischen den H-Atomen. Da die Methylgruppen symmetrisch sind, sind diese drei Konformationen ununterscheidbar und haben die gleiche potentielle Energie. Ersetzt man an beiden Kohlenstoffatomen jeweils ein H-Atom durch eine Methylgruppe, geht also zum Butan über, so ändert sich der Verlauf der Potentialkurve deutlich (siehe Abbildung 1.3).

[‡] Natürlich unterliegen Bindungslänge und Bindungswinkel Oszillationen, deren Frequenzen im Infrarotbereich liegen. Diese Schwingungen tragen aber nicht zu einer Änderung der räumlichen Gestalt eines Moleküles bei.

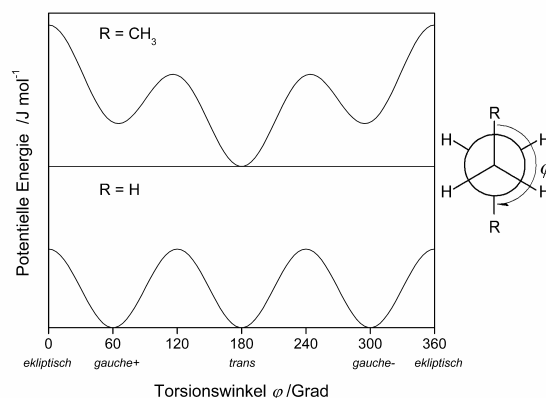


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Änderung der potentiellen Energie mit dem Torsionswinkel φ für Ethan (unten) und Butan (oben).

Es treten zwei lokale Minima und ein globales Minimum auf. Letzteres entspricht der *trans* Konformation, bei der sich die beiden Methylgruppen im größten Abstand voneinander befinden. Die beiden lokalen Minima sind den zwei möglichen *gauche* Konformationen zuzuordnen. Die potentielle Energie der ekliptischen Konformation ($\varphi = 0$) ist im Vergleich zu Ethan aufgrund der Größe der Methylgruppen wesentlich höher. Ist ausreichend thermische Energie vorhanden um ein Überwinden der Energiebarriere zwischen den Minima zu ermöglichen, so findet ein ständiger Übergang zwischen *trans*- und *gauche*-Isomeren statt. Die Besetzung der einzelnen Zustände ist dabei den Regeln der statistischen Mechanik unterworfen. Dieses Konzept der Rotationsisomere lässt sich auf Polymere erweitern indem die Methylgruppen einfach durch längere Kettensequenzen ersetzt werden. Zwar wird sich die Form des Rotationspotentials in Details ändern, dennoch existieren auch hier Konformationen mit minimaler Energie, zwischen denen bei ausreichender Temperatur ständig Übergänge stattfinden. Die absolute Konformation einer einzelnen Polymerkette zu einem bestimmten Zeitpunkt wird damit durch die statistische Verteilung der *trans*- und *gauche*-Zustände bestimmt. Das einfachste Modell zur Beschreibung der Gestalt einer Polymerkette ist das Modell der Idealen Kette. Hier wird die Kette in n Segmente (entspricht der Anzahl der Bindungen) der Länge l (entspricht der Bindungslänge) geteilt, die sich frei gegeneinander bewegen können. Wechselwirkungen zwischen den Segmenten und das Eigenvolumen werden vernachlässigt. Durch Anwendung der Irrflug-Statistik (engl.: *random walk*) ergibt sich der mittlere quadratische End-zu-End Abstand $\langle R_0^2 \rangle$ einer solchen Kette zu⁴²

$$\langle R_0^2 \rangle = nl^2 \quad (1.51)$$

Diese Betrachtung ist natürlich stark vereinfacht, denn sie vernachlässigt, dass die Bindungswinkel in einer realen Kette festgelegt sind und dass der Torsionswinkel ebenfalls Einschränkungen unterliegt. Dadurch ist der mittlere quadratische End-zu-End Abstand $\langle R^2 \rangle$ einer realen Kette größer als der einer idealen. Flory⁴² führte zur Beschreibung dieses Unterschieds das charakteristische Verhältnis C_∞ ein:

$$C_\infty \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{nl^2} \quad (1.52)$$

Der Parameter C_∞ ist demnach ein Maß für die Steifigkeit der Kette.

Polymere können unter bestimmten Bedingungen kristallisieren, vorausgesetzt ihre Konstitution und Konfiguration sind hinreichend regulär. Dazu müssen die Ketten eine regelmäßige Konformation einnehmen, parallel orientiert und anschließend lateral in ein Kristallgitter gepackt werden. Da unterhalb der Schmelztemperatur der Kristall der Zustand mit der geringsten Energie ist, müssen auch die in den Kristall gepackten Polymerketten eine Konformation einnehmen, die durch die energieminimalen Zustände aller beteiligten Bindungen festgelegt wird. Die sich daraus ergebende Konformation der Kette ist eine Helix. Im Falle des einfachsten Polymers, Polyethylen, ist der Zustand mit der geringsten Energie das *trans*-Isomer. Polyethylen kristallisiert daher in der *all-trans*-Konformation (s. Abbildung 1.4).⁴³ Diese planare Zickzack Struktur entspricht einer $2*1/1$ Helix.[§]

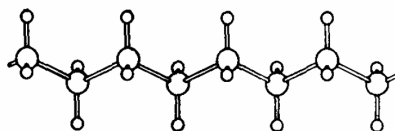


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der *all-trans*-Konformation des kristallinen Polyethylens.⁴³

In Vinylpolymeren hingegen werden die möglichen Rotationsisomere durch die Stereoregularität (Taktizität) des Substituenten bestimmt. So ist zum Beispiel in isotaktischem Polypropylen die *all-trans*-Konformation aufgrund sterischer Hinderung ausgeschlossen, die Konformation mit der niedrigsten Energie ist hier eine $2*3/1$ Helix.⁴⁴ In syndiotaktischem Polypropylen hingegen bildet eine $4*2/1$ Helix die Konformation mit der niedrigsten Energie.⁴⁴

[§] Die hier verwendete Schreibweise $m*n/q$ bedeutet, dass die entsprechende Helix durch n asymmetrische Einheiten, welche wiederum aus m Rückgratatomen bestehen, in q Windungen vollständig beschrieben wird. Im Falle des isotaktischen Polypropylens ($2*3/1$) zum Beispiel besteht die asymmetrische Einheit aus zwei C-Atomen. Die Helix wiederum enthält drei dieser asymmetrischen Einheiten pro Windung. In syndiotaktischem Polypropylen ($4*2/1$) enthält die asymmetrische Einheit vier C-Atome (sie umfasst damit eine Diade) und die Helix enthält zwei Einheiten pro Windung.

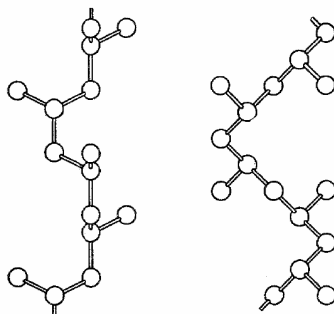


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung eines Ausschnittes der Helixstruktur von isotaktischem (links) und syndiotaktischem (rechts) Polypropylen.⁴⁴

Helixstrukturen treten natürlich nicht nur in Polymeren auf, deren Rückgrat aus C-C Bindungen besteht, sondern auch in Polymeren, deren Rückgrat Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthält. Als prominentes Beispiel sei an dieser Stelle Poly(ethylenoxid) (PEO) genannt, welches eine $3 \cdot 7/2$ Helix ausbildet.⁴⁵ Weiterhin können manche Polymere verschiedene helikale Konformationen ähnlicher Energie annehmen. Welche dieser Helices schließlich gebildet wird, hängt von den Kristallisationsbedingungen ab. So bildet z.B. PEO bei der Kristallisation unter starker Verstreckung eine planare Zickzack-Konformation aus.⁴⁶

Im Gegensatz zur Kristallisation niedermolekularer Substanzen gestaltet sich die Kristallisation in Polymeren also deutlich komplexer. Ausgehend von zufällig geknäuelten und bei hinreichend hoher Molmasse auch ineinander verschlauften Ketten innerhalb der Schmelze müssen während der Kristallisation Konformationsänderungen der Ketten dergestalt stattfinden (s.o.), dass diese in ein Kristallgitter gepackt werden können. Aufgrund der Größe der Moleküle und der damit verbundenen niedrigen Dynamik gelingt dies nicht vollständig. Zudem ist es den Polymeren in der Regel nicht möglich alle existierenden Verschlaufungen zu lösen. Das Ergebnis ist eine teilkristalline Struktur, die aus isotrop verteilten Lamellenstapeln, also kristallinen Lamellen die durch amorphe Bereiche voneinander getrennt sind, besteht. Die Größenordnung der Lamellendicke bewegt sich dabei im Nanometerbereich. Frühe Röntgenbeugungsexperimente zeigten, dass die Ketten weitgehend parallel zur Lamellennormale angeordnet sind. Da die Konturlänge der Makromoleküle in der Regel größer ist als die Dicke der Kristallite, führte dies Storks 1938 zu der Schlussfolgerung, dass die Ketten rückfalten müssen.⁴⁷ Obwohl in einem renommierten Journal veröffentlicht, fand diese Idee lange Zeit keine Beachtung. Stattdessen wurde das von Herrmann und Mitarbeitern vorgeschlagene Modell der Fransenmizelle favorisiert.⁴⁸ Ein Polymermolekül, so die Vorstellung, durchlaufe dabei sowohl Bereiche, in denen mehrere Ketten zueinander parallel angeordnet sind, als auch komplett amorphe Bereiche. Demnach beteilige sich eine Kette also an mehreren Kristalliten.

Durch die Beobachtung von Polymer-Einkristallen konnte diese Vorstellung allerdings widerlegt werden.^{49,50} Im Jahre 1957 konnte schließlich Keller schlüssig belegen, dass Rückfaltungen der Kette auftreten müssen.⁵¹ Wie die tatsächliche Kettenkonformation in den amorphen Bereichen ist, wurde daraufhin kontrovers diskutiert. Die beiden hauptsächlich diskutierten Modelle waren die reguläre Rückfaltung der Ketten in unmittelbarer Nachbarschaft zum Austritt aus der Lamelle (*adjacent re-entry*, s. Abbildung 1.6 links) sowie das von Flory⁵² vorgeschlagene *switchboard* Modell (s. Abbildung 1.6 rechts).

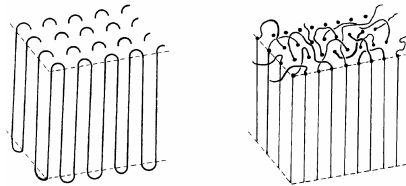


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung zweier verschiedener Vorstellungen der Morphologie einer Lamelle: *adjacent re-entry* Modell (links) und *switchboard* Modell von Flory.⁵²

Zur Beschreibung der Kristallisation von Polymeren wurde eine Reihe verschiedener Modelle entwickelt, so z.B. das so genannte Erstarrungsmodell von Fischer.⁵³ Die Kristallisation findet hierbei, so die Annahme, ohne Diffusionsprozesse über größere Entfernungen und ohne größere Gestaltänderungen der Kette statt. Stattdessen streckt sich die genäuelte Polymerkette und zufällig weitgehend parallel orientierte Kettensegmente werden in die wachsende Lamelle eingebaut (s. Abbildung 1.7).

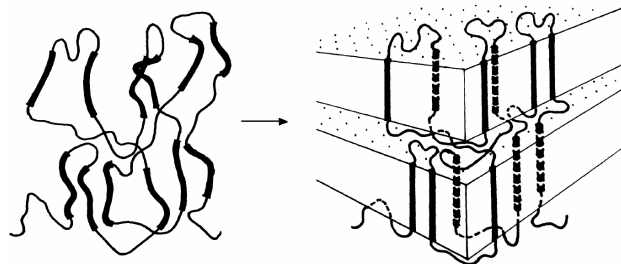


Abbildung 1.7: Erstarrungsmodell nach Fischer.⁵³

Das wohl bekannteste und am weitesten verbreitete Modell ist wahrscheinlich die von Lauritzen und Hoffman entwickelte Sekundärnukleationstheorie.⁵⁴ Hierbei wird angenommen, dass an einer atomar glatten Fläche eines bereits vorhandenen, primären Keims durch die Anlagerung eines Kettenstücks ein neuer, sekundärer Keim entsteht. Das ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Durch die Vergrößerung der Oberfläche steigt die freie Enthalpie des Systems wieder an. Um diesen Effekt zu kompensieren muss daher das Wachstum zunächst in lateraler Richtung erfolgen, d.h. es werden nun solange unter Rückfaltung der Kette neue Ket-

tensegmente angelagert, bis die Fläche wieder glatt ist. Erst dann kann auf dieser Fläche ein neuer Keim gebildet werden und der Prozess wiederholt sich. Die resultierende Lamellendicke ist dabei eine Funktion der Unterkühlung, d.h. bei einer bestimmten Unterkühlung stellt sich die Lamellendicke ein, für die die Wachstumsgeschwindigkeit maximal ist. Ein alternatives Model wurde von Sadler vorgeschlagen.⁵⁵ Seine Theorie geht von einer molekular rauen Oberfläche der primären Keime aus, d.h. die Bildung von Sekundärkeimen ist nicht notwendig. Es wird weiterhin angenommen, dass – im Gegensatz zur Lauritzen–Hoffman Theorie – nur Kettensegmente angelagert werden, die kleiner sind als die Lamellendicke, wobei diese Anlagerung auch nicht immer von Vorteil für den weiteren Wachstumsprozess sein muss. So sind auch Anlagerungen denkbar, die ein weiteres Wachstum vollständig blockieren würden. Allerdings ist den angelagerten Kettensegmenten eine Ablösung erlaubt, so dass diese Fehlansammlungen korrigiert werden können. Dies bestimmt die Wachstumsgeschwindigkeit der Lamelle. Über dieses Anlagerungs-Ablösungs-Gleichgewicht lassen sich auch experimentelle Befunde erklären, für die die LH Theorie keine Erklärung liefern kann, so z.B. das Oberflächenschmelzen von Polymerkristallen oder das reversible Schmelzen.

Ein grundsätzliches Problem dieser zu den Nukleierungstheorien gehörenden Modelle ist die Voraussetzung, dass bereits Keime existieren müssen. Sie können deshalb keine Aussage darüber treffen, wie diese Primärkeime gebildet werden oder wie und warum Polymere überhaupt zu kristallisieren beginnen. Einen möglichen Ansatz dazu liefert das Mehrphasenmodell von Strobl.⁵⁶ In seinem Modell erfolgt die Kristallisation nicht durch einen direkten Übergang von der Schmelze zur kristallinen Phase, sondern über den Zwischenschritt einer so genannten mesomorphen Phase. In dieser Phase sind die Ketten bereits teilweise gestreckt und orientiert (s. Abbildung 1.8 rechts), die Phase ist in ihren Eigenschaften jedoch der Schmelze noch ähnlicher als der kristallinen Phase. Wird eine bestimmte Dicke erreicht, so ist die mesomorphe Phase gegenüber der umgebenden Schmelze stabil. Die mesomorphe Schicht geht dann spontan, d.h. ohne Keimbildung, in einen granularen, blockförmigen Kristall über. Die Stabilisierung der Strukturen erfolgt schließlich durch Zusammenwachsen der granularen Kristalle und Reduzierung der Oberflächenunordnung.

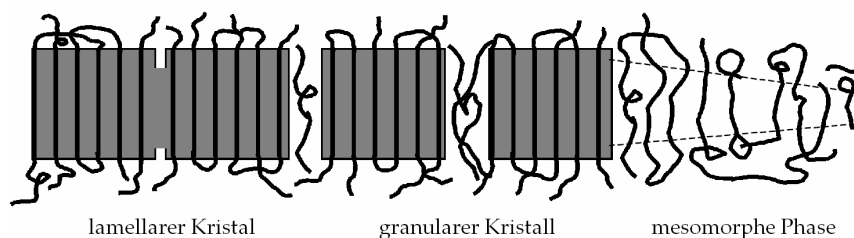


Abbildung 1.8: Mehrphasenmodell der Polymerkristallisation von Strobl.⁵⁶

Es existieren experimentelle Befunde die diese Theorie zu untermauern scheinen. So konnte z.B. durch Rasterkraftmikroskopie gezeigt werden, dass die Lamellen von isotherm kristallisiertem syndiotaktischem Polypropylen (PP) aus diesen "Blöckchen" aufgebaut sind.⁵⁷ Des Weiteren zeigten Lichtstreuungsexperimente an PP Schmelzen, dass vor dem Auftauchen der ersten Kristallite eine Verdichtung der Schmelze stattfindet,^{58,59} was als Bildung einer mesomorphen Phase gedeutet werden kann. Die SAXS Messungen von Stribeck an isotaktischem PP zeigen Nahkorrelationen blöckchenartiger Strukturen, welche sich durch das Model von Strobl erklären ließen.⁶⁰ Für eine Bestätigung oder Widerlegung der Theorie sind jedoch detailliertere Untersuchungen erforderlich.

1.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Um ein Kenntnis der Mikrostruktur von Materialien zu erhalten werden häufig Streuexperimente herangezogen. Die Verwendung von Röntgenstrahlung erlaubt dabei die Aufklärung von Strukturen im Größenbereich von einigen Ångström bis in den zweistelligen Nanometer-Bereich. Trifft Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ_0 auf Materie, wird sie an den Elektronen gestreut. Ist die Streuung elastisch, so ändert sich die Wellenlänge praktisch nicht und es gilt

$$|\vec{k}_0| \approx |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.53)$$

wobei \vec{k}_0 und \vec{k} die Wellenvektoren der einfallenden bzw. gestreuten Strahlung sind. Die Differenz beider Wellenvektoren ist der Streuvektor

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (1.54)$$

Der Betrag des Streuvektors ist damit

$$q \equiv |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.55)$$

wobei θ der von \vec{k}_0 und \vec{k} eingeschlossene Winkel ist und als Streuwinkel bezeichnet wird. Da die Röntgenstrahlung an Elektronen der Probe gebeugt wird, ist sie sensitiv auf Änderungen der Elektronendichte $\Delta\rho_e$. Wie bereits erwähnt, bestehen flexible teilkristalline Polymere gewöhnlich aus isotrop verteilten Lamellenstapeln in denen die einzelnen Lamellen durch amorphe Schichten separiert sind. Da kristalline Bereiche eine höhere Elektronendichte aufweisen als amorphe, resultiert dies in einer periodischen Anordnung von Regionen höherer und niedrigerer Elektronendichte, vorausgesetzt die Grenzfläche zwischen den kristallinen und amor-

phen Bereichen ist scharf. Dieses Zweiphasenmodell stellt natürlich eine Vereinfachung dar, die in der Realität nicht notwendigerweise erfüllt sein muss. Sollte z.B. eine ausgedehnte Grenzflächenphase existieren, so muss entsprechend ein Dreiphasenmodell verwendet werden.⁶¹ Unter der Annahme, dass das Zweiphasenmodell Gültigkeit besitzt und dass die laterale Ausdehnung der Lamellenstapel groß gegenüber dem Abstand der Lamellen ist, mithin also nicht zur Streuung im Kleinwinkelbereich beiträgt, kann das Streuverhalten in direkten Bezug zur Elektronendichteverteilung $\rho_e(z)$ gesetzt werden (z bezeichnet dabei die Richtung entlang der Lamellennormale). Die Verteilung der Elektronendichte wird über die eindimensionale Korrelationsfunktion $K(z)$ beschrieben

$$K(z) = \langle (\rho_e(z) - \bar{\rho}_e)(\rho_e(0) - \bar{\rho}_e) \rangle \quad (1.56)$$

wobei $\bar{\rho}_e$ die mittlere Elektronendichte ist. Die eckigen Klammern bezeichnen den Mittelwert. Für isotrop verteilte Lamellenstapel berechnet sich die Intensitätsverteilung $I(q)$ der gestreuten Strahlung dann nach⁶²

$$I(q) = \frac{2\pi r_e^2}{q^2} \int_{-\infty}^{\infty} K(z) \exp(iqz) dz \quad (1.57)$$

wobei r_e der klassische Elektronenradius ist. $K(z)$ ist damit die inverse Fourier-Transformierte von $I(q)$ und gegeben durch

$$K(z) = \frac{1}{8\pi^3 r_e^2} \int_0^{\infty} 4\pi q^2 I(q) \cos(zq) dq \quad (1.58)$$

Diese Funktion hat eine charakteristische Form, aus der die Strukturparameter Langperiode d , Lamellendicke L_c und amorphe Dicke L_a abgeleitet werden können.⁶³ Abbildung 1.9a zeigt die Elektronendichteverteilung $\rho_e(z)$ und die entsprechende Korrelationsfunktion $K(z)$ für einen idealen Lamellenstapel. Da es in Polymeren allerdings eine Verteilung der Lamellendicke L_c und in der Regel keine scharfe Grenzfläche zwischen kristallinen und amorphen Bereichen existiert, wird in der Realität häufig eine Korrelationsfunktion beobachtet, die der in Abbildung 1.9b dargestellten ähnelt.

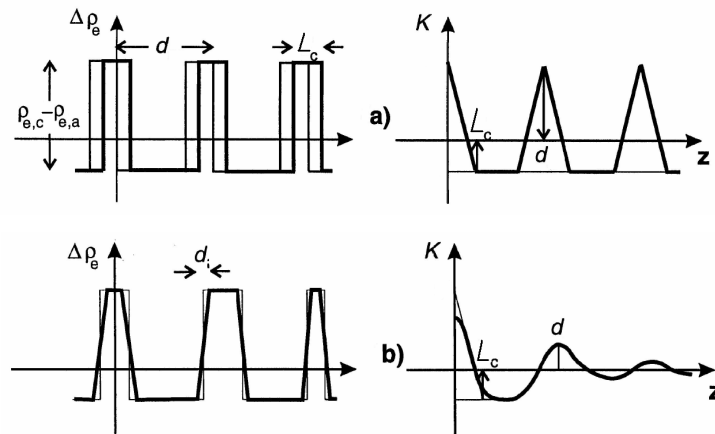


Abbildung 1.9: Elektronendichteverteilung $\rho_e(z)$ und zugehörige Korrelationsfunktion $K(z)$ für a) einen idealen Lamellenstapel und b) ein nicht-ideales System mit variierender Lamellendicke L_c und diffusen Grenzflächen der Dicke d_i .⁶²

1.4 Aufbau der Arbeit

Im Folgenden soll kurz der weitere Aufbau der Arbeit und die verfolgten Zeile skizziert werden. In Kapitel 2 werden Blends aus Poly(ethylenoxid) (PEO) und Poly(methylacrylat) (PMA) bezüglich der Mischbarkeit über den gesamten Zusammensetzungsbereich untersucht. Dazu wird die Variation der Glasübergangstemperatur untersucht und die pVT -Daten mit Hilfe einer Zustandsgleichungstheorie analysiert. Zusätzlich wird die Oberflächenspannung in der Schmelze als Funktion der Zusammensetzung gemessen und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

In Kapitel 3 dieser Arbeit wird das Kristallisations- und Schmelzverhalten eines PEO mit definierter Kettenlänge in Blends und in Diblockcopolymeren mit PMA untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen. Die Untersuchungen werden über einen großen Zusammensetzungsbereich durchgeführt. Als experimentelle Methoden dienen hier DSC-Messungen und Röntgenkleinwinkelstreuung. Das Ziel dieser Versuche besteht darin, zu ergründen, welchen Einfluss der kovalent gebundene PMA-Block auf die Kristallisation des PEO ausübt und ob Unterschiede in der Schmelzpunkterniedrigung beider Systeme existieren.

Im vierten Kapitel schließlich werden Blends aus Oligosulfonen mit Styrol-Acrylnitril Copolymeren mit variablem Acrylnitrilgehalt hinsichtlich Mischbarkeit untersucht. Es werden Phasendiagramme bestimmt und diese dann mit Hilfe von Zustandsgleichungstheorien diskutiert.

2 *pVT*-Verhalten und Oberflächenspannung von Blends aus Poly(ethylenoxid) und Poly(methylacrylat)

2.1 Einleitung

Die Kenntnis des Druck-Volumen-Temperatur- (*pVT*)-Verhaltens von Polymeren und Polymermischungen ist in zweierlei Hinsicht bedeutsam. Zum einen ist es von großem wissenschaftlichem Interesse das thermodynamische Verhalten von Polymeren im Voraus berechnen zu können. Dies kann durch Zustandsgleichungen erfolgen, für die die *pVT*-Daten experimentell leicht zugängliche Eingangsgrößen liefern. Durch den Vergleich von theoretischen Berechnungen mit experimentellen Daten kann so ein detaillierteres Verständnis der grundlegenden Zusammenhänge entwickelt und bestehende Theorien verfeinert werden. Zum anderen sind *pVT*-Daten für industrielle Anwendungen interessant. So ist zum Beispiel die Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten, der isothermen Kompressibilität oder auch der Druckabhängigkeit von Phasenübergängen in Polymerschmelzen für die Berechnung und Auslegung von Verarbeitungsprozessen (z.B. Spritzguss) von großer Bedeutung. Weiterhin können mit Hilfe von Zustandsgleichungen Phasengleichgewichte in Polymer/Lösungsmittel Systemen berechnet werden, aus denen sich wiederum nützliche Informationen zur Steuerung von Polymerisations- oder Trennprozessen ableiten lassen.

Eine ebenso wichtige thermodynamische Größe ist die Oberflächenspannung γ aufgrund ihres Einflusses auf zahlreiche Prozesse wie z.B. die Benetzung von Oberflächen, welche wiederum über die Qualität von Beschichtungen oder Klebeverbindungen entscheidet. Weiterhin wird der Grad der Dispersion in einem Blend zweier unmischbarer Polymere, und damit z.B. auch die resultierenden mechanischen Eigenschaften, durch die Grenzflächenspannung zwischen beiden Polymeren bestimmt, die vor allem eine Funktion von γ ist. Die Messung der Oberflächenspannung von Polymeren ist jedoch mit größerem experimentellen Aufwand verbunden, da aufgrund der hohen Viskosität der Polymerschmelzen die üblicherweise bei niedermolekularen Flüssigkeiten angewendeten Methoden (z.B. die Wilhelmy-Platten-Methode, die Du-Nouÿ-Ringmethode oder die Blasendruckmethode) versagen. Daher basieren die meisten Methoden auf der Analyse von Tropfenkonturen, insbesondere von hängenden (engl. *pendant drop*) oder liegenden Tropfen (engl. *sessile drop*).²⁶⁻³¹ Die Grundlage zur Auswertung eines Tropfenprofils bildete in der Vergangenheit die so genannte Methode der ausgewählten Ebenen.^{64,65} Bei dieser Methode wird aus dem Verhältnis der Tropfendurch-

messer in bestimmten Ebenen ein Formfaktor berechnet, aus welchem dann wiederum die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung berechnet werden konnte. Mittlerweile ist durch die Entwicklung leistungsstarker Algorithmen eine direkte und genauere Bestimmung von γ aus der Tropfenkontur möglich.⁶⁶ Dabei wird die Young-Laplace-Gleichung solange an die Tropfenkontur angepasst, bis der Fehler zwischen experimentellem und theoretischem Tropfenprofil minimal ist. Diese Prozedur liefert schließlich γ . Die Methode nennt sich axisymmetrische Tropfenformanalyse (*axisymmetric drop shape analysis – ADSA*) und wird in dieser Arbeit zur Bestimmung der Oberflächenspannung angewendet.

Aufgrund ihrer Bedeutung wurde in der Vergangenheit die Oberflächenspannung zahlreicher Homo- und Copolymere gemessen.^{26,27,32–37} Während γ in Homopolymeren nur von der Temperatur, dem Druck und der Molmasse abhängt, kann die Oberflächenspannung von Copolymeren bequem über deren Zusammensetzung gesteuert werden, wie z.B. an Ethylen-Vinylacetat,⁶⁷ Ethylen-1-Buten,⁶⁸ Ethylen-Vinylalkohol,⁶⁹ oder Styrol-Acrylnitril⁷⁰ Copolymeren gezeigt wurde. Gleiches gilt natürlich auch für mischbare Blends.^{38–41} In der Regel ist die Oberfläche einer Schmelze eines mischbaren Polymerblends mit derjenigen Komponente angereichert, die die geringere Oberflächenspannung aufweist. Dadurch variiert γ stark mit der Zusammensetzung und zeigt ausgeprägte negative Abweichungen von additivem Verhalten. Das scheint aber auch in heterogenen Polymerblends der Fall zu sein, wenn die Oberflächenspannungen beider Polymere ausreichend differieren.⁷¹

Soweit dem Autor der vorliegenden Arbeit bekannt ist, wurden für Blends bisher noch keine Extremwerte der Oberflächenspannung als Funktion der Zusammensetzung berichtet. In Mischungen niedermolekularer Substanzen sind hingegen Minima oder auch Maxima in der Oberflächenspannung als Funktion der Zusammensetzung schon länger bekannt. So fanden z.B. Gaman et al.⁷² in Mischungen aus *n*-Nonan und 1-Propanol ein Minimum in γ bei einem *n*-Nonan Molenbruch von 0,45. Deng et al.⁷³ beobachteten ein ähnliches Verhalten in binären Mischungen aus Dimethylcarbonat und 1,2,4-Trimethylbenzol bzw. 1,3,5-Trimethylbenzol. Die Lage des Minimums variierte dabei in Abhängigkeit des verwendeten Trimethylbenzol-Isomers zwischen 40 und 60 Mol-% Dimethylcarbonat. Maxima hingegen wurden in binären Mischungen aus niederen *n*-Alkanolen mit *n*-Butylamin^{74,75} sowie aus Tetrahydrofuran (THF) mit diversen *n*-Alkanolen, insbesondere *n*-Octanol, *n*-Nonanol und *n*-Decanol, beobachtet.⁷⁶ Gemäß den Autoren ist die Bildung eines THF/*n*-Alkanol Assoziationskomplexes mit geringerer Oberflächenaktivität eine mögliche Ursache für die beobachteten Maxima. Eine ähnliche Erklärung wurde für das System Heptansäure/Heptylamin vorgeschlagen, bei dem ein Minimum der Oberflächenspannung bei einem Molenbruch von 0,5 beobachtet wurde.⁷⁷ Mit-

tels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie und ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte tatsächlich ein Amin-Säure Komplex nachgewiesen werden. Die Autoren schließen daraus, dass dieser Komplex eine höhere Oberflächenaktivität hat als die Reinkomponenten und dadurch das Minimum verursacht. Das einzige polymere System, für das ein Minimum der Oberflächenspannung berichtet wurde, sind statistische Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat. Hata⁶⁷ beobachtete bei diesem System ein ausgeprägtes Minimum bei 30 Gew.-% Vinylacetat. Im Rahmen seiner Zustandsgleichungstheorie mit Leerstellen diskutierte Nose diese Ergebnisse.⁷⁸ Obwohl die berechneten Oberflächenspannungen im Bereich des Minimums von den experimentellen Werten abwichen, konnte seine Theorie quantitativ die Lage des Minimums in der zusammensetzungsabhängigen Oberflächenspannung reproduzieren. Hiernach führt die Einführung der Vinylacetatgruppen zu einer Erhöhung der Freiheitsgrade und damit zu einer Erhöhung von \tilde{V} und \tilde{T} . Mithin ist das Minimum also das Resultat von Zustandsgleichungseffekten.

Dieses Kapitel widmet sich der Charakterisierung von Blends aus Poly(ethylenoxid) und Poly(methylacrylat). Beide Polymere sind in der Schmelze mischbar.⁷⁹ Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der Bestimmung des pVT -Verhaltens und der Oberflächenspannung in der Schmelze als Funktion der Blendzusammensetzung. Die Ergebnisse werden dann im Rahmen der FOV Zustandsgleichung diskutiert.

2.2 Experimenteller Teil

2.2.1 Materialien und Synthese

α -Methoxy- ω -Hydroxypoly(ethylenoxid), im Folgenden nur PEO genannt, wurde von der Fa. Sigma Aldrich bezogen und ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. Das Poly(methylacrylat) (PMA) wurde von *Dr. Kyeremateng* durch *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) synthetisiert. Dazu wurden in einem Schlenkkolben 0,572 g (4 mmol) CuBr und 1,25 g (8 mmol) 2,2'-Bipyridin vorgelegt. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen und dann wiederholt evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Anschließend wurden 1,98 mmol Methyl-2-brompropionat, welches zuvor in 10 ml entgastem und getrocknetem Anisol gelöst wurde, zugegeben. Die Mischung wurde gerührt bis eine homogene Lösung vorlag (ca. 30 min). Danach wurden 20 g (232,5 mmol) Methylacrylat zugegeben und die Temperatur langsam auf 85 °C erhöht. Nach ca. 20 h wurde die Polymerisation durch Öffnen des Kolbens und Zugabe von THF abgebrochen. Zur Entfernung des Kupferkomplexes wurde die Lösung

durch eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllten Chromatographiesäule geleitet. Anschließend wurde das PMA in Petrolether gefällt und 48 h im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Zahlenmittlere Molmasse M_n , Polydispersitätsindex M_w/M_n und Dichte ρ bei 20 °C sind für beide Homopolymere in Tabelle 2.1 aufgeführt. Blends aus den beiden Homopolymeren wurden durch Lösen entsprechender Mengen der Komponenten in Dichlormethan hergestellt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und die Proben anschließend für 48 h im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Tabelle 2.1: Zahlenmittlere Molmasse M_n , Polydispersitätsindex M_w/M_n und Dichte ρ bei 20 °C der Homopolymere.

Polymer	M_n ^{a)}	M_w/M_n ^{b)}	ρ ^{c)}
	g mol ⁻¹		g cm ⁻³
PEO	5000	1,03	1,222
PMA	5400	1,35	1,194

^{a)} Bestimmt aus ¹H-NMR-Spektren der Polymere in CDCl₃. ^{b)} Bestimmt mittels GPC mit THF als Eluenten und PEO- bzw. PMMA-Standards. ^{c)} Gemessen bei 20 °C mit einem Heliumpyknometer

2.2.2 *pVT*-Messungen

Das Druck-Volumen-Temperatur- (*pVT*)-Verhalten der verwendeten Polymere wurde mit einer Apparatur der Fa. GNOMIX, Inc. durchgeführt.⁸⁰ Die Apparatur erlaubt die Messung des spezifischen Volumens einer Probe innerhalb eines Temperaturbereiches von 25 bis 400 °C und bei Drücken von 10 bis 200 MPa. Die Messgenauigkeit beträgt dabei $\pm 0,002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bei Temperaturen bis 200 °C und $\pm 0,004 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ darüber. Es können aber auch Änderungen des spezifischen Volumens von bis zu $0,0002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufgelöst werden. Die Messmethode ist dilatometrischer Natur und arbeitet mit dem Sperrflüssigkeitsprinzip, d.h. die Probe wird vollständig von einer Sperrflüssigkeit, in diesem Falle Quecksilber, umschlossen. Dies gewährleistet hydrostatische Bedingungen in der gesamten Probe. Die Volumenänderung des Messzelleninhaltes wird über einen Faltenbalg aufgenommen und induktiv gemessen. Da natürlich auch Messzelle und Sperrflüssigkeit Volumenänderungen erfahren, welche jedoch genau bekannt sind, müssen diese herausgerechnet werden, um die reine Volumenänderung der Probe zu erhalten. Es handelt sich also um eine relative Methode. Da die Apparatur nur Volumenän-

derungen misst, wird zusätzlich ein extern ermittelter Wert des spezifischen Volumens v_{sp} bei definierten Bedingungen, z.B. Umgebungsdruck und Raumtemperatur, benötigt.

Die Messungen wurden im isothermen Modus bei Temperaturen von 25 bis 160 °C durchgeführt. Dabei wurde bei einer konstanten Temperatur der Druck kontinuierlich von 10 MPa auf 200 MPa erhöht, wobei in Inkrementen von 10 MPa die Volumenänderung aufgenommen wurde. Nach der Dekomprimierung auf 10 MPa wurde die Temperatur um 5 K erhöht und danach erneut komprimiert. Da anlagenbedingt bei Umgebungsdruck, d.h. $p \approx 0$ MPa, nicht gemessen werden kann, wurden diese Werte über die Tait-Gleichung extrapoliert. Die Messzelle wurde mit 1,0 – 1,5 g des Polymers und Quecksilber gefüllt.

2.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC-Messungen wurden mit dem Gerät "Pyris Diamond DSC" der Fa. PerkinElmer, Inc. durchgeführt. Sämtliche Proben wurden vor den Messungen für 15 min bei 80 °C im Gerät gehalten, um eine Homogenisierung der Schmelze zu erreichen und eventuell vorhandene Lösungsmittelreste auszutreiben. Danach wurden die Proben auf -100°C abgeschreckt, um kristallisationsbedingte Phasenseparation in den Blends zu verhindern. Nach Equilibrierung für 15 min bei -100°C wurden die Proben mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf 80 °C erhitzt. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde nach der Wendepunktmethode bestimmt.

2.2.4 Oberflächenspannungsmessung

Die Oberflächenspannung γ der Schmelze wurde mittels eines videogestützten Kontaktwinkelmessgerätes OCA20 der Fa. DataPhysics Instruments GmbH gemessen. Die Software zeichnet über eine hochauflösende CCD-Kamera zunächst Tropfenbilder auf und extrahiert das Tropfenprofil. Die Berechnung von γ erfolgt anschließend durch Anpassung der Young-Laplace-Gleichung an die Tropfenkontur. Die Messgenauigkeit beträgt $\pm 0,05\text{ mN m}^{-1}$. Die CCD-Kamera hat eine geringe optische Verzerrung und der Quotient aus der Vergrößerung entlang der x - und der y -Achse beträgt 1,01, wie aus Testmessungen mit einem Quadratgitter bestimmt wurde. Aufgrund des im Vergleich zur Methode des hängenden Tropfens geringeren experimentellen Aufwandes wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode des liegenden Tropfens angewendet. Um die Ausbildung eines axialsymmetrischen Tropfens zu gewährleisten wurden die Proben auf einen polierten Stahlzylinder ($h = 15\text{ mm}$, $\varnothing = 5\text{ mm}$) aufgebracht. Die Messungen erfolgten unter Argonatmosphäre im Temperaturbereich von 60 bis 160 °C in

Schritten von 10 K. Bei Temperaturen über 100 °C wurde für jeden Temperaturschritt stets eine neue Probe verwendet, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch thermische Zersetzung zu verhindern. Die Oberflächenspannung wurde isotherm als Funktion der Zeit gemessen. Dabei zeigte sich, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht nach einer Temperaturänderung wieder innerhalb von 15 bis 30 min einstellte. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde für 10 bis 30 min alle 10 s die Oberflächenspannung gemessen und die Messwerte gemittelt. Die endgültige Oberflächenspannung bei einer bestimmten Temperatur wurde aus dem Mittelwert von mindestens fünf unabhängigen Einzelmessungen gebildet.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Dichtemessungen

Die Dichte ρ der beiden Homopolymere und der Blends wurde bei 20 °C mit einem Heliumpyknometer der Fa. Quantachrome Instruments gemessen. Diese Dichten dienen als Referenz für die *pVT*-Messungen, da die Apparatur nur Volumenänderungen misst und daher ein extern bei definierten Bedingungen ermittelter Dichtewert für die Auswertung benötigt wird. Abbildung 2.1 zeigt ρ bei 20 °C als Funktion des PEO-Massenbruchs. Die Dichte steigt mit steigendem Anteil an PEO, wobei kleine negative Abweichungen von additivem Verhalten (gestrichelte Linie in Abbildung 2.1) auftreten. Die Abhängigkeit der Dichte von der Zusammensetzung lässt sich mit einem Polynom zweiten Grades der Form

$$\rho = \rho_1 w_1 + \rho_2 w_2 + \Delta\rho w_1 w_2 \quad (2.1)$$

beschreiben, wobei w_i den Massenbruch der Komponente i im Blend und ρ_i die Dichte dieser Komponente bezeichnet. Index 1 bezieht sich auf das PMA, Index 2 auf das PEO. Diese Notation wird im Folgenden beibehalten. Anpassung der Gleichung (2.1) an die experimentellen Dichtewerte ergibt $\Delta\rho = -0.0112 \text{ g cm}^{-3}$.

Bedingt durch die hohe Kristallinität des PEO ist bei $T = 20 \text{ °C}$ die Dichte des PEO höher als die des PMA, d.h. $\rho_2 > \rho_1$. In der Schmelze kehrt sich aufgrund der großen Volumenänderung des PEO beim Schmelzen (siehe auch Abbildung 2.3) die Situation jedoch komplett um, d.h. nun gilt $\rho_2 < \rho_1$. Als Folge nimmt die Dichte bei 120 °C mit steigendem PEO-Gehalt ab (s. Abbildung 2.1). Auch hier zeigt sich eine negative Abweichung vom additiven Verhalten, die jedoch stärker ausgeprägt ist als bei 20 °C. Mit Gleichung (2.1) ergibt sich für $\Delta\rho$ ein Wert von $-0.0252 \text{ g cm}^{-3}$.

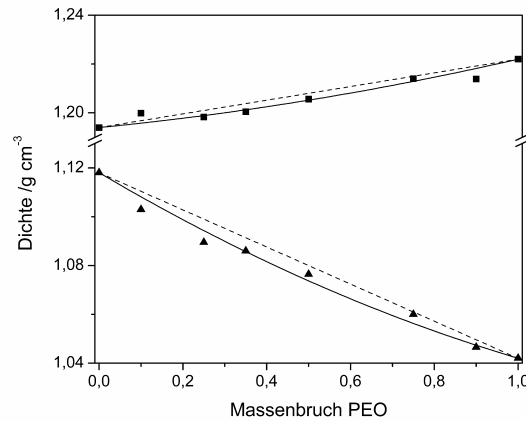


Abbildung 2.1: Dichte von PEO/PMA Blends als Funktion des PEO-Massenbruchs bei $T = 20\text{ °C}$ (■) und $T = 120\text{ °C}$ (▲). Die gestrichelten Linien zeigen additives Verhalten an, während die durchgezogenen Linien die ermittelten Ausgleichsfunktionen nach Gleichung (2.1) (siehe Text) darstellen.

2.3.2 Glasübergangstemperatur

Eine in der Vergangenheit vielfach angewendete Methode zur Untersuchung des Mischbarkeitsverhaltens in binären Blends ist die Messung der Glasübergangstemperatur T_g . Glasübergangstemperaturen konnten allerdings nur für PMA-reiche Blends bestimmt werden, da bei mehr als 40 Gew.-% PEO der Glasübergang durch die Kaltkristallisation des PEO überlagert wurde. Bei den PMA-reichen Blends wurde jeweils nur eine T_g beobachtet, die deutlich mit der Zusammensetzung der Blends variierte. Die experimentellen Daten sind in Abbildung 2.2 aufgetragen, ergänzt durch die von Suzuki et al.^{81,82} bestimmte Glasübergangstemperatur von reinem PEO: $T_{g,2} = -67\text{ °C}$. Die Zusammensetzungsabhängigkeit der T_g lässt sich allerdings nicht durch die Fox-Gleichung⁸³

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (2.2)$$

beschreiben, wie durch die gestrichelte Linie in Abbildung 2.2 gezeigt wird. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis einer Anpassung der Gordon–Taylor Gleichung⁸⁴

$$T_g = \frac{Kw_1T_{g,1} + w_2T_{g,2}}{Kw_1 + w_2} \quad (2.3)$$

an die experimentellen Daten mit $K = 0,46$. Die Konstante K wird üblicherweise als Anpassungsparameter behandelt, obwohl sie ursprünglich als das Verhältnis der Änderung der je-

weiligen Ausdehnungskoeffizienten α am Glasübergang definiert wurde. In Ermangelung von Tieftemperatur-*pVT*-Daten für beide Polymere lässt sich leider nicht bestimmen, ob der mittels Regression erhaltene Wert auch physikalisch sinnvoll ist. Die in Abbildung 2.2 gezeigten Daten lassen den Schluss zu, dass beide Polymere in der Schmelze mischbar sind.

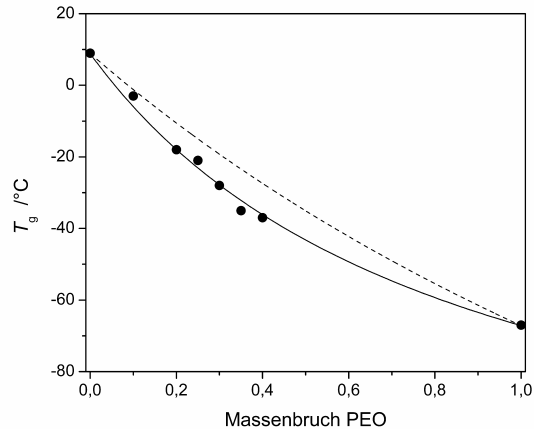


Abbildung 2.2: Glasübergangstemperatur T_g als Funktion der Zusammensetzung. Die durchgezogene Linie wurde mit Hilfe der Gordon-Taylor-Gleichung mit $K = 0,46$ berechnet, die gestrichelte hingegen mit der Fox-Gleichung. Die T_g für reines PEO wurde von Suzuki et al.^{81,82} übernommen.

2.3.3 *pVT*-Eigenschaften und Zustandsgleichungsverhalten

Das spezifische Volumen v_{sp} als Funktion der Temperatur T und des Druckes p wurde mit Hilfe isothermer *pVT*-Messungen (s. Kapitel 2.2.2) gemessen. Die Messdaten dienen hauptsächlich der Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α sowie der isothermen Kompressibilität κ gemäß

$$\alpha \equiv \frac{1}{v_{sp}} \left(\frac{\partial v_{sp}}{\partial T} \right)_p \quad \text{bzw.} \quad \kappa \equiv -\frac{1}{v_{sp}} \left(\frac{\partial v_{sp}}{\partial p} \right)_T \quad (2.4)$$

Isobaren für $p = 0$ MPa sind für ausgewählte Blends in Abbildung 2.3 gezeigt. Deutlich erkennbar ist die erhebliche Volumenzunahme beim Schmelzen des PEO, die natürlich mit steigendem PMA-Gehalt abnimmt. Zu erkennen ist zudem eine Erniedrigung der Schmelztemperatur mit zunehmendem Gehalt an PMA. Dies soll jedoch erst in Kapitel 3 Gegenstand detaillierterer Untersuchungen sein. Die *pVT*-Kurven der reinen Komponenten und die ausgewählter Blends sind in Anhang A-1 aufgeführt.

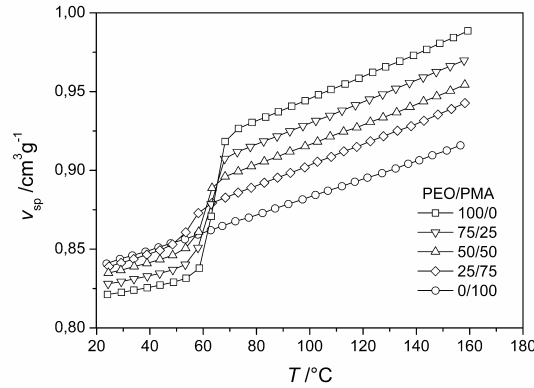


Abbildung 2.3: Spezifisches Volumen v_{sp} bei $p = 0$ MPa als Funktion der Temperatur für Homopolymere und ausgewählte Blends.

Berechnete Werte von α und κ für die Homopolymere und ausgewählte Blendzusammensetzungen sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Beide Größen variieren nicht-linear mit der Zusammensetzung. Die Variation kann durch Polynome zweiten Grades analog zu Gleichung (2.1) gut beschrieben werden. Es zeigt sich, dass α und κ entgegengesetzte Abweichungen von additivem Verhalten aufweisen, wobei $\Delta\alpha = 0,12 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta\kappa = -0,21 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ bei 120 °C sind. Dieses Verhalten ändert sich bei höheren Temperaturen qualitativ nicht.

Die charakteristischen Parameter für die Flory–Orwoll–Vrij Zustandsgleichung wurden gemäß den Gleichungen (1.34) und (1.35) berechnet und sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die Übereinstimmung der experimentell bestimmten Parameter mit Literaturwerten ist für PMA gut ($p^* = 677 \text{ MPa}$, $v_{sp}^* = 0,7349 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $T^* = 7202 \text{ K}$)⁸⁵, für PEO sogar sehr gut ($p^* = 677 \text{ MPa}$, $v_{sp}^* = 0,7620 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $T^* = 6770 \text{ K}$).⁸⁶ Bei einer Auftragung von p^* als Funktion des Hartkugel-Volumenbruchs $\phi_2 = w_2 v_{sp,2}^* / (w_2 v_{sp,2}^* + w_1 v_{sp,1}^*)$ zeigt sich eine positive Abweichung von additivem Verhalten, welche allerdings gering ist. Nach der Mischungsregel für den charakteristischen Druck

$$p^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (2.5)$$

kann daraus die Wechselwirkungsenergiedichte X_{12} bestimmt werden. In Gleichung (2.5) ist θ_2 der Oberflächenbruch, welcher definiert ist als

$$\theta_2 = \frac{(s_2/s_1)\phi_2}{(s_2/s_1)\phi_2 + \phi_1} \quad (2.6)$$

wobei s_2/s_1 das Verhältnis der intermolekularen Kontaktstellen ist. Eine Abschätzung mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethode von Bondi^{87,88} ergibt $s_2/s_1 = 0,983$. Die Regressionsanalyse der Daten liefert (unter Ausschluss der Daten für $w_2 = 0,75$) $X_{12} = -5,53$ MPa, (Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,983$). Dieser Wert stimmt gut mit dem von Pedemonte und Burgisi⁷⁹ publizierten Wert von $X_{12} = -3,04$ MPa überein. Durch Gleichsetzen des chemischen Potentials gemäß der Flory–Huggins Theorie, $\Delta\mu_2^{\text{FH}}$, mit dem entsprechenden Ausdruck der FOV Theorie, $\Delta\mu_2^{\text{FOV}}$, kann aus dem Parameter X_{12} der Wechselwirkungsparameter χ_{FOV} abgeschätzt werden. Nach Gleichsetzen und Umstellen erhält man den Ausdruck

$$\chi_{\text{FOV}} = \frac{V_{\text{ref}}^*}{\phi_1\phi_2RT} \left[\phi_1 P_1^* \left(\frac{1}{\tilde{V}_1} - \frac{1}{\tilde{V}} \right) + \phi_2 P_2^* \left(\frac{1}{\tilde{V}_2} - \frac{1}{\tilde{V}} \right) \right. \\ \left. 3\phi_1 P_1^* \tilde{T}_1 \ln \left(\frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \right) + 3\phi_2 P_2^* \tilde{T}_2 \ln \left(\frac{\tilde{V}_2^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \right) + \frac{\phi_1 \theta_2 X_{12}}{\tilde{V}} \right] \quad (2.7)$$

wobei V_{ref}^* das molare Hartkugel-Volumen eines Referenzsegmentes ist. Im Allgemeinen unterscheidet sich χ_{FOV} von dem in der FH Theorie ursprünglich definierten χ , da ersterer Zustandsgleichungseffekte einschließt. Mit $V_{\text{ref}}^* = 30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $X_{12} = -5,53$ MPa ergibt sich für einen Blend mit $\phi_2 = 0,5$ ein Wert von $\chi_{\text{FOV}} = -0,03$ bei $T = 120$ °C. Eine entsprechende Berechnung mit den Daten von Pedemonte und Burgisi⁷⁹ liefert einen Wert von $\chi_{\text{FOV}} = -0,04$ bei $T = 80$ °C für einen Blend mit $\phi_2 = 0,75$. Beide Werte stimmen gut überein und sind ein starkes Indiz für eine Mischbarkeit von PEO und PMA. Weiterhin erscheinen die berechneten Werte wesentlich realistischer als der beachtliche Wert von $\chi = -0,22$, der aus der Schmelzpunktniedrigung abgeleitet wurde.⁸⁹ Die Autoren machen darüber keine explizite Angabe, aber es ist wahrscheinlich, dass anstatt von Gleichgewichtsschmelztemperaturen die experimentellen Schmelztemperaturen verwendet wurden.

Tabelle 2.2: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α , isotherme Kompressibilität κ und Dichte ρ bei $T = 120$ °C und $p = 0$ MPa für PEO/PMA Blends mit unterschiedlichem PEO-Massenbruch w_2 .

w_2	0	0,25	0,5	0,75	1,0
$\alpha / 10^4 \text{ K}^{-1}$	6,4	6,7	6,9	7,3	7,5
$\kappa / 10^4 \text{ MPa}^{-1}$	6,0	6,1	6,3	6,5	6,7
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,118	1,090	1,076	1,060	1,042

Tabelle 2.3: Charakteristische Parameter der FOV Zustandsgleichung bei $T = 120\text{ °C}$ und $p = 0\text{ MPa}$ für PEO/PMA Blends mit unterschiedlichem PEO-Massenbruch w_2 .

w_2	0	0,1	0,25	0,35	0,5	0,75	0,9	1,0
p^*/MPa	625	634	641	646	650	674	668	676
$v_{\text{sp}}^*/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	0,7359	0,7440	0,7511	0,7496	0,7555	0,7615	0,7686	0,7711
T^*/K	7586	7506	7426	7288	7259	7066	6980	6955
$M_{\text{seg}}^{\text{a)}}$ /g mol ⁻¹	45,7 (86,1)	44,1	42,8	40,6	41,0	38,1	37,7	37,0 (44,1)

a) Berechnet nach $(p^* v_{\text{sp}}^* M_{\text{seg}})/(RT^*) = c/r$ mit der Bedingung $3c/r = 1$. Die molare Masse eines Monomers ist in Klammern angegeben.

Die charakteristischen Größen aus Tabelle 2.3 ermöglichen die Berechnung von Isobaren mit Hilfe der Gleichung (1.32). Abbildung 2.4 zeigt für einen 50/50 Blend exemplarisch den Vergleich zweier gemessener Isobaren mit den berechneten Isobaren. Für $p = 0\text{ MPa}$ ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten außerordentlich gut, bei $p = 200\text{ MPa}$ treten jedoch erhebliche Abweichungen auf. Bei den restlichen Proben beobachtet man analoges Verhalten. Es ist schon lange bekannt, dass die FOV Theorie Abweichungen bei höheren Drücken zeigt.^{90–95} Auf die Ursache dafür soll allerdings nicht an dieser Stelle sondern in Kapitel 4 näher eingegangen werden.

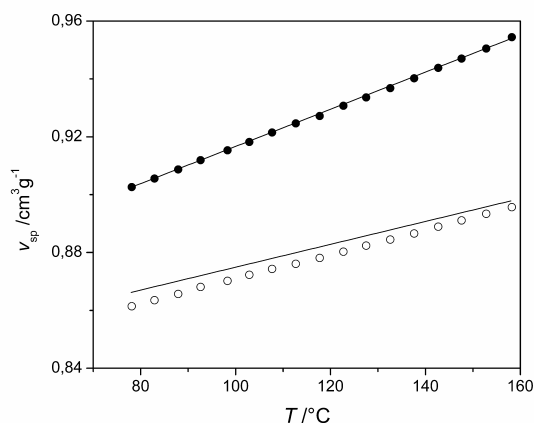


Abbildung 2.4: Spezifisches Volumen v_{sp} für einen 50/50 PEO/PMA Blend bei $p = 0\text{ MPa}$ (●) und bei $p = 200\text{ MPa}$ (○). Die durchgezogenen Linien sind mit Hilfe der FOV Theorie berechnete Isobaren.

Im Formalismus der Gittertheorien von Flüssigkeiten ergibt sich das freie Volumen V_f aus der Differenz zwischen Volumen und dem Hartkugel-Volumen. Formuliert in spezifischen Größen ergibt sich die Relation

$$v_f = (v_{sp}^{1/3} - v_{sp}^*{}^{1/3})^3 \quad (2.8)$$

In Abbildung 2.5 ist das spezifische freie Volumen v_f in der Schmelze als Funktion des PEO-Massenbruchs w_2 aufgetragen. Mit zunehmendem Gehalt an PEO nimmt v_f zu, wobei positive Abweichungen von additivem Verhalten beobachtet werden. Das Verhalten von v_f ist konsistent mit dem des spezifischen Volumens, welches zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 2.5 abgebildet ist. Die nichtlineare Variation von v_f mit der Zusammensetzung lässt sich sehr gut mit einem zu Gleichung (2.1) analogen Polynom mit $\Delta v_f = 0,1314 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ beschreiben. Eine vergleichbare Zusammensetzungsabhängigkeit von v_f wurde ebenso für PEO/PMMA Blends beobachtet.^{96,97}

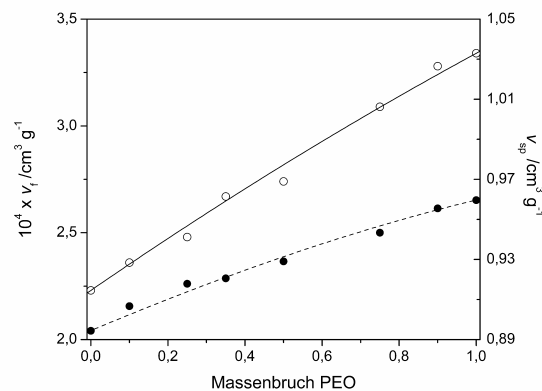


Abbildung 2.5: Spezifisches freies Volumen v_f (○) in PEO/PMA Blends als Funktion des PEO Massenbruchs w_2 . Zum Vergleich ist zusätzlich das spezifische Volumen v_{sp} (●) aufgetragen. Alle Daten beziehen sich auf $T = 120 \text{ °C}$ und $p = 0 \text{ MPa}$. Die gestrichelte Linie ergibt sich aus dem Kehrwert von Gleichung (2.1) mit $\Delta\rho = -0,0252 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die durchgezogene Linie ist eine Regressionskurve analog zu Gleichung (2.1) mit $\Delta v_f = 0,1314 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

2.3.4 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung γ von PEO/PMA Blends unterschiedlicher Zusammensetzung wurde in der Schmelze im Temperaturbereich von 60–160 °C am liegenden Tropfen gemessen (s. Kapitel 2.2.4.). Abbildung 2.6 zeigt als Beispiel die Oberflächenspannung von PMA als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Unveränderlichkeit von γ zeigt an, dass sich der Tropfen jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht befand. Der Einsatz in Abbildung 2.6 illustriert die Annäherung des Tropfens an das thermodynamische Gleichgewicht nach einem Temperatursprung von 110 auf 120 °C, welches sich in diesem Falle nach ca. 20 min einstellte. Diese Übergangsperioden sind in der Hauptabbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingetragen. Experimentelle Werte von γ bei $T = 120$ °C, entsprechende Standardabweichungen σ und die Temperaturkoeffizienten $d\gamma/dT$ sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Die Oberflächenspannung des PMA liegt mit $30,6 \text{ mN m}^{-1}$ etwas niedriger als die eines PMA mit $M_n = 25000 \text{ g mol}^{-1}$, für das ein Wert von 34 mN m^{-1} berichtet wurde.³⁴ Dieser Unterschied in γ ist wahrscheinlich auf Molmassen- sowie Endgruppeneffekte zurückzuführen. Der experimentelle Temperaturkoeffizient $d\gamma/dT = 0,068 \text{ mN m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ stimmt jedoch sehr gut mit dem Literaturwert von $0,07 \text{ mN m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ überein. Der Wert von $\gamma_2 = 35,7 \text{ mN m}^{-1}$ für PEO stimmt exzellent mit dem berichteten Wert von $35,3 \text{ mN m}^{-1}$ für PEO-Dimethylether mit einer Molmasse von 5000 g mol^{-1} überein,⁹⁸ allerdings ist $d\gamma/dT = 0,088 \text{ mN m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ etwas niedriger als der experimentell gefundene Wert.

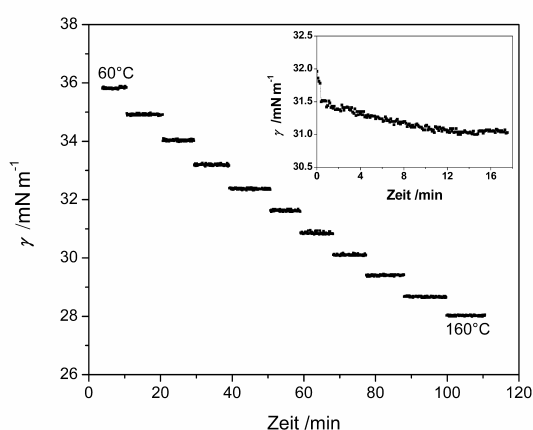


Abbildung 2.6: Oberflächenspannung γ von reinem PMA, gemessen zwischen 60 und 160 °C in Schritten von 10 K. Der Einsatz zeigt den zeitlichen Verlauf von γ eines PMA-Tropfens nach einem Temperatursprung von 110 auf 120 °C. Das Gleichgewicht wurde nach ungefähr 20 min erreicht.

Bei einer Auftragung von γ als Funktion der Blendzusammensetzung (s. Abbildung 2.7) wird deutlich, dass γ negative Abweichung von additivem Verhalten zeigt. Dies bedeutet, dass sich die Komponente mit der geringeren Oberflächenenergie (PMA) im Überschuss an der Oberfläche der Schmelze befindet. Dieser Schluss wird durch die Temperaturkoeffizienten $d\gamma/dT$ (s. Tabelle 2.4) unterstützt. So lange PMA im Blend im Überschuss ist, nimmt $d\gamma/dT$ den Wert von reinem PMA an. Ist hingegen PEO im Blend im Überschuss, so steigt der Koeffizient steil an, bis $d\gamma/dT$ von reinem PEO erreicht ist. Zusätzlich wird ein Minimum beobachtet, d.h. es existieren bestimmte Blendzusammensetzungen bei denen die Oberflächenspannung niedriger ist als jene der Reinkomponenten. Soweit die Literaturrecherche ergab, wurde ein Minimum der zusammensetzungsabhängigen Oberflächenspannung in mischbaren Polymerblends bisher noch nicht berichtet.

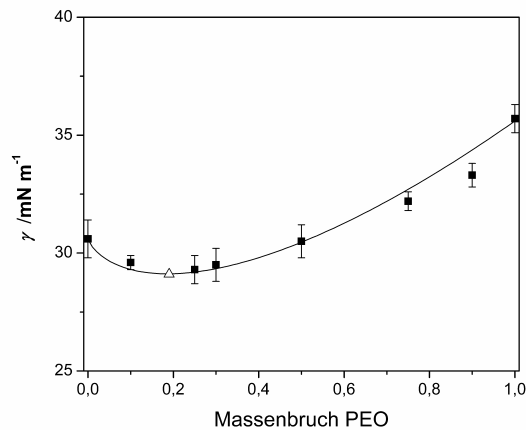


Abbildung 2.7: Oberflächenspannung γ der PEO/PMA Blends bei 120 °C als Funktion der Zusammensetzung: Experimentelle Daten (■) und nach Gleichung (2.23) berechnete Werte (durchgezogene Linie). Das offene Dreieck (Δ) markiert das berechnete Minimum (s. Text).

Tabelle 2.4: Oberflächenspannung γ bei $T = 120$ °C, Standardabweichung σ und Temperaturkoeffizient $d\gamma/dT$ für PEO/PMA Blends mit verschiedenen PEO-Massenbrüchen w_2 .

w_2	0	0,1	0,25	0,35	0,5	0,75	0,9	1,0
γ^a /mN m ⁻¹	30,6	29,6	29,3	29,5	30,5	32,2	33,3	35,7
σ /mN m ⁻¹	$\pm 0,8$	$\pm 0,3$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,6$
$d\gamma/dT^c$ /mN m ⁻¹ K ⁻¹	0,068	– ^{b)}	0,067	– ^{b)}	0,069	0,085	0,098	0,098

^{a)} Mittelwert aus mindestens fünf unabhängigen Messungen. ^{b)} nicht bestimmt. ^{c)} Gültig im Temperaturbereich von 60 bis 160 °C.

Sanchez⁹⁹ konnte zeigen, dass für eine Vielzahl unpolarer und polarer organischer Flüssigkeiten Oberflächenspannung γ , Kompressibilität κ und Dichte ρ eine temperaturunabhängige Invariante bilden

$$\gamma \left(\frac{\kappa}{\rho} \right)^{1/2} = A_0 \quad (2.9)$$

mit $A_0 = (2,78 \pm 0,13) \times 10^{-8} \text{ (J m}^2 \text{ kg}^{-1})^{1/2}$. Obwohl Gleichung (2.9) für niedermolekulare Substanzen hergeleitet wurde, gilt sie auch in guter Näherung für statistische Copolymere aus Ethylen und Vinylalkohol¹⁰⁰ bzw. Styrol und Acrylnitril.¹⁰¹ Die für PEO/PMA Blends berechneten Werte der Größe $\gamma(\kappa/\rho)^{1/2}$ sind in Abbildung 2.8 als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. In guter Näherung bleibt $\gamma(\kappa/\rho)^{1/2}$ konstant solange PMA im Blend im Überschuss vorliegt, allerdings ergibt sich $A_0 \approx 2,2 \times 10^{-8} \text{ (J m}^2 \text{ kg}^{-1})^{1/2}$. Mit steigendem PEO-Gehalt ist $\gamma(\kappa/\rho)^{1/2}$ nicht länger konstant, sondern ändert sich mit der Zusammensetzung und erreicht schließlich den von Sanchez gefundenen Wert für A_0 .

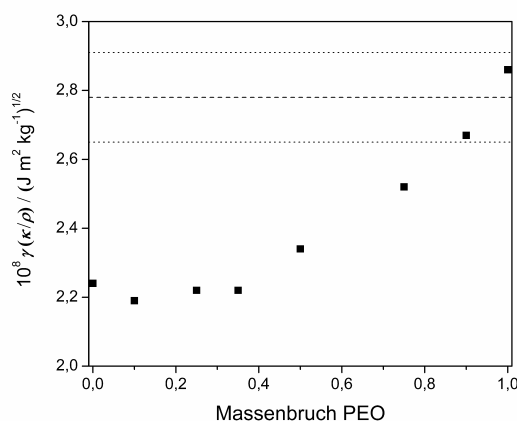


Abbildung 2.8: Größe $\gamma(\kappa/\rho)^{1/2}$ als Funktion des PEO Massenbruchs in PEO/PMA Blends. Alle Daten beziehen sich auf 120 °C. Die gepunkteten Linien geben den von Sanchez⁹⁹ gefundenen Intervall für A_0 wieder.

Gemäß dem von van der Waals eingeführtem Theorem der korrespondierenden Zustände sollte es möglich sein, eine allgemeine Zustandsgleichung zu formulieren, die lediglich reduzierte Zustandsvariablen und keine stoffabhängigen Konstanten mehr enthielte, mithin also für alle Stoffe gälte. Jede andere physikalische Größe, die sich aus der entsprechenden Zustandssumme ableiten lässt, lässt sich demnach ebenso in reduzierten Variablen ausdrücken.

Buff and Lovett¹⁰² beobachteten, dass die reduzierte Oberflächenspannung $\tilde{\gamma}$ niedermolekularer Stoffe tatsächlich einer allgemeinen Beziehung der Form

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\gamma^*} = \frac{\gamma}{p_k^{2/3} (k_B T_k)^{1/3}} \quad (2.10)$$

folgt, wobei γ^* die reduzierende Oberflächenspannung, p_k und T_k der kritische Druck bzw. die kritische Temperatur, und k_B die Boltzmann-Konstante sind. Die Gleichung (2.10) wurde von Roe¹⁰³ auf Polymere erweitert. Da für Polymere keine kritischen Größen existieren, wird γ^* über die charakteristischen Parameter definiert:

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\gamma^*} = \frac{\gamma}{p^{*2/3} (ck_B T^*)^{1/3}} \quad (2.11)$$

wobei die gesternten Größen die reduzierenden Zustandsgrößen und $3c$ die Anzahl der externen Freiheitsgrade sind. Mit Hilfe der FOV-Theorie erhielten Patterson und Rastogi¹⁰⁴

$$\gamma = \tilde{\gamma} \gamma^* = \frac{p^{*2/3} (ck_B T^*)^{1/3}}{\tilde{v}^{5/3}} \left[m - \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}^{1/3}} \right) \ln \left(\frac{\tilde{v}^{1/3} - 0,5}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right) \right] \quad (2.12)$$

wobei \tilde{v} das reduzierte Volumen ist. Die Konstante m bezieht sich auf den mittleren Verlust an Nachbarmolekülen an der Oberfläche im Vergleich zum "Bulk". In Gl. (2.12) ist $m = 0,29$ und $c = 1$. Basierend auf etwas anderen Annahmen über das freie Volumen in der Grenzfläche fanden Dee und Sauer¹⁰⁵ eine analoge Beziehung, die im Wesentlichen nur im Argument des Logarithmus differiert:

$$\gamma = \tilde{\gamma} \gamma^* = \frac{p^{*2/3} (ck_B T^*)^{1/3}}{\tilde{V}^{5/3}} \left[m - \left(1 - \frac{1}{\tilde{V}^{1/3}} \right) \ln \left(\frac{2\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \right) \right] \quad (2.13)$$

wobei hier $c = 0,11$ und $m = 0,52$ sind ($c = 0,11$ resultiert aus der Annahme, dass die Größe eines Segmentes gleich der Größe eines Monomers ist). Abbildung 2.9 zeigt die experimentellen Werte der Oberflächenspannung im Vergleich zu den nach Gleichungen (2.12) und (2.13) berechneten Werten. Ausgenommen der Oberflächenspannung von PEO überschätzt Gleichung (2.12) die experimentell gefundene Oberflächenspannung drastisch. Gleichung (2.13) liefert generell niedrigere Werte für γ . Für PEO-reiche Blends stimmen diese zwar besser mit den experimentellen Werten überein (Fehler ca. 7%), für alle übrigen Proben versagt die Theorie aber ebenso. Beide Theorien wurden von Demarquette et al.¹⁰⁶ an Polystyrol, Polypropylen und Polyethylen getestet, mit dem Ergebnis, dass die Temperatur- und Molmassenabhängigkeit von γ zwar qualitativ korrekt reproduziert, mit den gegebenen Werten der Parameter c und m allerdings keine quantitative Übereinstimmung erhalten werden konnte. Die Ursache

dafür scheint in einer unzureichenden Formulierung des entropischen Beitrags zur Oberflächenspannung, d.h. dem zweiten Term in eckigen Klammern in Gleichungen (2.12) bzw. (2.13), zu liegen.¹⁰⁶ Warum die Theorie ausgerechnet für PMA eine derart große Abweichung vom experimentellen Wert liefert, bleibt unklar. Wahrscheinlich ist aber auch die Übereinstimmung bei PEO eher zufälliger Natur. Damit lässt sich letztlich nur der Schluss ziehen, dass diese Zustandsgleichungstheorie nicht geeignet ist, Oberflächenspannungen zu beschreiben. Weiterhin fällt in Abbildung 2.9 auf, dass beide Theorien nicht die korrekte Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung für γ wiedergeben. Das liegt daran, dass die Oberflächenspannung maßgeblich durch die Zusammensetzung sowie den Dichteverlauf in der Luft-Schmelze-Grenzfläche bestimmt wird. Dies aber kann durch eine Zustandsgleichung, die ja der Beschreibung der Eigenschaften des Bulk dient, nicht erfasst werden. Dazu bedarf es der Kombination einer Zustandsgleichung mit anderen, geeigneteren Modellen, so z.B. der Dichtegradiententheorie von Cahn und Hilliard.¹⁰⁷

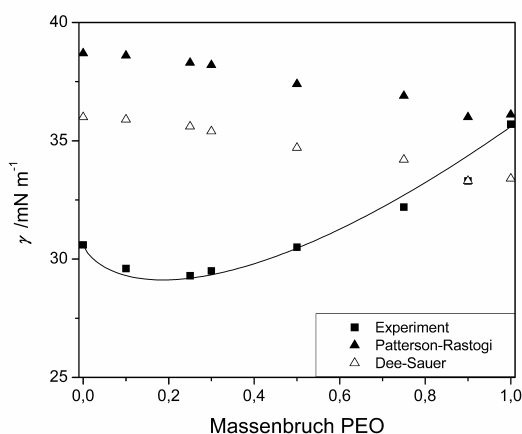


Abbildung 2.9: Oberflächenspannung γ der PEO/PMA Blends bei 120 °C als Funktion der Zusammensetzung: Experimentelle Daten (■) und aus pVT -Daten berechnete Oberflächenspannung nach Patterson–Rastogi¹⁰⁴ (▲) und Dee–Sauer¹⁰⁵ (△). Die durchgezogene Linie ist nach Gleichung (2.23) berechnet worden.

Wie aus der eingangs diskutierten Literatur hervorgeht, sind für die Existenz von Extremwerten in der zusammensetzungsabhängigen Oberflächenspannung wahrscheinlich im Wesentlichen spezifische Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der Mischung verantwortlich. Da die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Inneren einer Flüssigkeit effektiver als an deren Oberfläche erfolgen kann,^{75,108–110} erscheint es plausibel eine schwache

Selbstassoziation des PEO in der Schmelze durch Wasserstoffbrückenbindung anzunehmen. Das entsprechende Besetzungsgleichgewicht kann dann wie folgt formuliert werden

$$s_1 + s_2^S \rightleftharpoons s_1^S + \lambda s_2 \quad (2.14)$$

wobei sich s_i auf die Segmente der Komponente i im Bulk und s_i^S auf die Segmente der Komponente i in der Oberfläche bezieht. Die Selbstassoziation des PEO wird durch den "Stöchiometrikoeffizienten" λ eingeführt, der kleiner aber nahe 1 sein soll. Das heißt, es stehen für eine Adsorption an der Oberfläche weniger PEO-Segmente zur Verfügung, als tatsächlich in der Mischung vorhanden sind. Für die Adsorptionsgeschwindigkeit v_{ad} und die Desorptionsgeschwindigkeit v_{des} ergibt sich

$$v_{\text{ad}} = k_{\text{ad}}[s_1][s_2^S] \quad v_{\text{des}} = k_{\text{des}}[s_1^S][s_2]^\lambda \quad (2.15)$$

wobei k_{ad} bzw. k_{des} die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten sind. Da im vorliegenden Blend Molenbruch x_i und Massenbruch w_i ungefähr gleich sind, soll im Folgenden der Massenbruch als Konzentrationsvariable verwendet werden. Im Gleichgewicht gilt $v_{\text{ad}} = v_{\text{des}}$ und die Gleichgewichtskonstante k ergibt sich zu

$$k = \frac{k_{\text{ad}}}{k_{\text{des}}} = \frac{w_1^S w_2^\lambda}{w_1 w_2^S} = \frac{w_1^S / w_1}{w_2^S / w_2^\lambda} \quad (2.16)$$

Umstellung von Gleichung (2.16) nach w_1^S ergibt Gl. (2.17)

$$w_1^S = \frac{k w_1}{k w_1 + w_2^\lambda} \quad (2.17)$$

die formal gesehen Ähnlichkeiten mit der Langmuir-Adsorptionsisotherme aufweist. Für eine bevorzugte Adsorption des PMA an der Oberfläche der Schmelze, d.h. $k > 1$, und mit $\lambda < 1$ folgt aus Gleichung (2.16) unmittelbar, dass

$$\frac{w_2^S}{w_2^\lambda} < \frac{w_1^S}{w_1} < 1 \quad (2.18)$$

solange Komponente 1 im gesamten System im Überschuss vorliegt. Aus Ungleichung (2.18) ergibt sich, dass die Oberfläche im Vergleich zum Inneren an beiden Komponenten verarmt ist, allerdings stärker an Komponente 2 als an Komponente 1.

Wie Belton und Evans¹¹¹ zeigten, ist die Oberflächenspannung einer idealen Mischung im Gleichgewicht nur abhängig vom Verhältnis der Oberflächen- und Bulkkonzentration

$$\gamma = \gamma_1 + \frac{k_B T}{a} \ln \frac{x_1^S}{x_1} \quad (2.19)$$

wobei γ_1 die Oberflächenspannung der reinen Komponente 1 und a die Fläche ist, die ein Molekül/Segment an der Oberfläche einnehmen kann. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Annahme zu Grunde liegt, dass beide Komponenten die gleiche Fläche einnehmen, also $a = a_1 = a_2$. Wie Tabelle 2.3 zu entnehmen ist, sind die Segmente von PMA und PEO annähernd gleich groß, weshalb diese Annahme in erster Näherung auf das vorliegende Blendsystem übertragen werden kann. Weiterhin ist in einer idealen Mischung die Mischungsenthalpie $\Delta H^M = 0$. Wie in Kapitel 2.3.3 festgestellt wurde, handelt es sich bei dem PEO/PMA Blend um ein annähernd athermisches System, weshalb auch diese Annahme als erfüllt betrachtet werden kann. Ersetzen der Molenbrüche x_i durch Massenbrüche w_i in Gleichung (2.19) und Einführung der Definition $\gamma^+ \equiv k_B T/a$ zum Zwecke der Vereinfachung ergibt dann

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma^+ \ln \frac{w_1^S}{w_1} \quad (2.20)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.17) in (2.20) erhält man zunächst

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma^+ \ln \left(\frac{k w_1}{w_1 (k w_1 + w_2^\lambda)} \right) \quad (2.21)$$

und nach Auflösung des logarithmischen Terms

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma^+ (\ln k + \ln w_1 - \ln w_1 - \ln (k w_1 + w_2^\lambda)) \quad (2.22)$$

Anschließende Vereinfachung von Gleichung (2.22) ergibt schließlich

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma^+ \ln \left(\frac{k}{k w_1 + w_2^\lambda} \right) \quad (2.23)$$

Diese Funktion hat ein Minimum bei

$$w_2^{\min} = \left(\frac{k}{\lambda} \right)^{\frac{1}{\lambda-1}} \quad (2.24)$$

Anpassung der Gleichung (2.23) an die experimentellen Daten ergibt

$$k = 1,03 \quad \lambda = 0,955 \quad \gamma^+ = 169,2 \text{ mNm}^{-1} \quad (2.25)$$

und damit ein Minimum bei

$$w_2^{\min} = 0,19 \quad \text{und} \quad \gamma^{\min} = 29,1 \text{ mNm}^{-1} \quad (2.26)$$

Die Regressionskurve mit den Parametern aus Gleichung (2.25) ist in Abbildung 2.7 dargestellt, zusammen mit dem zugehörigen Minimum (offenes Dreieck). Die Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Der Wert von γ^+ entspricht bei $T = 120$ °C einer Fläche pro Segment von $a = 3,2$ Å².

2.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die *pVT*-Eigenschaften von mischbaren PEO/PMA Blends über den gesamten Zusammensetzungsbereich gemessen und im Rahmen der Zustandsgleichungstheorie von Flory–Orwoll–Vrij (FOV) diskutiert. Alle thermodynamischen Größen variierten nichtlinear mit der Zusammensetzung. Aus der Zusammensetzungsabhängigkeit des charakteristischen Druckes p^* wurde sowohl der Wechselwirkungsenergieparameter X_{12} als auch der Flory–Huggins Parameter χ ermittelt. Beide Parameter waren negativ und damit ein starkes Indiz für eine vollständige Mischbarkeit von PEO und PMA in der Schmelze. Mit der FOV Theorie konnten die experimentellen Isobaren mit guter Genauigkeit beschrieben werden. Mit steigenden Drücken traten allerdings zunehmend Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Isobaren auf. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass das freie Volumen mit zunehmendem Gehalt an PEO in den Blends zunimmt, wobei diese Zunahme ebenfalls nichtlinear erfolgte.

Die Oberflächenspannung der Blends in der Schmelze zeigte negative Abweichungen von additivem Verhalten, was durch eine Anreicherung der Komponente mit der geringeren Oberflächenenergie – in diesem Falle PMA – an der Oberfläche verursacht wird. Die Anreicherung des PMA wurde indirekt durch das Verhalten des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung bestätigt, da er bei hohen PMA-Gehalten konstant blieb und dem des reinen PMA entsprach. Zusätzlich wurde ein Minimum in der Oberflächenspannung bei einem PEO Massenbruch von ungefähr 0,19 beobachtet. Bei niedrigen PEO Gehalten ist die Oberfläche der Schmelze an PEO verarmt, was durch wasserstoffbrücken-bedingte Selbstassoziation verursacht wird. Eine korrekte Beschreibung des Verhaltens der Oberflächenspannung mit Hilfe der Zustandsgleichungstheorie von Flory, Orwoll und Vrij war leider nicht möglich.

3 Kristallisations- und Schmelzverhalten von Poly(ethylenoxid) in Blends und Blockcopolymeren mit Poly(methylacrylat)

3.1 Einleitung

Poly(ethylenoxid) (PEO) ist in der Schmelze mischbar mit einer Reihe verschiedener Polymere¹¹², darunter auch Poly(methylacrylat).^{79,113} Daher kann angenommen werden, dass die entsprechenden Blockcopolymere PEO-*b*-PMA ebenfalls eine ungeordnete (d.h. homogene) Schmelze aufweisen. Solche Blockcopolymere können heutzutage mit Hilfe der ATRP unter Verwendung eines Makroinitiators bequem synthetisiert werden. Damit sind Blends und Blockcopolymere zugänglich, die ein identisches PEO (bis auf ein kleines Initiatorfragment) enthalten. Dies wiederum eröffnet die Möglichkeit das Kristallisations- und Schmelzverhalten des PEO in PEO/PMA Blends und PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren direkt zu vergleichen.

Das chemische Potential einer Wiederholeinheit eines kristallisierbaren Polymers in der Schmelze wird reduziert, wenn eine mischbare Komponente hinzugefügt wird. Dies resultiert in einer Schmelzpunkterniedrigung des kristallisierbaren Polymers.¹¹⁴ Die Schmelzpunkterniedrigung in mischbaren Blends wurde daher vielfach untersucht und diente vor allem der Bestimmung des Flory-Huggins Wechselwirkungsparameters χ gemäß der von Nishi und Wang¹¹⁵ etablierten Methode. In der Vergangenheit untersuchten zahlreiche Autoren die Kristallisation von Blockcopolymeren, bestehend aus einem oder mehreren kristallisierbaren Blöcken, aus der phasenseparierten Schmelze. Es wurden Schmelztemperaturen berichtet, die teils deutlich unter denen der entsprechenden Homopolymere vergleichbarer Molmasse lagen.^{116–122} Die Schmelzpunkterniedrigung resultiert in diesen Fällen allerdings aus der unter geometrischem Zwang stattfindenden Kristallisation. Eine Schmelzpunkterniedrigung wurde jedoch auch bei Blockcopolymeren beobachtet, welche aus einer ungeordneten Schmelze kristallisierten^{123–129} Das warf die Frage auf, ob Unterschiede im Kristallisations- und vor allem im Schmelzverhalten zwischen mischbaren binären Blends und den entsprechenden Blockcopolymeren existieren. Soweit die Literaturrecherche ergab, liegt bisher keine Studie vor, in welcher das Kristallisations- und Schmelzverhalten in Blends und Blockcopolymeren, die beide ein identisches kristallisierbares Polymer gleicher Molmasse enthalten, systematisch als Funktion der Zusammensetzung untersucht wurde. In diesem Kapitel wird daher das Kristallisations- und Schmelzverhalten eines PEO mit zahlenmittlerer Molmasse $M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$ in Blends mit PMA sowie in PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren untersucht und verglichen. Im

Falle der Blockcopolymeren wird die Zusammensetzung über die PMA-Blocklänge gesteuert. An bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen T_c isotherm kristallisierten Proben werden DSC-Messungen und temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung (TR-SAXS) durchgeführt. Aus den SAXS-Messungen wird die Lamellendicke L_c und die Dicke der amorphen Schicht L_a bestimmt. Für die Extrapolation von Gleichgewichtsschmelztemperaturen werden die Methode nach Hoffman–Weeks¹³⁰ und der "Gibbs–Thomson"-Ansatz angewendet. Die Ergebnisse beider Methoden werden anschließend verglichen. Die extrapolierten Gleichgewichtsschmelztemperaturen dienen der Bestimmung der Schmelzpunktniedrigung, welche mit Hilfe thermodynamischer Ansätze diskutiert wird. Aus den gewonnenen Daten wird ein genaues Bild über den Kristallisations- und Schmelzvorgang in beiden Systemen entwickelt.

3.2 Theoretischer Hintergrund

Wegen seiner niedrigen Kristallisations- bzw. Schmelztemperatur, seiner geringen Polydispersität und seiner hohen Kristallinität wurde niedermolekulares PEO in der Vergangenheit ausführlich untersucht, um ein besseres Verständnis der Kristallisation in Polymeren zu erhalten. Es ist bekannt, dass PEO bei normalen Unterkühlungen überwiegend in Form gestreckter Ketten kristallisiert, wenn die Molmasse ausreichend niedrig ist ($M_n \leq 3000 \text{ g mol}^{-1}$).^{131,132} Bei höheren Molmassen treten hingegen Kettenfaltungen auf, deren Anzahl n (n ist ganzzahlig) mit der Molmasse und der Kristallisationstemperatur skaliert.^{133–137} Weiterhin ist es möglich, dass Lamellen mit unterschiedlichen Faltungsgraden in ein und derselben Probe vorliegen, insbesondere bei höheren Molmassen.^{137–139} Obwohl es aus thermodynamischer Sicht vorteilhafter erscheint gestreckte Ketten zu bilden, kommt es aus kinetischen Gründen während der Kristallisation zur Kettenfaltung. Die kettengefalteten Kristallite verdicken während des Aufheizprozesses oder während isothermer Behandlung bei Temperaturen $T > T_c$ schrittweise zu thermodynamisch günstigeren Zuständen, d.h. zu weniger Faltungen oder sogar gestreckten Ketten. Dieser Verdickungsprozess ist durch eine Reihe experimenteller Methoden eingehend untersucht worden, so z.B. mit Hilfe von Lichtmikroskopie,¹⁴⁰ DSC-Messungen,¹⁴¹ sowie temperaturabhängigen SAXS¹⁴² und *in situ*-AFM-Messungen.^{143–145}

PEO kristallisiert in einer $3 \cdot 7/2$ Helix mit einer Ganghöhe von ca. 1,95 nm.⁴⁵ Die theoretische Dicke einer n -fach gefalteten Lamelle kann daher nach Gl. (3.1) abgeschätzt werden

$$L_{c,n} = \frac{1}{n+1} \frac{1,95 \text{ nm}}{7} N_2 \quad (3.1)$$

wobei N_2 der Polymerisationsgrad des PEO ist. Im Folgenden werden die Indices 1 bzw. 2 generell für das nicht-kristallisierbare bzw. für das kristallisierbare Polymer verwendet. Man beachte jedoch, dass Gleichung (3.1) eine Idealisierung darstellt, da in ihr der Umstand, dass für eine Kettenfaltung mehrere Wiederholeinheiten notwendig sind und diese dadurch nicht zu L_c beitragen können, keine Beachtung findet. Dieser Fehler wird natürlich umso größer, je größer n wird. Ebenso gilt Gleichung (3.1) nur für unverzerrte Lamellen. Eine Kettenneigung (engl. *chain tilting*) mit einem Neigungswinkel θ würde zu einer kleineren Lamellendicke und damit zu Werten von n führen, die von ganzzahligen Vielfachen abweichen.

Eine Lamellenverdickung während der Erwärmung im Temperaturbereich zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und der Schmelztemperatur T_m wurde auch an anderen Homopolymeren beobachtet, so z.B. in Polyethylen,¹⁴⁶ aliphatischen Polyamiden,¹⁴⁷ Poly(pivalolacton),¹⁴⁸ Poly((R)-3-hydroxybutyrat)¹⁴⁹ oder Polylactid.¹⁵⁰ Wie eingangs erwähnt, sind Kettenfaltungen in Homopolymeren kinetisch bedingt und damit metastabil. Während des Erwärmens wird die Anzahl der Kettenfaltungen schrittweise über Lamellenverdickung reduziert. Führt man diesen Gedanken weiter, so müssten also bei unendlich kleiner Heizrate letztendlich Kristallite mit gestreckten Ketten entstehen. Für Blockcopolymere, bei denen ein kristallisierbarer Block kovalent an einen nicht-kristallisierbaren Block gebunden ist und beide Blöcke in der Schmelze mischbar sind, ergibt sich ein anderes Bild. Aus thermodynamischer Sicht favorisiert auch hier der kristallisierbare Block gestreckte Ketten um seine freie Energie zu minimieren, während der nicht-kristallisierbare Block nach einem Maximum an Konformationsentropie strebt, d.h. nach der *Random Coil* Konformation. Da beide Blöcke miteinander verbunden sind und somit beide Blöcke an der Verbindungsstelle dieselbe Fläche einnehmen müssen, würden gestreckte kristalline Ketten die nicht-kristallisierbaren Ketten ebenfalls in einen gestreckten Zustand zwingen, um eine Dichteanomalie zu vermeiden. Dies ginge mit einem großen Entropieverlust des nicht-kristallisierbaren Blockes einher. Im Gegenzug würde die *Random Coil* Konformation der nicht-kristallisierbaren Ketten einen hohen Faltungsgrad der kristallinen Ketten bedingen, was wiederum eine Erhöhung der freien Energie des Kristallits durch den positiven Beitrag der Kettenfaltungen hervorriefe. Diese ungünstige Situation wird dadurch vermieden, dass die kristallisierbaren Ketten zu einem gewissen Grad falten (die so genannte "Gleichgewichtsfaltung") und damit mehr Grenzfläche zwischen beiden Blöcken zur Verfügung steht. Dass heißt, die Kristallisation aus der homogenen Schmelze solcher Blockcopolymere wird durch eine Balance der beiden entgegengesetzten Tendenzen gesteuert. Dies resultiert in einer Gleichgewichtsmorphologie, in der die nicht-kristallisierbaren Ketten teilweise gestreckt und die kristallisierbaren Ketten n -fach gefaltet sind. Für den Fall der

Kristallisation von Blockcopolymeren aus einer heterogenen Schmelze wurde von DiMarzio et al.¹⁵¹ unter Zuhilfenahme der gaußschen Kettenstatistik eine Theorie entwickelt, die die Vorhersage dieser Gleichgewichtsmorphologie erlaubt. Die theoretischen Betrachtungen liefern, dass die Lamellendicke L_c und die Dicke der amorphen Schicht zwischen zwei Lamellen L_a mit der Länge der beiden Blöcke skaliert

$$L_c \propto N_2 N_1^{-1/3} \quad (3.2)$$

$$L_a \propto N_1^{2/3} \quad (3.3)$$

wobei N_1 und N_2 die Polymerisationsgrade des nicht-kristallisierbaren und des kristallisierbaren Blockes sind. Unter Verwendung der Molekularfeldnäherung entwickelten Whitmore und Noolandi¹⁵² eine ähnliche Theorie. Die berechneten Skalierungsgesetze sind analog, differieren allerdings leicht im jeweiligen Exponenten: $-5/12$ in Gleichung (3.2) und $7/12$ in Gleichung (3.3). Beide Theorien sagen vorher, dass der Faltungsgrad n proportional zur Kettenlänge des nicht-kristallisierbaren Blockes ist. Bei Untersuchungen an Poly(ethylenoxid)-*b*-Poly(*tert*-butylmethacrylat) Blockcopolymeren, kristallisiert aus der heterogenen Schmelze, wurde eine moderate Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den Skalierungsgesetzen gefunden.¹¹⁷ Lee and Register¹²⁷ hingegen untersuchten die Kristallisation von Blockcopolymeren aus hydriertem Poly(norbornen) und hydriertem Poly(5-ethyliden-2-norbornen) aus einer homogenen Schmelze. Die Ergebnisse stimmten gut mit der DiMarzio Theorie überein. Dies zeigt, dass beide Theorien sowohl für die Kristallisation aus der heterogenen als auch aus der homogenen Schmelze anwendbar sind.

Da die Kristallisation von Polymeren normalerweise nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, sondern bei mehr oder weniger starker Unterkühlung der Schmelze, sind Gleichgewichtsschmelztemperaturen experimentell nicht zugänglich. Diese können nur über Extrapolationsmethoden erhalten werden. In zahlreichen Artikeln wurde berichtet, dass die experimentell bestimmte Schmelztemperatur T_m von Polymeren eine Funktion der jeweiligen Kristallisationstemperatur T_c ist. Basierend auf der Sekundärnukleationstheorie entwickelten Hoffman und Weeks¹³⁰ die Beziehung

$$T_m = \beta T_c + (1 - \beta) T_m^0 \quad (3.4)$$

wobei β den Faktor bezeichnet, um den die bei T_m schmelzende Lamelle dicker ist als die bei T_c isotherm kristallisierte Lamelle. Wenn β konstant, d.h. unabhängig von T_c ist, ist Gleichung (3.4) linear und Extrapolation einer Auftragung von T_m über T_c zur Gleichgewichtslinie $T_m = T_c$ liefert T_m^0 . Bedingt durch ihre experimentelle Einfachheit fand diese Methode in der

Vergangenheit breite Verwendung. Allerdings wurden auch nichtlineare Zusammenhänge beobachtet, die eine zweifelsfreie Extrapolation erschweren oder gar verhindern.^{153–155} Es wurden auch Versuche unternommen die Theorie anzupassen, allerdings auf Kosten ihrer Einfachheit.^{153,156} In jüngerer Vergangenheit wurde von Strobl und Mitarbeitern auf der Grundlage experimenteller Befunde sogar die allgemeine Gültigkeit dieser Methode angezweifelt.^{157–162}

Ein weiterer, experimentell vielfach nachgewiesener Zusammenhang ist, dass die Schmelztemperatur eine Funktion der Lamellendicke ist, d.h.

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{B}{L_c} \right) \quad (3.5)$$

mit $B \equiv 2\gamma_{cl}v_c/\Delta H_m^0$, wobei γ_{cl} die freie Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Schmelze, v_c das molare Volumen einer kristallisierbaren Wiederholeinheit und ΔH_m^0 die molare Schmelzenthalpie eines 100 % kristallinen Polymers sind. Gleichung (3.5) beschreibt also die Erniedrigung von T_m^0 bedingt durch den positiven Beitrag der Oberflächen in Kristallen endlicher Größe. Natürlich würde auch ΔH_m^0 durch die Anwesenheit von Kettenenden/-faltungen reduziert werden,¹⁶³ aber dieser Beitrag ist relativ gering und wird daher vernachlässigt. Bei genauer Betrachtung von Gl. (3.5) offenbart sich, dass sie eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur liefert, nämlich durch Extrapolation einer Auftragung von T_m (z.B. gemessen mittels DSC) über dem Kehrwert der zugehörigen Lamellendicke L_c (z.B. bestimmt durch SAXS) gegen Null, d.h. gegen eine unendliche Lamellendicke. Allerdings ist der experimentelle Aufwand wesentlich höher als bei der Hoffman–Weeks Methode. Hinzu kommt, dass die extrapolierten Werte von T_m^0 stark von experimentellen Bedingungen beeinflusst werden können, z.B. von der Heizrate und der Lamellendickenverteilung.¹⁶⁴ Gleichung (3.5) wird in der Polymerliteratur überwiegend als "Gibbs–Thomson" Gleichung bezeichnet.^{**} Es sind ebenso zahlreiche Modifikationen der Gibbs–Thomson Gleichung publiziert worden, welche sich aber nicht etablieren konnten.^{166–171}

** Wann der Begriff Gibbs–Thomson Gleichung in der Polymerliteratur zum ersten Mal auftauchte, lässt sich nicht mehr rekonstruieren. Es treten zudem in der frühen Literatur auch andere Variationen auf, so z.B. Thomson–Gibbs Gleichung oder Thomson-Gleichung. Weder J.W. Gibbs noch W. Thomson oder J.J. Thomson haben sich mit der Schmelzpunkterniedrigung durch die Kristallgröße beschäftigt. Lediglich einige Gleichungen erscheinen analog, so z.B. die bekannte Relation des Dampfdruckes eines Tropfens zu seiner Größe von W. Thomson. Der erste, der eine zu Gl. (3.5) analoge Gleichung publizierte, scheint im Jahre 1920 G. Tammann in einer Arbeit über die "Zerteilungsarbeit" von Kristallen gewesen zu sein.¹⁶⁵

Im Gleichgewicht zwischen einem Kristall und seiner Schmelze müssen die chemischen Potentiale beider Phasen gleich sein, d.h. $\mu_2^c = \mu_2^m$. Diese Gleichheit ist bei T_m^0 gewährleistet. Wird nun eine mischbare Substanz zugegeben, sinkt das chemische Potential der Schmelze, während das des Kristalls davon unbeeinflusst bleibt, vorausgesetzt es findet kein Einschluss der Moleküle im Kristall statt. Dadurch wird die Gleichheitsbedingung schon bei einer niedrigeren Temperatur $T_{m,b}^0$, der Gleichgewichtsschmelztemperatur des Polymers in der Mischung, erfüllt. Für den speziellen Fall der Mischung eines Polymers mit einer niedermolekularen Substanz wurde das ausführlich von Flory behandelt.¹¹⁴ Aus der Generalisierung auf binäre Polymermischungen ergibt sich für die resultierende Schmelzpunktniedrigung¹¹⁵

$$\frac{1}{T_{m,b}^0} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_m^0} \frac{v_2}{v_1} (A + \chi\phi_1^2) \quad (3.6)$$

wobei ϕ_1 der Volumenbruch der nicht-kristallisierbaren Komponente, v_i das molare Volumen von Komponente i und χ der Flory–Huggins Wechselwirkungsparameter ist. Die Größe A ist definiert als $A \equiv (\ln \phi_2) / N_2 + \phi_1 (N_2^{-1} - N_1^{-1})$, wird aber üblicherweise vernachlässigt, wenn die Polymerisationsgrade hoch sind. Gleichung (3.6) kann jedoch nicht auf Blockcopolymeren angewendet werden.

3.3 Experimenteller Teil

3.3.1 Materialien und Synthese

Die Homopolymere PEO und PMA sind die selben, die schon bei den in Kapitel 2 diskutierten Untersuchungen verwendet wurden. PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren mit variabler Länge des PMA-Blockes und konstanter PEO-Blocklänge wurden von *Dr. Kyeremateng* mittels ATRP unter Verwendung des PEO als Macroinitiator synthetisiert. Der Macroinitiator (PEO-Br) wurde zunächst durch Veresterung der freien Hydroxylgruppe des PEO mit 2-Brom-2-methylpropionylbromid wie folgt hergestellt: 15 g PEO (3 mmol) wurden zusammen mit 0,9 ml (6 mmol) destilliertem Triethylamin in 100 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde der Kolben in ein Eisbad getaucht und langsam 0,75 ml (6 mmol) des Säurebromids zugetropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt in THF gelöst. Das ausgefallene Triethylaminhydrobromid wurde abfiltriert, die Lösung über eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule geleitet und das PEO-Br anschließend in kaltem Petrolether ausgefällt. Nach

mehrmaligem Waschen mit Petrolether wurde das PEO-Br für zwei Tage im Vakuum getrocknet. Die Synthese der Blockcopolymeren erfolgte analog der Synthese des PMA (vgl. dazu Kapitel 2.2.1) in Anisol bei 85 °C, mit der Ausnahme dass das PEO-Br anstatt des Methyl-2-brompropionates als Initiator diente. Die Länge des PMA-Blockes wurde durch das Konzentrationsverhältnis von Macroinitiator zu Methylacrylat gesteuert. Nach Abschluss der Polymerisation wurde die Lösung über eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule geleitet, um den Kupferkomplex zu entfernen. Das Diblockcopolymer wurde in kaltem Diethylether ausgefällt, mit einem Gemisch aus Diethylether und Aceton (10 Vol.-% Aceton) mehrfach gewaschen, um eventuell vorhandenes PMA Homopolymer zu entfernen, und anschließend im Vakuum für 3 Tage getrocknet. Die Zusammensetzung der Diblockcopolymeren wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie überprüft. Die entsprechenden Spektren zeigten weiterhin, dass kein unreaktiver Makroinitiator mehr vorlag. Charakteristische Daten der Blockcopolymeren sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Im Folgenden werden Blends als PEO/PMA_x und Blockcopolymeren als PEO-*b*-PMA_x bezeichnet, wobei x für den Volumenbruch an PMA steht.

PEO/PMA Blends mit PMA-Anteilen von 10 bis 50 Gew.-% wurden durch Lösen entsprechender Mengen der Komponenten in Dichlormethan hergestellt. Das Lösungsmittel wurde anschließend verdampft und die Blends für 24 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Sowohl Blends als auch Blockcopolymeren wurden bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen ($T_c = 25\text{--}45$ °C) isotherm kristallisiert. Zu diesem Zweck wurden die Proben zunächst auf 80 °C erhitzt und 15 min bei dieser Temperatur gehalten, um Reste des Lösungsmittels auszutreiben und die Homogenisierung der Schmelze zu begünstigen. Anschließend wurden die Proben auf die entsprechende T_c abgeschreckt und isotherm für 24 h kristallisiert. Die Kristallisation erfolgte auf Heizplatten mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,1$ K.

Tabelle 3.1: Zahlenmittlere Molmasse M_n und Polydispersitätsindex M_w/M_n der PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren, sowie Polymerisationsgrad N_1 und Volumenbruch ϕ_1 des PMA-Blockes

Polymer	M_n ^{a)}	M_w/M_n ^{b)}	N_1	ϕ_1
	g mol ⁻¹			
PEO- <i>b</i> -PMA _{7,7}	5690	1,03	6	0,077
PEO- <i>b</i> -PMA _{14,3}	6210	1,05	12	0,143
PEO- <i>b</i> -PMA _{32,7}	8190	1,08	35	0,327
PEO- <i>b</i> -PMA _{37,9}	8970	1,08	44	0,379
PEO- <i>b</i> -PMA _{53,8}	12410	1,15	84	0,538
PEO- <i>b</i> -PMA _{73,9}	22740	1,22	204	0,739

^{a)} Berechnet aus ¹H-NMR-Spektren. ^{b)} Bestimmt mittels GPC mit THF/Dimethylacetamid (90 Vol.-% THF) als Eluenten und PMMA Standards

3.3.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC-Messungen wurden unter kontinuierlichem Stickstoffstrom in einem Mettler Toledo DSC 823e durchgeführt. Die Probenmenge betrug ungefähr 10 mg. Isotherm kristallisierte Proben wurden mit einer Heizrate von 0,5 K min⁻¹ von der jeweiligen T_c auf 80 °C erhitzt. Vor der Auswertung der DSC-Kurven wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Das Maximum der endothermen Schmelzkurve lieferte die Schmelztemperatur T_m und Integration die spezifische Schmelzenthalpie $\Delta\tilde{H}_m$. Die Schmelztemperaturen wurden anschließend als Funktion der Kristallisationstemperatur aufgetragen. Die Gleichgewichtsschmelztemperaturen T_m^0 bzw. $T_{m,b}^0$ wurden durch Extrapolation der Daten zur Gleichgewichtslinie $T_m = T_c$ gemäß der Methode von Hoffman und Weeks¹³⁰ ermittelt.

3.3.3 Temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung (TR-SAXS)

Um Kenntnisse über die Morphologie der isotherm kristallisierten Proben zu erhalten und mögliche Morphologieänderungen während des Aufheizens zu verfolgen, wurde an Blends und Blockcopolymeren temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung (*temperature-resolved small angle X-ray scattering*, TR-SAXS) durchgeführt. Als Röntgenstrahlung diente Kupfer K_α -Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm) aus einer Drehanode "Rotaflex RU-H3R" der Fa. Rigaku Inc.

Isotherm kristallisierte Proben wurden nach Abschluss der Kristallisation schnellstmöglich in einen in der Kleinwinkelstreuapparatur angebrachten, temperierbaren Probenhalter (Linkam HFSX 350) transferiert und wieder auf die entsprechende T_c erwärmt. Nach Evakuierung der Apparatur wurde die Streuintensität isotherm im Temperaturbereich von T_c bis T_m in Schritten von 1 K gemessen. In Abhängigkeit vom PMA-Gehalt der Proben betrug die Messzeit für ein auswertbares Streubild zwischen 120 und 300 s. Nach Abschluss einer Messung wurde die Temperatur der Probe mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} um 1 K erhöht und eine neue Messung gestartet. Der Zyklus wurde so lange wiederholt, bis die Probe komplett geschmolzen war, was durch die Abwesenheit jeglicher Reflexe in den Streukurven bestätigt wurde. Bedingt durch das schrittweise Erwärmen der Proben im (variablen) Intervall $[T_c, T_m]$ und die schwankende Messzeit, betrug die durchschnittliche Heizrate demnach zwischen 0,1 und $0,4 \text{ K min}^{-1}$. Die Streukurven wurden anschließend um den zuvor gemessenen Hintergrund korrigiert. Mittels Cosinus-Fourier-Transformation wurde dann aus den Streukurven die Korrelationsfunktion $K(z)$ berechnet. Aus ihr wurde gemäß der Standardprozedur sowohl die Langperiode d der Lamellenstapel als auch die Kristallitdicke L_c bestimmt.⁶³ Der Fehler bei der Bestimmung von L_c betrug dabei ungefähr $\pm 6 \text{ \AA}$. L_c wurde sowohl direkt nach Abschluss der isothermen Kristallisation als auch aus der letzten auswertbaren Streukurve kurz vor dem Schmelzen der Probe bestimmt. Der letzte Wert von L_c wurde mit der aus DSC-Messungen erhaltenen Schmelztemperatur korreliert. Diese Prozedur unterscheidet sich von der von Strobl angewendeten, bei welcher T_m und L_c simultan in der SAXS-Apparatur bestimmt werden.^{157–162} Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der dadurch verursachte Fehler nicht größer als der Messfehler ist, da bei Temperaturen nahe T_m die Kristallisation extrem langsam verläuft und dadurch während der Messzeit keine signifikanten Änderungen der Lamellendicke zu erwarten sind.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 DSC-Messungen

Die DSC-Kurven von PEO/PMA Blends, gemessen mit einer Heizrate von $0,5 \text{ K min}^{-1}$, zeigen nur einen einzigen Schmelzpeak, welcher mit steigendem PMA-Gehalt zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird (Abbildung 3.1a). Bei Verwendung einer größeren Heizrate von 5 K min^{-1} wird hingegen ein bimodaler Schmelzpeak beobachtet. Die Ursache hierfür ist das Vorliegen von Kristalliten mit unterschiedlichen Faltungsgraden. Durch ein zu schnelles Aufheizen wird ein komplettes Entfalten der PEO-Ketten von einem mehrfach gefalteten Anfangszustand hin zu einem thermodynamisch stabileren, weniger gefalteten Endzustand teilweise verhindert. (Der Entfaltungsvorgang wird im Zuge der SAXS-Messungen in Kapitel 3.4.2 detaillierter diskutiert.) Dies hat zur Folge, dass mehrere Schmelzpeaks auftreten. Durch langsames Aufheizen mit $0,5 \text{ K min}^{-1}$ kann dieser Effekt, wie Abbildung 3.1 zeigt, jedoch wirksam reduziert werden. Die verbleibenden kleinen Schultern an den Schmelzkurven zeigen an, dass der Großteil der Kristallite in der weniger gefalteten Form vorliegt. Die DSC-Kurven der Blockcopolymeren zeigen ebenfalls einen einzigen Schmelzpeak, der aber mit zunehmendem PMA-Gehalt deutlich stärker zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird, als das bei den Blends der Fall ist (siehe Abbildung 3.1b). Um diese Tendenz zu verdeutlichen enthält Abbildung 3.1b auch die DSC-Kurve des Blockcopolymeren mit dem längsten PMA-Block, PEO-*b*-PMA_{73,9}. Da diese Probe bei 40 °C nicht kristallisiert werden konnte, wurde sie bei 25 °C für 30 Tage isotherm kristallisiert.

Die gemessenen Schmelztemperaturen T_m und die spezifischen Schmelzenthalpien $\Delta\tilde{H}_m$ der Blends und Blockcopolymeren sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die "Bruttokristallinität" \tilde{X}_{DSC} , d.h. die Kristallinität bezogen auf die gesamte Probe, wurde nach $\tilde{X}_{\text{DSC}} = \Delta\tilde{H}_m / \Delta\tilde{H}_m^0$ berechnet, wobei $\Delta\tilde{H}_m^0 = 197 \text{ J g}^{-1}$ die spezifische Schmelzenthalpie eines zu 100 % kristallinen PEO ist.¹⁷² Die Kristallinität des im Blend/Blockcopolymer enthaltenen PEO, X_{DSC} , ergibt sich demnach aus dem Quotienten von \tilde{X}_{DSC} und dem entsprechenden Massenbruch w_2 des PEO, d.h.

$$X_{\text{DSC}} = \frac{\tilde{X}_{\text{DSC}}}{w_2} = \frac{\Delta\tilde{H}_m}{w_2 \Delta\tilde{H}_m^0} \quad (3.7)$$

Die berechneten Werte für X_{DSC} sind ebenfalls in Tabelle 3.2 aufgeführt.

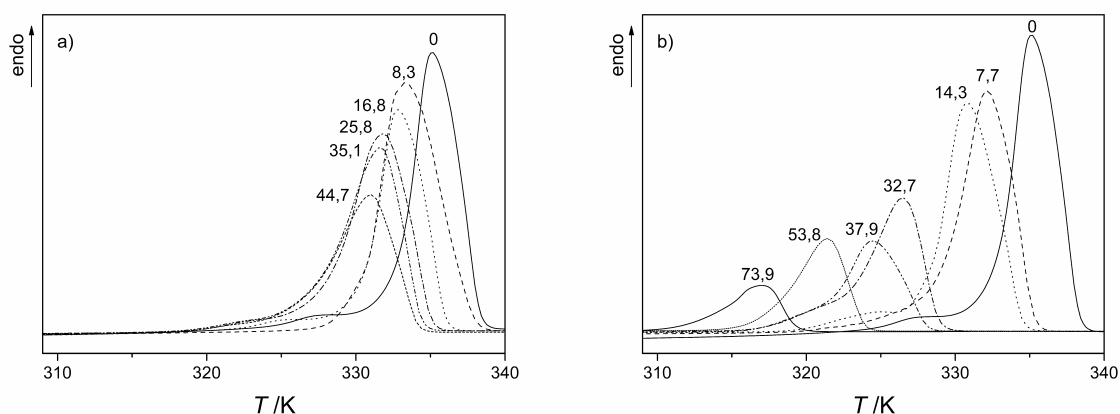


Abbildung 3.1: DSC-Kurven gemessen mit einer Heizrate von $0,5 \text{ K min}^{-1}$ an a) PEO/PMA Blends und b) PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren. Proben wurden isotherm für 24 h bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert, mit Ausnahme von PEO-*b*-PMA_{73,9} welches bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 Tage isotherm kristallisiert wurde. Die Zahlen an den Schmelzkurven geben den PMA-Gehalt in Volumenprozent an.

Tabelle 3.2: Schmelztemperatur T_m , spezifische Schmelzenthalpie $\Delta\tilde{H}_m$, Bruttokristallinität \tilde{X}_{DSC} und PEO-Kristallinität X_{DSC} der Blends und Blockcopolymeren.^{a)}

Blend	T_m	$\Delta\tilde{H}_m$	\tilde{X}_{DSC}	X_{DSC}	Blockcopolymer	T_m	$\Delta\tilde{H}_m$	\tilde{X}_{DSC}	X_{DSC}
	K	J g^{-1}				K	J g^{-1}		
PEO	335,3	169	0,86	0,86	PEO- <i>b</i> -PMA _{7,7}	332,2	134	0,68	0,75
PEO/PMA _{8,3}	333,3	156	0,79	0,88	PEO- <i>b</i> -PMA _{14,3}	331,0	116	0,59	0,71
PEO/PMA _{16,8}	333,0	120	0,61	0,76	PEO- <i>b</i> -PMA _{32,7}	326,4	81	0,41	0,66
PEO/PMA _{25,8}	331,9	112	0,57	0,81	PEO- <i>b</i> -PMA _{37,9}	324,5	73	0,37	0,65
PEO/PMA _{35,1}	331,6	91	0,46	0,77	PEO- <i>b</i> -PMA _{53,8}	321,5	45	0,23	0,56
PEO/PMA _{44,7}	331,2	71	0,36	0,72	PEO- <i>b</i> -PMA _{73,9} ^{b)}	317,3	28	0,14	–

^{a)} Die Werte wurden durch DSC-Messungen mit einer Heizrate von $0,5 \text{ K min}^{-1}$ an isotherm kristallisierten Proben (24 h bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$) bestimmt. ^{b)} Wegen der niedrigen Kristallisationsgeschwindigkeit wurde diese Probe bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 Tage isotherm kristallisiert.

3.4.2 Temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung (TR-SAXS)

Abbildung 3.2a zeigt die Ergebnisse der TR-SAXS Messungen für reines PEO. Nach Abschluss der Kristallisation bei 40 °C wird zunächst ein Peak bei $q^* = 0,39 \text{ nm}^{-1}$, was einer Langperiode d von 16,1 nm entspricht, und die entsprechenden zweiten und dritten Ordnungen beobachtet. Die hohe Kristallinität der Probe ($X_{\text{DSC}} = 0,86$) erlaubt eine eindeutige Unterscheidung zwischen der Lamellendicke L_c und der amorphen Dicke L_a . Für L_c wird ein Wert von 14,7 nm aus der Korrelationsfunktion erhalten. Damit ergibt sich eine amorphe Dicke von $L_a = 1,4 \text{ nm}$. Die SAXS-Kristallinität, $X_{\text{SAXS}} \equiv L_c/d$, beträgt ungefähr 0,91, was gut mit dem aus der DSC-Messung erhaltenen Wert übereinstimmt. Nach Gleichung (3.1) ergibt sich für kristalline, einfach gefaltete PEO-Ketten mit einem Polymerisationsgrad von $N_2 = 114$ eine theoretische Länge von $L_{c,1} = 16 \text{ nm}$. Innerhalb des Fehlers der durch die Auswertung einer nicht-idealen KF entsteht (wie in den meisten Fällen bei semikristallinen Polymeren wurde das Selbstkorrelations-Dreieck nicht perfekt beobachtet⁶³), kann also geschlossen werden, dass während der isothermen Kristallisation bei 40 °C einfach gefaltete PEO Kristallite wachsen. Während des Aufheizens erscheint ein zweiter Peak bei $q^* = 0,21 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 28,6 \text{ nm}$) der die Bildung gestreckter Ketten andeutet. Die Intensität des Peaks wächst rasch und er verschiebt sich leicht zu $q = 0,19 \text{ nm}^{-1}$ kurz vor dem Schmelzen, was einer Langperiode von ca. 33 nm entspricht. Die Auswertung der entsprechenden KF ergab $L_c = 29,8 \text{ nm}$. Da nach Gleichung (3.1) eine vollständig gestreckte PEO-Kette mit $N_2 = 114$ eine Länge von $L_{c,0} = 32 \text{ nm}$ hat, kann dieser Peak Kristalliten zugeordnet werden in denen die PEO-Ketten nahezu vollständig gestreckt sind. Die Kristallinität ändert sich während des Aufheizens nicht signifikant. Die Ergebnisse der TR-SAXS Messungen lassen den Schluss zu, dass während des Aufheizens die bei der isothermen Kristallisation gewachsenen Lamellen aus einfach gefalteten Ketten zu Lamellen verdicken, in denen die Ketten gestreckt sind. Das beobachtete Verhalten des reinen PEO stimmt vollkommen mit den experimentellen Daten überein, die von Tang et al. für ein PEO gleicher Molmasse erhalten wurden.¹⁴² Das Verhalten des PEO in den PEO/PMA Blends ist komplett analog zu dem des reinen PEO. Dies wird in Abbildung 3.2b anhand der TR-SAXS Ergebnisse für einen Blend mit 25,8 Vol.-% PMA (30 Gew.-%), welcher bei 40 °C isotherm kristallisiert wurde, beispielhaft veranschaulicht. Die Streukurven der Blends sind im Anhang A-2 aufgeführt. Wie Tabelle 3.3 zu entnehmen ist, nimmt d leicht mit steigendem PMA-Gehalt zu, während L_c geringfügig abnimmt. Beide Größen wurden aus der Korrelationsfunktion der letzten auswertbaren Streukurve kurz vor dem Schmelzen der Probe gewonnen. Die beobachtete Abhängigkeit der Lamellendicke L_c vom PMA-Gehalt in den Blends

lässt sich durch zwei verschiedene Effekte erklären. Nähme man zunächst an, dass jede PEO-Kette zu 100% kristallisiert, d.h. dass alle EO-Einheiten in den Kristall gepackt und nur die Endgruppen ausgeschlossen werden, so kann die tatsächliche Lamellendicke L_c nur das Resultat einer Neigung der Ketten in Bezug auf die Lamellennormale sein (engl. *chain tilting*). Der Quotient aus L_c und maximaler Lamellendicke $L_{c,0}$ entspräche dann dem Cosinus des Neigungswinkels θ . Ließe man hingegen *chain tilting* außer Acht, so entspräche der Quotient aus L_c und $L_{c,0}$ genau der Anzahl der kristallisierten EO-Einheiten pro PEO-Kette. Die verbleibenden nicht kristallisierten EO-Einheiten würden sich in Form freier Kettenenden an der amorphen Schicht beteiligen. Das heißt, die Tatsache, dass $L_c < L_{c,0}$ ist, kann also entweder durch *chain tilting* oder durch unvollständige Kristallisation der einzelnen Ketten erklärt werden. Natürlich sind beide Situationen Idealisierungen und es ist eher wahrscheinlich, dass das beobachtete Verhalten von L_c durch eine Kombination beider Effekte verursacht wird. Ein direkter Nachweis zugunsten einer Hypothese konnte leider nicht erbracht werden. Eine Möglichkeit dafür böte allerdings niederfrequente Ramanspektroskopie ($< 100 \text{ cm}^{-1}$). Es ist bekannt, dass in diesem Frequenzbereich spezielle Banden, so genannte longitudinale akustische Moden, auftreten können, deren Frequenz umgekehrt proportional zur Länge kristalliner Segmente ist.^{173–175} Diese Banden werden durch Longitudinalschwingungen der gestreckten Kettenbereiche verursacht. Aus den Frequenzen lässt sich mit Hilfe eines geeigneten Kraftfeldes die Dicke der kristallinen Bereiche exakt bestimmen.

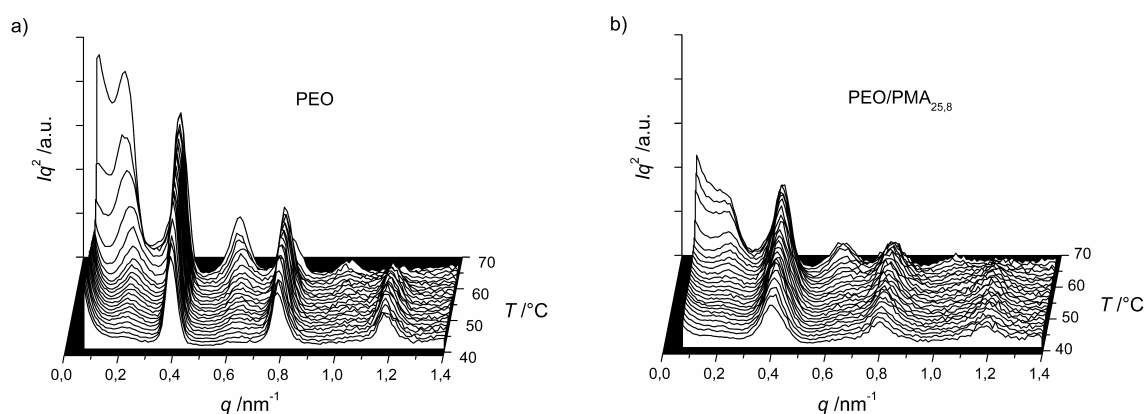


Abbildung 3.2: Entwicklung der Lorentz-korrigierten SAXS-Streukurven während des Aufheizens von 40 °C bis zum Beginn des Schmelzprozesses: a) reines PEO und b) PEO/PMA Blend mit 25,8 Vol.-% PMA. Proben wurden isotherm für 24 h bei 40 °C kristallisiert.

Tabelle 3.3: Langperiode d , Lamellendicke L_c und SAXS-Kristallinität $X_{\text{SAXS}} \equiv L_c/d$ für Blends und Blockcopolymeren^{a)}

Blends	d	L_c	X_{SAXS}	$L_c/L_{c,0}$ ^{b)}	Blockcopolymeren	d	L_c	X_{SAXS}
	nm	nm				nm	nm	
PEO	33,1	29,8	0,90	0,931				
PEO/PMA _{8,3}	34,0	29,8	0,87	0,931	PEO- <i>b</i> -PMA _{7,7}	36,7	26,2	0,71
PEO/PMA _{16,8}	34,3	29,4	0,86	0,919	PEO- <i>b</i> -PMA _{14,3}	36,1	21,3	0,59
PEO/PMA _{25,8}	36,1	27,8	0,77	0,869	PEO- <i>b</i> -PMA _{32,7}	38,3	15,0	0,39
PEO/PMA _{35,1}	37,9	26,2	0,69	0,819	PEO- <i>b</i> -PMA _{37,9}	39,5	12,8	0,32
PEO/PMA _{44,7}	38,3	26,6	0,70	0,831	PEO- <i>b</i> -PMA _{53,8}	44,5	10,0	0,22

^{a)} Die Werte wurden aus SAXS-Kurven bestimmt, welche kurz vor dem Schmelzen der Probe gemessen wurden. Die Proben wurden isotherm für 24 h bei 40 °C kristallisiert.

^{b)} $L_{c,0} = 32$ nm ist die theoretische Länge einer komplett gestreckten PEO-Kette mit einem Polymerisationsgrad von $N_2 = 114$.

Die TR-SAXS Messungen am Blockcopolymer PEO-*b*-PMA_{7,7} (Abbildung 3.3a) ergeben ein vollständig anderes Bild des Schmelzprozesses im Vergleich zu reinem PEO und den PEO/PMA Blends. Nach Abschluss der isothermen Kristallisation bei $T = 40$ °C werden zwei Peaks bei $q^* = 0,366$ nm⁻¹ ($d = 18,7$ nm) und $q = 0,68$ nm⁻¹ beobachtet. Sie entsprechen der ersten und zweiten Ordnung des Reflexes von Lamellen, in denen die PEO-Ketten einfach gefaltet sind. Die Lamellendicke beträgt 13 nm, was nahe am theoretischen Wert einer einfach gefalteten Lamelle (16 nm) liegt. Der interessanteste Punkt ist jedoch, dass während des Aufheizens keine zusätzlichen Peaks erscheinen (wie im Falle des reinen PEO und der PEO/PMA Blends), die der Bildung von gestreckten Ketten zugeordnet werden könnten. Stattdessen verschiebt sich q^* kontinuierlich zu 0,171 nm⁻¹, was einer Langperiode von $d = 36,7$ nm entspricht. Die Analyse der entsprechenden KF ergibt eine endgültige Lamellendicke L_c von 26,2 nm. Dass heißt, die Mehrheit der PEO-Blöcke scheint also kurz vor dem Schmelzen gestreckte Ketten zu bilden. Die im Vergleich zur theoretischen Länge (32 nm) kleinere Lamellendicke könnte durch das Vorliegen einer kleinen Menge einfach gefalteter Ketten (SAXS liefert nur einen Mittelwert der Lamellendickenverteilung) oder durch Imperfektionen der Kristallite verursacht sein, was weiter unten diskutiert werden soll. Die aus den SAXS-Daten berechnete Kristallinität beträgt 0,71 und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem aus der DSC-

Messung erhaltenen Wert von 0,68 (s. Tabelle 3.2). Im Falle des Blockcopolymers PEO-*b*-PMA_{14,3} sind die TR-SAXS Ergebnisse ähnlich (s. Abbildung 3.3b), außer dass der erste Peak bei einem etwas niedrigeren Streuvektor von $q^* = 0,316 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 19,9 \text{ nm}$) auftritt. Dieser Peak verschiebt sich während des Aufheizens kontinuierlich zu $q^* = 0,174 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 36,1 \text{ nm}$) kurz vor dem Schmelzen. Die dritte Ordnung erscheint bei $q = 0,93 \text{ nm}^{-1}$, aber die zweite Ordnung hat eine sehr geringe Intensität. Das lässt darauf schließen, dass Lamellendicke L_c und amorphe Dicke L_a in dieser Probe ungefähr gleich groß sind, da ein Reflex zweiter Ordnung nur verschwinden kann, wenn beide Dicken identisch sind, d.h. wenn die lamellare Struktur symmetrisch ist.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ In solch einem Fall ist die Bestimmung von L_c aus der KF nicht möglich. Eine plausible Abschätzung erhält man allerdings unter der Annahme, dass $\tilde{X}_{\text{DSC}} = X_{\text{SAXS}} = 0,59$. Dies ergibt Werte für L_c von 11,7 nm nach isothermer Kristallisation bzw. 21,3 nm kurz vor dem Schmelzen. Der letzte Wert ist größer als die Dicke einer Lamelle mit einfach gefalteten Ketten, aber wesentlich geringer als die Länge einer gestreckten Kette. Eine mögliche Ursache dafür wird im Anschluss diskutiert.

Nach isothermer Kristallisation bei 40 °C an der Probe PEO-*b*-PMA_{32,7} (Abbildung 3.4a) beobachtet man zunächst einen Peak bei $q^* = 0,275 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 22,8 \text{ nm}$) und die entsprechenden zwei höheren Ordnungen bei 0,55 und 0,82 nm^{-1} . Aus der Analyse der KF folgt, dass die Lamellendicke anfänglich ca. 9 nm beträgt. Gemäß Gleichung (3.1) liegt das im Bereich doppelt gefalteter Ketten ($L_{c,2} = 10,7 \text{ nm}$ für $N_2 = 114$). Während des Aufheizens wird eine kontinuierliche Verschiebung von q^* hin zu 0,164 nm^{-1} ($d = 38,3 \text{ nm}$) beobachtet. Die endgültige Lamellendicke beträgt 15 nm, also etwas weniger als $L_{c,1}$. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass während der langsamen Temperaturerhöhung in PEO-*b*-PMA_{32,7} die vorliegenden Lamellen aus zweifach gefalteten Ketten zu Lamellen mit einfach gefalteten Ketten verdicken. Eine weitere Entfaltung in den gestreckten Zustand geschieht jedoch nicht. Die SAXS Kurven von PEO-*b*-PMA_{37,9}, isotherm kristallisiert bei 40 °C, zeigen ein sehr ähnliches Verhalten (Abbildung 3.4b), allerdings tritt der erste Peak bei $q^* = 0,266 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 23,6 \text{ nm}$) auf. Vor dem Schmelzen beträgt die Langperiode 39,5 nm und die Lamellendicke 12,8 nm, d.h. auch in dieser Probe mit einem etwas längeren PMA-Block sind die PEO-Ketten einfach gefaltet. Im Falle des PEO-*b*-PMA_{53,8} wird der erste Reflex bei $q^* = 0,193 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 32,6 \text{ nm}$) beobachtet (Abbildung 3.5a). Er verschiebt sich während der Erwärmung kontinuierlich zu 0,141 nm^{-1} ($d = 44,5 \text{ nm}$) kurz vor Erreichen der Schmelztemperatur. Die Lamellendicke beträgt dann 10,0 nm, was einem zweifach gefalteten Zustand der PEO-Kette entspricht.

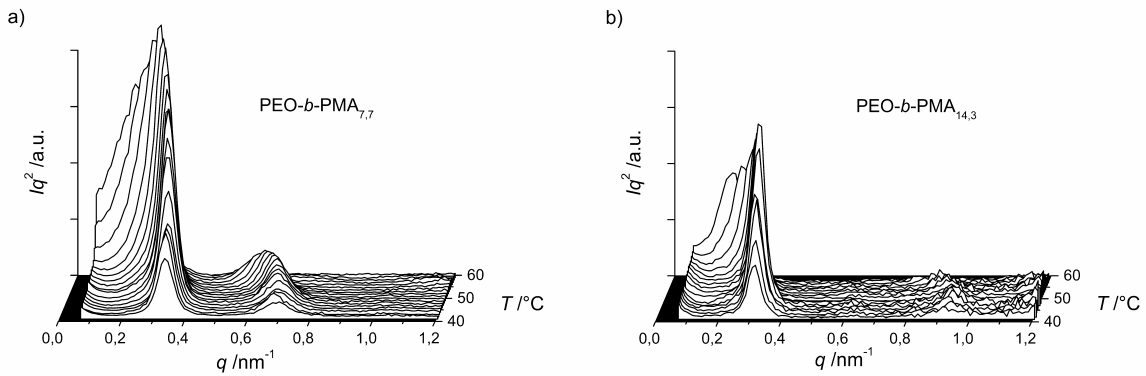


Abbildung 3.3: Entwicklung der Lorentz-korrigierten SAXS-Streukurven während des Aufheizens von 40 °C bis zu T_m : a) PEO-*b*-PMA_{7,7} und b) PEO-*b*-PMA_{14,3}. Proben wurden 24 h bei 40 °C kristallisiert.

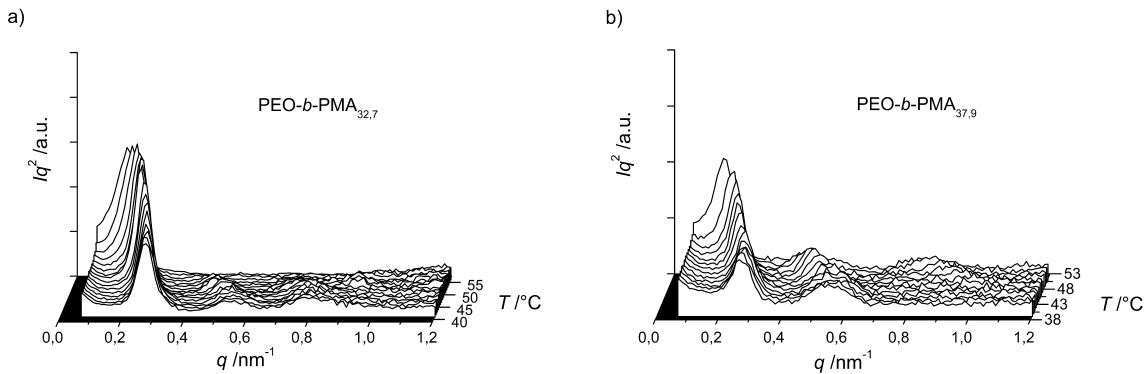


Abbildung 3.4: Entwicklung der Lorentz-korrigierten SAXS-Streukurven während des Aufheizens von 40 °C bis zu T_m : a) PEO-*b*-PMA_{32,7} und b) PEO-*b*-PMA_{37,9}. Proben wurden 24 h bei 40 °C kristallisiert.

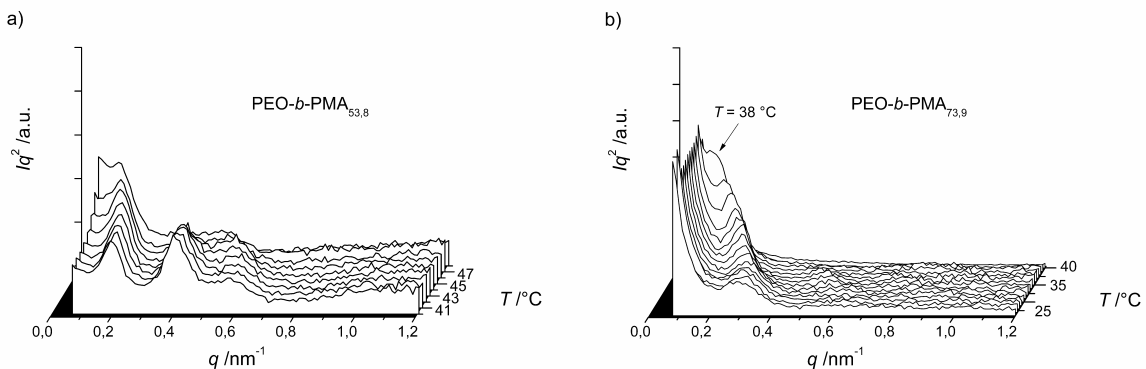


Abbildung 3.5: Entwicklung der Lorentz-korrigierten SAXS-Streukurven während des Aufheizens: a) für PEO-*b*-PMA_{53,8} von $T_c = 40$ °C bis zum Beginn des Schmelzprozesses und b) für PEO-*b*-PMA_{73,9} beginnend bei $T_c = 25$ °C. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Auflösung der Apparatur noch vor Erreichen von T_m erreicht wird.

Zusätzlich wurden TR-SAXS Messungen an dem Blockcopolymer mit dem längsten PMA-Block, PEO-*b*-PMA_{73,9} durchgeführt. Die Probe wurde bei 25 °C für 30 Tage isotherm kristallisiert, da aufgrund der geringen Schmelztemperatur von $T_m = 44,2$ °C bei $T_c = 40$ °C nicht kristallisiert werden konnte. Der erste Peak erscheint bei $q^* = 0,12$ nm⁻¹ ($d = 52,4$ nm), allerdings treten keine höheren Ordnungen auf. Wie Abbildung 3.5b zu entnehmen ist, verschiebt sich q^* ebenfalls während des Aufheizens, überschreitet aber noch vor Erreichen der Schmelztemperatur die Auflösung der SAXS Apparatur. Dadurch konnte L_c leider nicht bestimmt werden. Die Langperiode d sowie die Lamellendicke L_c der Blockcopolymeren sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Es fällt auf, dass d mit zunehmender PMA-Blocklänge beachtlich steigt, während L_c abnimmt.

Bei der Kristallisation in schmelzmischbaren Blends eines kristallisierbaren und eines nicht-kristallisierbaren Polymers wird die resultierende Morphologie maßgeblich vom Verhalten der nicht-kristallisierbaren Komponente beeinflusst. Es können dabei zwei Extremfälle unterschieden werden: (i) während der Kristallisation wird das nicht-kristallisierbare Polymer vollständig in die amorphe Schicht zwischen den Lamellen eingelagert, was dazu führt, dass d mit dem Volumenbruch skaliert, oder (ii) das nicht-kristallisierbare Polymer wird vollständig aus der amorphen Schicht ausgeschlossen, wodurch d nahezu unabhängig vom Volumenbruch ist. Sollte die nicht-kristallisierbare Komponente vollständig ausgeschlossen sein, so wäre zu erwarten, dass die SAXS-Kristallinität X_{SAXS} annähernd konstant bleibt, vorausgesetzt L_c ändert sich nicht signifikant mit der Blendzusammensetzung. Die Lokalisation der nicht-kristallisierbaren Komponente wird hauptsächlich durch zwei konkurrierende Prozesse beeinflusst, nämlich der Kristallwachstumsrate R_c und der Diffusionsrate R_d der nicht-kristallisierbaren Komponente in der Schmelze. Wenn $R_c > R_d$ ist, kann die nicht-kristallisierbare Komponente nicht von der Wachstumsfront wegdiffundieren und wird zwischen den wachsenden Lamellen eingeschlossen. Im Falle von $R_c < R_d$ hat die nicht-kristallisierbare Komponente hingegen genügend Zeit dafür, so dass ein (partieller) Ausschluss erfolgen kann. Es konnte gezeigt werden, dass dieser simple Zusammenhang besteht sofern die Wechselwirkung zwischen beiden Polymeren schwach ist. In diesem Fall wird tatsächlich die Lokalisation des nicht-kristallisierbaren Polymers nur durch seine Mobilität (d.h. im engeren Sinne durch seine Glasübergangstemperatur, im weiteren Sinne aber natürlich auch durch die Schmelzviskosität) gesteuert.¹⁷⁹ Starke Wechselwirkungen zwischen beiden Polymeren können hingegen zu komplexeren Zusammenhängen führen.¹⁷⁹⁻¹⁸¹ Ein (partieller) Ausschluss des nicht-kristallisierbaren Polymeren wurde z.B. in Blends aus PEO und Poly(vinylacetat)^{179,182,183} oder in Blends aus isotaktischem und ataktischem Polystyrol¹⁸⁴ beobachtet. Für eine Reihe an misch-

baren Blends konnte auch ein Einschluss der nicht-kristallisierbaren Komponente zwischen den Lamellen experimentell nachgewiesen werden, so z.B. in PEO/PMMA^{179,185}, Poly(vinylchlorid)/Poly(ϵ -caprolacton) (PCL)¹⁸⁶ oder PCL/Poly(styrol-co-acrylnitril)¹⁸⁷ Blends. Wie zuvor bereits erwähnt wurde, nimmt die Langperiode d in den PEO/PMA Blends nur geringfügig mit steigendem PMA-Gehalt zu (s. Tabelle 3.3), während L_c leicht abnimmt. Die Kristallinitäten \tilde{X}_{DSC} und X_{SAXS} sind für die Blends in Abbildung 3.6a als Funktion des PEO-Massenbruchs aufgetragen. Man erkennt eine drastische Abnahme von \tilde{X}_{DSC} mit sinkendem w_2 , während die Abnahme von X_{SAXS} wesentlich geringer ausfällt. Da SAXS nur periodische Strukturen, also die Lamellenstapel, detektiert, deuten diese Ergebnisse auf einen teilweisen Ausschluss des PMA hin. Ein weiteres Indiz dafür liefert die PEO-Kristallinität X_{DSC} , welche gut mit den X_{SAXS} Werten übereinstimmt (s. Abbildung 3.6a). Aus den Werten von \tilde{X}_{DSC} und X_{SAXS} kann nun der Massenbruch des ausgeschlossenen PMA abgeschätzt werden. Er steigt linear mit dem PMA-Gehalt an. Der partielle Ausschluss des PMA aus der interlamellaren Region wird verursacht durch die niedrige Glasübergangstemperatur ($T_g = 10$ °C), die eine hohe Mobilität der Ketten bei $T_c = 40$ °C bewirkt, und dem schwach negativen χ -Parameter (s. Kapitel 2). In den Blockcopolymeren ist die Situation allerdings gänzlich verschieden, da wegen der kovalenten Bindung zwischen beiden Blöcken eine Diffusion des PMA weg von der Wachstumsfront völlig ausgeschlossen ist. Daher ist zu erwarten, dass das PMA nahezu komplett in der amorphen Phase zwischen den Lamellen eingeschlossen wird. Ein Vergleich von \tilde{X}_{DSC} und X_{SAXS} (s. Abbildung 3.6b) zeigt, dass beide Werte sehr gut übereinstimmen. Dies legt den Schluss nahe, dass die Mehrheit des PMA tatsächlich in den amorphen Regionen zwischen den Lamellen verbleibt. Der Massenbruch an ausgeschlossenem PMA ist im Vergleich zu den Blends vernachlässigbar klein.

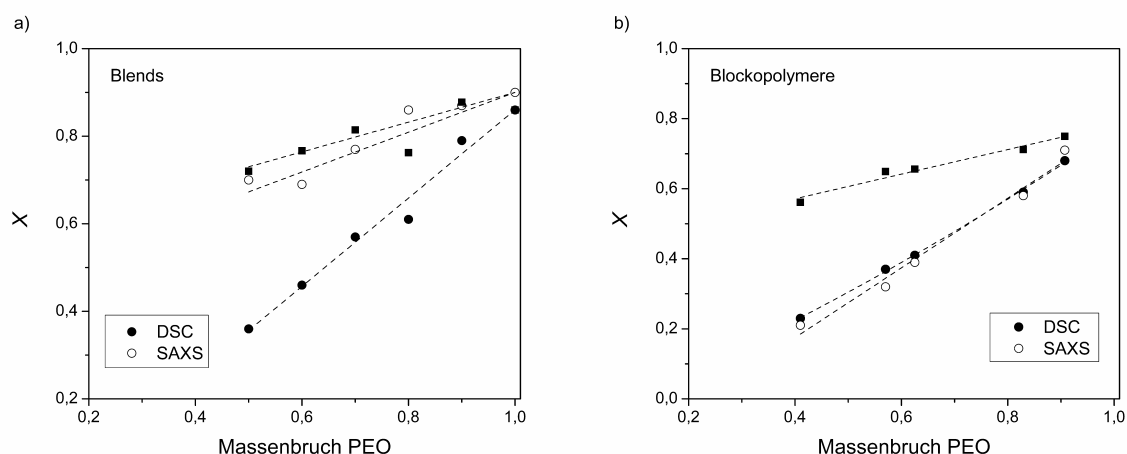


Abbildung 3.6: Kristallinitäten \tilde{X}_{DSC} (●) und X_{SAXS} (○) aufgetragen als Funktion des PMA-Massenbruchs für (a) PEO/PMA Blends und (b) PEO-*b*-PMA Blockcopolymere. Die PEO-Kristallinität X_{DSC} (■), d.h. der Quotient aus \tilde{X}_{DSC} und dem PEO-Massenbruch w_2 , ist zum Vergleich ebenfalls aufgetragen. Die gestrichelten Linien entsprechen simplen linearen Regressionen.

Aus den L_c Werten der Blockcopolymere mit unterschiedlichen PMA-Blocklängen kann geschlossen werden, dass das PEO in PEO-*b*-PMA_{7,7} und PEO-*b*-PMA_{14,3} nahe der Schmelztemperatur vornehmlich in der Form gestreckter Ketten vorliegt, allerdings mit Längen die deutlich kleiner sind als $L_{c,0}$. Wahrscheinlich ist die Ursache für dieses Verhalten *chain tilting*. Eine alternative Erklärung wäre, dass der kovalent gebundene PMA-Block aus sterischen Gründen eine vollständige Streckung der PEO-Ketten verhindert. Eine komplette Streckung würde eine scharfe Grenzfläche zwischen kristallinem PEO und amorphem PMA und damit einen Dichtesprung verursachen. Um dies zu vermeiden, dürften mehrere EO-Einheiten in der Nähe des Verknüpfungspunktes nicht kristallisieren. Damit wären sie nicht Teil der Lamelle, sondern würden zur Grenzschicht beitragen. Dies ist in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Allerdings kann dieses Modell allein die große Differenz zwischen L_c und $L_{c,0}$ in der Probe PEO-*b*-PMA_{14,3} nicht erklären. Es muss daher *chain tilting* auftreten. Die TR-SAXS Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die PEO-Ketten in PEO-*b*-PMA_{32,7} und PEO-*b*-PMA_{37,9} vor dem Schmelzen einfach gefaltet vorliegen, während jene in PEO-*b*-PMA_{53,8} zweifach gefaltet sind. Daraus folgt, dass ab einer bestimmten Länge des PMA-Blockes die PEO-Ketten während des Aufheizens nicht länger die gestreckte Konformation annehmen können. Eine vollständige Entfaltung des PEO-Blockes zu gestreckten Ketten würde zu einer enormen Streckung der PMA-Ketten und damit zu einer Entropieeinbuße führen. Dies wird durch die Ein-

stellung einer Gleichgewichtsfaltung der PEO-Ketten kompensiert. Dadurch vergrößert sich die effektive Grenzfläche zwischen PEO- und PMA-Block und die notwendige Streckung des PMA-Blockes wird wesentlich reduziert. Die Ergebnisse der TR-SAXS Messungen ergeben weiterhin, dass die Schmelze der PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren tatsächlich ungeordnet ist.

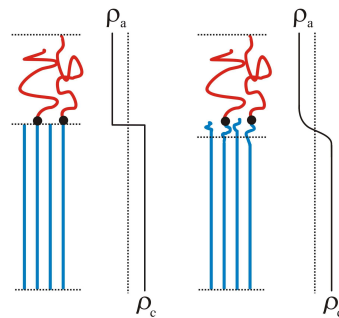


Abbildung 3.7: Verlauf der Dichte entlang der Lamellennormale für einen scharfen (links) und einem stetigen Übergang (rechts) zwischen kristallinen und amorphen Bereichen.

Gemäß Gleichung (3.2) sollte eine doppellogarithmische Auftragung von L_c/N_2 über N_1 linear sein und eine Steigung von $-1/3$ aufweisen. In der Tat folgen die experimentellen Daten diesem Zusammenhang (s. Abbildung 3.8) und der ermittelte Anstieg ($-0,34$) stimmt sehr gut mit der Theorie überein. Der Abbildung 3.8 ist weiterhin zu entnehmen, dass sich L_c kontinuierlich ändert und nicht, wie zu erwarten wäre, in diskreten Schritten. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass zusätzlich zur Gleichgewichtsfaltung mit steigender PMA-Blocklänge vermehrt *chain tilting* auftritt.

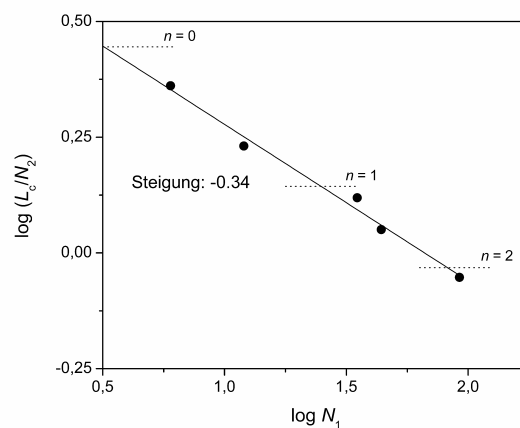


Abbildung 3.8: Doppellogarithmische Auftragung der Größe L_c/N_2 der Blockcopolymeren als Funktion der PMA-Blocklänge N_1 gemäß dem Skalierungsgesetz in Gleichung (3.2). Die gepunkteten horizontalen Linien kennzeichnen die theoretischen Werte der Lamellendicke einer n -fach gefalteten PEO-Kette mit einem Polymerisationsgrad von $N_2 = 114$.

Zur Erklärung der beobachteten Variation der Lamellendicke L_c mit steigender Länge des PMA Blockes wird daher das in Abbildung 3.9 schematisch dargestellte Modell vorgeschlagen. Innerhalb eines bestimmten Faltungsgrades kann die Lamelle dem steigenden sterischen Anspruch des PMA-Blockes nur durch eine Neigung der Ketten entlang der Lamellennormale begegnen. Dies erhöht die Grenzfläche zwischen beiden Blöcken und erhält somit das Gleichgewicht zwischen den beiden gegensätzlichen Tendenzen der Blöcke. Die Neigung ist natürlich nur bis zu einem gewissen Grad möglich ohne das Kristallgitter des PEO zu zerstören. Wird dieser kritische Neigungswinkel erreicht, erfolgt der Übergang zum nächst höheren Faltungsgrad.

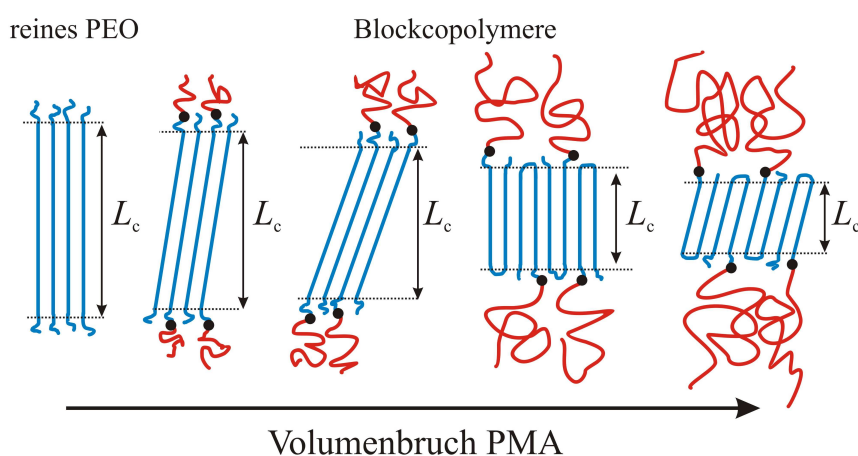


Abbildung 3.9: Schematische Illustration der Änderung der Lamellendicke L_c mit dem Volumenbruch des PMA-Blockes. Bei einem bestimmten Neigungswinkel erfolgt der Übergang zum nächst höheren Faltungsgrad.

3.4.3 Schmelzpunkterniedrigung

Die Schmelztemperatur T_m des reinen PEO ist unabhängig von der Kristallisationstemperatur T_c (s. Abbildung 3.10). Die nahe der Schmelztemperatur ermittelten L_c Werte streuten im Rahmen des Messfehlers um einen Mittelwert von 29,8 nm, wodurch eine Extrapolation nach Gibbs–Thomson nicht möglich war. Deswegen wurde der Mittelwert der DSC-Schmelztemperaturen als T_m^0 angenommen. Der Wert von 62,1 °C ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Qiu et al.¹⁸⁸ angegebenen Wert von 61,6 °C für ein PEO mit $M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$ und unbekannter Endgruppenfunktionalität. Der Wert von $T_m^0 = 62,1^\circ\text{C}$ ist die Gleichgewichtsschmelztemperatur des hier verwendeten α -Hydroxy- ω -Methoxy-PEO und nicht die eines PEO mit unendlich hoher Molmasse, für welches gemeinhin ein Wert von $T_m^0 \approx 69^\circ\text{C}$ akzeptiert wird.^{141,172} Zu erwähnen ist weiterhin, dass der für die Blockcopolymer-Synthese verwendete Makroinitiator PEO-Br eine etwas geringere T_m^0 von 61,8 °C hat, was durch die Gegenwart der BIB-Endgruppe verursacht wird. Derlei Schmelzpunkterniedrigungen wurden auch an anderen PEO mit modifizierten Endgruppen beobachtet.^{189–191} Aufgrund des geringen Unterschiedes in T_m^0 wird für die folgenden Untersuchungen angenommen, dass PEO und PEO-Br physikochemisch identisch sind. Die Gleichgewichtsschmelztemperaturen $T_{m,b}^0$ der Blends und Blockcopolymeren wurden mittels der Hoffman–Weeks und der Gibbs–Thomson Methode bestimmt. Die entsprechenden Auftragungen sind in Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 dargestellt. Extrapolierte Werte für $T_{m,b}^0$, die Steigungen und die Korrelationskoeffizienten R^2 der linearen Regression sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Bei der Betrachtung von Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 zeigt sich, dass T_m tatsächlich einer linearen Abhängigkeit in T_c bzw. $1/L_c$ folgt. Im Gegensatz zu reinem PEO tritt bei den Blends und den Blockcopolymeren eine kontinuierliche Verdickung der Lamellen auf, wobei sich der Faltungsgrad n in keiner Probe im gewählten T_c -Bereich ändert (s. Abbildung 3.11). Wahrscheinlich wird dies durch eine Verringerung des Neigungswinkels θ und/oder durch eine Reduzierung der Oberflächenunordnung verursacht, d.h. mit steigender T_c wird die Ausprägung dieser Kristalldefekte vermindert. Zunächst erscheint es jedoch unerklärlich, das Kristallite aus gestreckten Ketten eine Abhängigkeit der Form $T_m = f(T_c)$ zeigen. Ein ähnliches Verhalten wurde jedoch auch an dem ultralangkettigen Alkan $\text{C}_{192}\text{H}_{386}$, welches in gestreckter Form kristallisierte, beobachtet.¹⁹² Hoffman erklärt dieses Phänomen durch ein gewisses Maß an Oberflächenunordnung (*kinetic ciliation*), welche kinetisch bedingt ist und mit steigender T_c bzw. durch

Tempern bei $T > T_c$ reduziert werden kann.¹⁹³ Warum allerdings für das PEO keine Variation der T_m mit T_c beobachtet wird, bleibt ungeklärt. Möglicherweise ist dies aber im Rahmen der Messgenauigkeit lediglich nicht nachweisbar.

Sofern gestreckte Ketten vorliegen (bei den Blends und den beiden Blockcopolymeren mit den kürzesten PMA-Blöcken) beträgt die Differenz zwischen den mit beiden Methoden extrapolierten Gleichgewichtsschmelztemperaturen ungefähr 2 K. Liegen jedoch gefaltete Ketten vor, steigt diese Differenz bis auf 6,5 K im Falle des PEO-*b*-PMA_{53,8} an. In Abbildung 3.11 sind zusätzlich die mittels der Hoffman–Weeks Methode extrapolierten Werte für $T_{m,b}^0$ (markiert durch \times) eingezeichnet. Offensichtlich führt die Hoffman–Weeks Methode im vorliegenden Fall zu Gleichgewichtsschmelztemperaturen $T_{m,b}^0$ eines zwar idealen (d.h. kein chain tilting; keine Oberflächenunordnung), aber n -fach gefalteten Kristalls, während die Gibbs–Thomson Methode zu einem unendlich ausgedehnten Kristall extrapoliert. Unter Beachtung der Annahmen des jeweiligen Modells ist diese Differenz nicht überraschend und erklärt auch die experimentellen Befunde von Strobl.^{157–162} Im Falle hochmolekularer Polymere scheint also für eine Extrapolation der Gleichgewichtsschmelztemperaturen die Gibbs–Thomson Methode die geeignetere zu sein, allerdings sind hier weiterführende Untersuchungen notwendig, um eine endgültige Aussage treffen zu können. Im Folgenden sollen die mittels der Gibbs–Thomson Methode erhaltenen $T_{m,b}^0$ verwendet werden, da aus der Extrapolation auch Schlüsse über die freie Grenzflächenenergie γ_{cl} zwischen Kristall und umgebender Schmelze gezogen werden können.

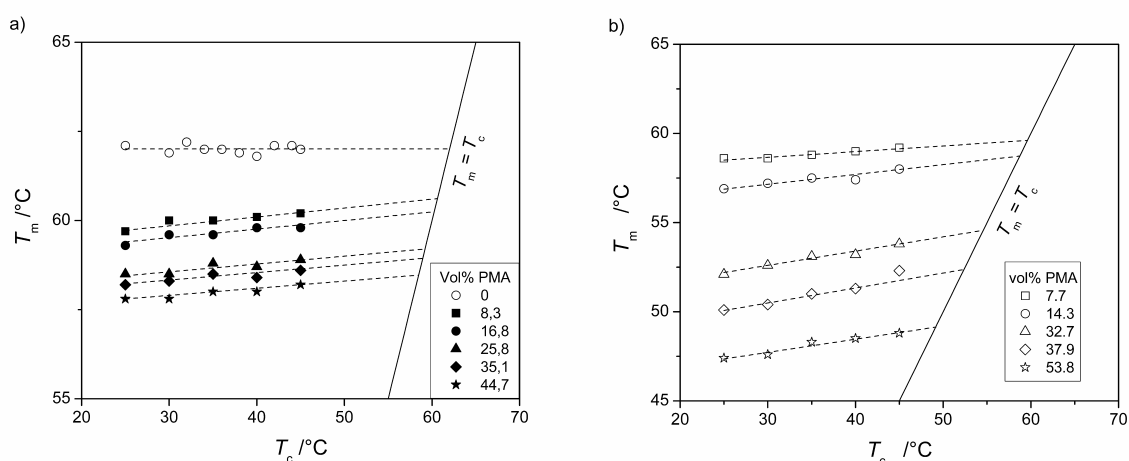


Abbildung 3.10: Hoffman–Weeks Auftragung für a) PEO/PMA Blends und b) PEO-*b*-PMA Blockcopolymere. Durchgezogene Linien entsprechen der Gleichgewichtslinie definiert durch $T_m = T_c$. Die gestrichelten Linien sind lineare Ausgleichsgeraden.

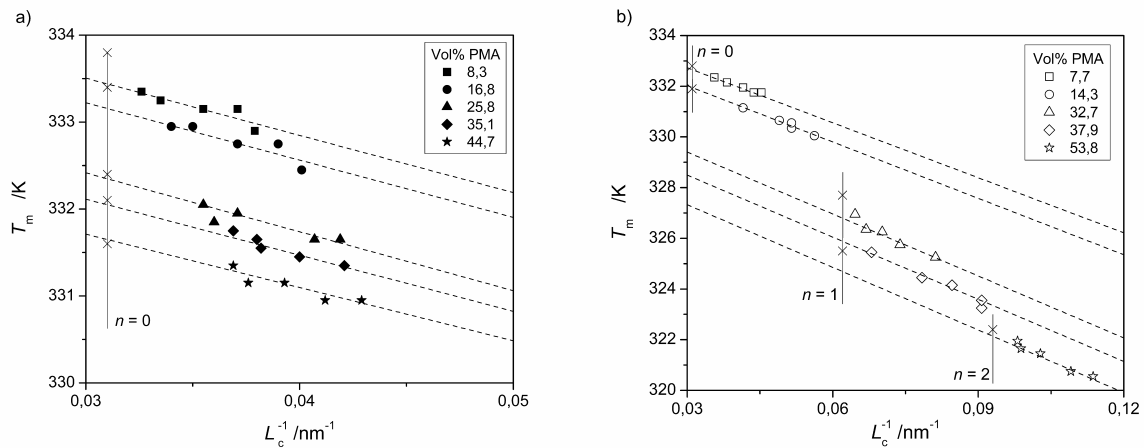


Abbildung 3.11: Gibbs–Thomson Auftragung für a) PEO/PMA Blends und b) PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren. Die gestrichelten Linien sind lineare Ausgleichsgeraden. Vertikale gepunktete Linien markieren die reziproke Länge einer n -fach gefalteten PEO-Kette, d.h. $1/L_{c,n}$. Die aus der Hoffman–Weeks Auftragung bestimmten Gleichgewichtsschmelztemperaturen sind durch Kreuze (\times) markiert.

Tabelle 3.4: Extrapolierte Gleichgewichtsschmelztemperaturen $T_{m,b}^0$ für Blends und Blockcopolymeren. Steigung (B bzw. β) und Korrelationskoeffizient R^2 der linearen Regression.

Probe	Gibbs–Thomson, Gl. (3.4)			Hoffman-Weeks, Gl. (3.5)		
	$T_{m,b}^0$ /K	B /nm $^{-1}$	R^2	$T_{m,b}^0$ /K	β	R^2
PEO/PMA _{8,3}	335,4	0,196	0,954	333,8	0,025	0,994
PEO/PMA _{16,8}	335,1	0,197	0,979	333,4	0,024	0,926
PEO/PMA _{25,8}	334,5	0,203	0,973	332,4	0,022	0,920
PEO/PMA _{35,1}	334,0	0,193	0,954	332,1	0,021	0,962
PEO/PMA _{44,7}	333,7	0,197	0,914	331,6	0,020	0,945
PEO- <i>b</i> -PMA _{7,7}	334,8	0,195	0,993	332,8	0,032	0,970
PEO- <i>b</i> -PMA _{14,3}	334,2	0,222	0,982	331,9	0,055	0,998
PEO- <i>b</i> -PMA _{32,7}	331,8	0,246	0,984	327,7	0,080	0,968
PEO- <i>b</i> -PMA _{37,9}	330,9	0,247	0,986	325,5	0,084	0,980
PEO- <i>b</i> -PMA _{53,8}	328,9	0,262	0,972	322,4	0,074	0,959

Aus der Steigung B in Gleichung (3.5) kann mit $\Delta H_m^0 = 8668 \text{ J mol}^{-1}$ und einem molaren Volumen einer Ethylenoxideinheit von $v_c = 36,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ die freie Grenzflächenenergie γ_{cl} zwischen Kristall und Schmelze berechnet werden. Im Falle der Blends ist γ_{cl} in guter Näherung unabhängig von der Zusammensetzung (s. Tabelle 3.5). Der Mittelwert von $23,8 \text{ mN m}^{-1}$ liegt innerhalb des von Buckley und Kovaks^{141,172} bestimmten Intervalls für gestreckte Ketten von α,ω -Dihydroxy-PEO (11,1 bis $26,3 \text{ mN m}^{-1}$). Die Unveränderlichkeit von γ_{cl} zeigt an, dass die Kristalloberfläche, oder genauer gesagt die unmittelbare Umgebung, durch die Gegenwart des PMA nicht signifikant verändert wird. Im Gegensatz dazu variiert γ_{cl} in den Blockcopolymeren deutlich mit der Zusammensetzung und erreicht einen Maximalwert von $32,2 \text{ mN m}^{-1}$ für PEO-*b*-PMA_{53,8}. Der Grund dafür ist wahrscheinlich ein zusätzlicher Beitrag zu γ_{cl} , der aus der oben diskutierten erzwungenen Streckung der PMA-Ketten resultiert. Eine vergleichbare Zunahme von γ_{cl} mit der Länge eines nicht-kristallisierbaren Blockes wurde schon an Triblockcopolymeren aus PEO und Poly(propylenoxid), PPO-*b*-PEO-*b*-PPO, beobachtet.^{194,195}

Tabelle 3.5: Freie Grenzflächenenergie γ_{cl} zwischen Kristall und Schmelze.

Blends	γ_{cl} mN m^{-1}	Blockcopolymeren	γ_{cl} mN m^{-1}
PEO/PMA _{8,3}	23,6	PEO- <i>b</i> -PMA _{7,7}	23,5
PEO/PMA _{16,8}	23,7	PEO- <i>b</i> -PMA _{14,3}	26,8
PEO/PMA _{25,8}	24,5	PEO- <i>b</i> -PMA _{32,7}	29,9
PEO/PMA _{35,1}	23,3	PEO- <i>b</i> -PMA _{37,9}	30,1
PEO/PMA _{44,7}	23,8	PEO- <i>b</i> -PMA _{53,8}	32,2

Abbildung 3.12 zeigt eine Auftragung der nach der Gibbs–Thomson Methode extrapolierten Gleichgewichtsschmelztemperaturen $T_{m,b}^0$ als Funktion des PMA-Volumenbruchs ϕ_1 für beide Systeme. Man erkennt, dass die Schmelzpunkterniedrigung in den Blockcopolymeren deutlich stärker ausfällt als das bei den Blends der Fall ist, insbesondere bei hohen PMA-Gehalten. Im Falle der Blends kann gemäß Gleichung (3.6) aus einer Auftragung der Größe $(-\Delta H_m^0/R)(1/T_{m,b}^0 - 1/T_m^0) - A$ über ϕ_1^2 der χ -Parameter bestimmt werden, wie im Einsatz von Abbildung 3.12 gezeigt ist. Lineare Regression ergibt einen Wechselwirkungsparameter von $\chi = -0,04$. Die Größenordnung von χ zeigt an, dass keine spezifischen Wechselwirkungen

zwischen PEO und PMA zu existieren scheinen. Demnach kann unter Beachtung des Messfehlers das PEO/PMA System als annähernd athermisch betrachtet werden. Leider lässt sich Gleichung (3.6) nicht auf Blockcopolymeren anwenden, so dass eine direkte Bestimmung von χ aus den Gleichgewichtsschmelztemperaturen nicht möglich ist. Obwohl bei der Behandlung der Blockcopolymer-Thermodynamik des Öfteren angenommen wird, dass die Wechselwirkungsparameter χ in Blends und den entsprechenden Blockcopolymeren gleicher chemischer Zusammensetzung identisch sind,^{196,197} gibt es experimentelle Befunde dahingehend, dass $\chi_{\text{blend}} \neq \chi_{\text{block}}$, wobei die Differenz eher gering ist (d.h. im ein- bis zweistelligen Prozentbereich).^{198–200} Solch ein kleiner Unterschied kann die große Schmelzpunkterniedrigung in den Blockcopolymeren nicht erklären. Nimmt man jedoch an, dass $\chi_{\text{blend}} = \chi_{\text{block}}$ und dass sich ΔH_m^0 durch die Gegenwart des PMA-Blockes nicht signifikant ändert, so kann der Effekt lediglich durch signifikante Unterschiede in der Schmelzentropie der Blockcopolymeren erklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre demnach, dass die erzwungene Streckung der PMA-Ketten während des Schmelzens zu einem Entropiezuwachs führt, der größer ist als in den Blends. Gemäß der Definition $T_m^0 \equiv \Delta H_m^0 / \Delta S_m^0$ würde das in einer niedrigeren Gleichgewichtsschmelztemperatur resultieren.

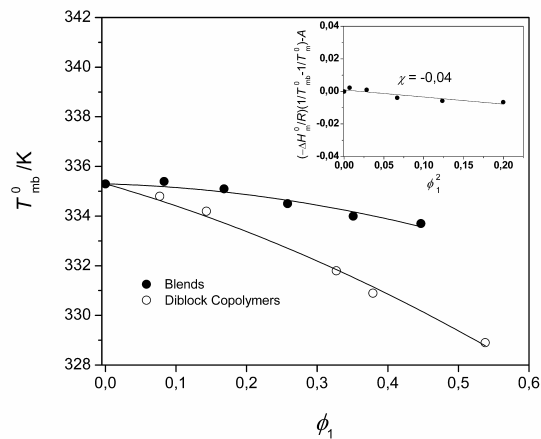


Abbildung 3.12: Gleichgewichtsschmelztemperaturen $T_{m,b}^0$ (bestimmt mittels Gibbs–Thomson Methode) von PEO/PMA Blends (●) und PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren (○). Der Einsatz zeigt die Auftragung zur Bestimmung des χ -Parameters.

Mit Hilfe von Monte Carlo Simulationen konnte jüngst die größere Schmelzpunktniedrigung eines kristallisierbaren Blockes in Blockcopolymeren im Vergleich zu den entsprechenden Blends theoretisch bestätigt werden.²⁰¹ Hierbei wurde die Kristallisation eines symmetrischen Blends und des entsprechenden symmetrischen Blockcopolymeren simuliert. Ein zusätzliches Ergebnis der Studie ist, dass im Blockcopolymer die resultierende Morphologie dadurch bestimmt wird, ob es dem System erlaubt ist, unmittelbar vor Beginn der Kristallisation Phasenseparation zu zeigen oder nicht. Wurde keine Phasenseparation erlaubt, so waren die Lamellenstapel isotrop verteilt, wie in Abbildung 3.13a gezeigt ist. Hingegen bewirkte vorherige Phasenseparation eine Vorzugsrichtung der Lamellenstapel (Abbildung 3.13b). In der Tat war in den 2D-Streubildern der PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren eine gewisse Vorzugsrichtung zu erkennen. Allerdings lässt sich zu diesem Zeitpunkt nicht sagen, woran das lag. Hierfür wären weiterführende Untersuchungen notwendig.

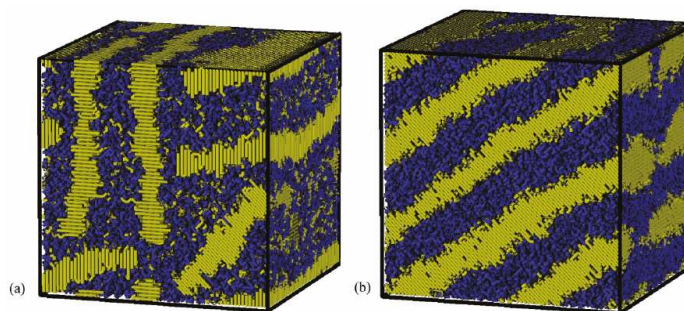


Abbildung 3.13: Ergebnis einer Monte Carlo Simulation der Kristallisation eines symmetrischen Blockcopolymeren, bestehend aus einem kristallisierbaren und einem nicht-kristallisierbaren Block, aus einer homogenen Schmelze: a) keine Phasenseparation aus der Schmelze, b) Phasenseparation unmittelbar vor Einsetzen der Kristallisation.²⁰¹

3.5 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Kristallisations- und Schmelzverhalten eines Poly(ethylenoxid)s (PEO) in mischbaren Blends mit Poly(methylacrylat) (PMA) unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht und mit dem Verhalten eines identischen PEO in entsprechenden PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren verglichen. Die Blockcopolymeren wurden mit Hilfe der ATRP synthetisiert, wobei das für die Blendherstellung verwendete PEO als Makroinitiator diente. Die Variation der Blockcopolymer-Zusammensetzung wurde über die Kettenlänge des PMA-Blockes gesteuert. Für die Untersuchungen wurden DSC-Messungen und temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung (TR-SAXS) herangezogen. Bei DSC-Messungen an

isotherm kristallisierten Proben wurde in beiden Systemen über den gesamten Zusammensetzungsbereich nur ein Schmelzpeak beobachtet, sofern die Heizrate niedrig genug war ($0,5 \text{ K min}^{-1}$). Bei einer höheren Heizrate von 5 K min^{-1} traten hingegen bimodale Peaks auf, deren Ursache die Existenz von Kristalliten mit unterschiedlichen Faltungsgraden war. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Zeit während des Aufheizens nicht ausreichte, um alle Kristallite in eine weniger gefaltete und damit thermodynamisch stabilere Form zu überführen. Daher wurde die Heizrate auf $0,5 \text{ K min}^{-1}$ begrenzt. Im Falle der Blends verschob sich der Schmelzpeak mit zunehmendem Gehalt an PMA leicht zu niedrigeren Temperaturen, während dies bei den Blockcopolymeren wesentlich stärker der Fall war. Aus den TR-SAXS Messungen konnte geschlossen werden, dass das reine PEO und das PEO in den Blends bei 40 °C aus kinetischen Gründen mit einfach gefalteten Ketten kristallisiert. Während des Aufheizens fand eine Verdickung der einfach gefalteten Ketten zu gestreckten Ketten statt. Die Langperiode d kurz vor dem Schmelzen nahm mit steigendem PMA-Gehalt nur wenig zu, während die Lamellendicke L_c nur geringfügig abnahm. Dies konnte mit dem Ausschluss eines großen Teils des PMA aus der amorphen Schicht zwischen zwei Lamellen erklärt werden.

In PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren ist das Kristallisations- und Schmelzverhalten des PEO vollkommen unterschiedlich. Nach Abschluss der isothermen Kristallisation bei 40 °C wiesen die PEO-Ketten mehrere Faltungen auf, wobei der Faltungsgrad mit zunehmender PMA-Blocklänge stieg. Während des Aufheizens fand auch in den Blockcopolymeren eine Verdickung der Lamellen statt, allerdings konnten ab einer bestimmten PMA-Blocklänge keine gestreckten Ketten mehr beobachtet werden. Stattdessen waren die PEO-Ketten, je nach Länge der PMA-Ketten, kurz vor dem Schmelzpunkt ein- oder sogar zweimal gefaltet. Dies wird durch den Einfluss des kovalent gebundenen PMA-Blocks verursacht, der bei einer bestimmten Größe die vollständige Entfaltung der PEO-Ketten in den gestreckten Zustand wirksam unterbindet. Die Abnahme von L_c mit steigender Länge des PMA-Blockes konnte erfolgreich mit einem theoretischen Skalengesetz beschrieben werden. Allerdings variierte L_c nicht in diskreten Schritten, wie für ganzzahlige Kettenfaltungen zu erwarten wäre, sondern kontinuierlich mit der Länge des PMA-Blockes. Dies konnte durch eine Neigung der PEO-Ketten entlang der Lamellennormale erklärt werden. Gemäß dem vorgeschlagenen Modell steigt zunächst der Neigungswinkel mit zunehmender PMA-Blocklänge an, wodurch die Grenzfläche zwischen beiden Blöcken effektiv erhöht wird. Bei Erreichen eines kritischen Neigungswinkels erfolgt schließlich der Übergang zum nächst höheren Faltungsgrad der PEO-Ketten.

Die Gleichgewichtsschmelztemperaturen der Blends und der Blockcopolymere wurden aus den experimentellen Daten mit Hilfe der Hoffman–Weeks und der Gibbs–Thomson Extrapolationsmethode bestimmt. Gute Übereinstimmung der extrapolierten Werte wurde gefunden, wenn gestreckte Ketten in der Lamelle vorlagen. Lagen hingegen gefaltete Ketten vor, differieren die extrapolierten Werte beider Methoden zum Teil stark. Dies scheint durch inherente Unterschiede in beiden Extrapolationsmethoden verursacht zu sein: so extrapoliert die Gibbs–Thomson Methode unabhängig vom Faltungsgrad zu unendlicher Lamellendicke, während Hoffman–Weeks zur maximalen Dicke einer aus n -fach gefalteten Ketten bestehenden Lamelle zu extrapolieren scheint. Die Erniedrigung der Gleichgewichtsschmelztemperaturen war im Falle der Blockcopolymere wesentlich größer als in den Blends.

4 Phasenverhalten und Mischbarkeitsfenster in Poly(styrol-co-acrylnitril)/Oligosulfon Blends

4.1 Einleitung

Aufgrund ihrer mathematischen und physikalischen Einfachheit zählt die Flory–Huggins (FH) Theorie zu denjenigen Theorien, die in der Vergangenheit am häufigsten zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens von Polymerlösungen und Polymerblends herangezogen wurde. Allerdings basiert die ursprüngliche FH Theorie auf der Annahme eines inkompressiblen Gitters, wodurch so genannte Zustandsgleichungseffekte, wie z.B. Beiträge durch Unterschiede im freien Volumen, nicht berücksichtigt werden. Weiterhin kann wegen der Verwendung einer einfachen van-Laar-Mischungsenthalpie die häufig in Polymerblends beobachtete untere kritische Mischungstemperatur (*lower critical solution temperature, LCST*) nicht vorhergesagt werden. Aus diesen Gründen wurden Modifikationen vorgeschlagen, um spezifische Wechselwirkungen und nichtkombinatorische Entropiebeiträge berücksichtigen zu können.^{9,202} Zustandsgleichungstheorien wie z.B. die Flory–Orwoll–Vrij (FOV),^{11–13} die Sanchez–Lacombe,^{16,17} oder die Simha–Somcynsky Theorie¹⁸ sind hingegen in der Lage das experimentell beobachtete Phasenverhalten deutlich besser zu beschreiben. Darüber hinaus wurden diese Zustandsgleichungstheorien erfolgreich für eine Vielzahl unterschiedlicher Zwecke angewendet, so z.B. für die Berechnung der Gassorption in Polymeren,^{203,204} zur Modellierung des Verhaltens von Polymeren in überkritischen Lösungsmitteln,^{205–207} für die Berechnung von Hochdruck-Phasengleichgewichten,²⁰⁸ oder auch die Beschreibung des pVT -Verhaltens von Polymer-Nanokompositen.^{209–211} In binären Blends aus hochmolekularen Homopolymeren wird meist Unmischbarkeit beobachtet, da die Mischungsentropie in solchen Systemen verschwindend gering ist und dadurch unvorteilhafte Wechselwirkungen zwischen den Komponenten nicht kompensiert werden können. Mischbarkeit tritt nur auf, wenn die Wechselwirkungen vorteilhaft sind, d.h. wenn der Wechselwirkungsparameter χ kleiner als der kritische χ -Parameter ist ($\chi < \chi_{\text{crit}}$), oder wenn das System athermisch ist, d.h. wenn $\chi = 0$ ist. In Blends aus einem Homopolymer und einem statistischen Copolymer ergibt sich allerdings ein komplexeres Verhalten. In solchen Blends kann Mischbarkeit in bestimmten Temperatur- und Zusammensetzungsbereichen auftreten, auch wenn alle Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Wiederholeinheiten unvorteilhaft sind.^{212–214} Dieses als Mischbarkeitsfenster bezeichnete Verhalten kann dann auftreten, wenn die Wechselwir-

kungen zwischen den Wiederholeinheiten des Copolymers stark repulsiver Natur sind. Systeme die derartige Mischbarkeitsfenster aufweisen sind z.B. die Blends aus Poly(methylmethacrylat) (PMMA) und Poly(styrol-*co*-acrylnitril)(SAN),^{215,216} aus PMMA und Poly(α -methyl-styrol-*co*-acrylnitril),²¹⁷ sowie SAN/Poly(vinylchlorid)²¹⁸ und SAN/Poly(ϵ -caprolacton),^{219,220} um nur einige Beispiele zu nennen.

In diesem Kapitel wird das Phasenverhalten von Blends bestehend aus Tetramethylbisphenol A Oligosulfonen (TMOS) und SAN Copolymeren mit variierendem Gehalt an Acrylnitril (AN) präsentiert. Das Blendsystem SAN/TMOS zeigt UCST-Verhalten und weist ebenfalls ein Mischbarkeitsfenster auf.²²¹ Die UCST hängt dabei stark von der Zusammensetzung des SAN ab, d.h. sie kann durch eine geeignete Wahl des AN-Gehaltes im Copolymer leicht in einen experimentell zugänglichen Temperaturbereich verschoben werden. Phasendiagramme werden anhand von Trübungspunktmessungen und DSC bestimmt. Mit Hilfe der charakteristischen Parameter der reinen Komponenten, welche aus pVT -Messungen erhalten werden, wird anschließend das beobachtete Phasenverhalten im Rahmen der FOV Theorie diskutiert.

4.2 Experimenteller Teil

4.2.1 Materialien und Synthese

Polystyrol und verschiedene Styrol-Acrylnitril (SAN) Copolymere mit 8, 12, 19, 25, 29 und 33 Gew.-% Acrylnitril wurden von der BASF SE zur Verfügung gestellt und wie erhalten verwendet. Molmasse, spezifisches Volumen v_{sp} bei 20 °C und Glasübergangstemperatur T_g der SAN Copolymere sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Zusätzlich wurden zwei TMOS Oligomere gemäß Abbildung 4.1 wie folgt synthetisiert. Zu einer Suspension aus 140,97 g (1,02 mol) K_2CO_3 in 1 l *N*-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) wurden zunächst 287,08 g (1 mol) 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon gegeben. Anschließend wurden 232,39 g (0,82 mol) bzw. 203,14 g (0,71 mol) 2,2',5,5'-Tetramethylbisphenol A zugeführt. Die Suspension wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 190 °C erhitzt und für 7 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt durch Ausfällen in Wasser isoliert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum bei 100 °C für 24 h getrocknet. Die Oligomere wurden dann mittels GPC charakterisiert (Eluent: THF; Kalibrierung: PS Standards).

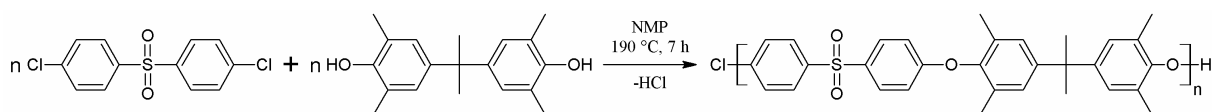


Abbildung 4.1: Synthese der Tetramethylbisphenol A Oligosulfone (TMOS)

Tabelle 4.1: Molmassen, Zusammensetzung, spezifisches Volumen v_{sp} bei 20 °C und Glasübergangstemperatur T_g der SAN Copolymere

SAN	AN-Gehalt		M_n	M_w	v_{sp} ^{a)}	T_g
	Gew.-%	Mol-%	kg mol ⁻¹	kg mol ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	°C
PS	0	0	-	-	0,9573	105
SAN8	8	14,6	35	84	0,9577	106
SAN12	12	21,1	81	200	0,9428	102
SAN19	19	31,5	85	210	0,9349	108
SAN25	25	39,5	84	180	0,9313	105
SAN29	29	44,5	61	151	0,9215	103
SAN33	33	49,1	46	105	0,9237	105

^{a)} Gemessen bei 20 °C mit Hilfe eines Heliumpyknometers.

Tabelle 4.2: Molmassen, spezifisches Volumen v_{sp} bei 20 °C und Glasübergangstemperatur T_g der TMOS Oligomere.

	M_n	M_w	v_{sp} ^{a)}	T_g
	g mol ⁻¹	g mol ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	°C
TMOS14	1400	2500	0,8368	153
TMOS18	1800	3600	0,8442	171

^{a)} Bestimmt durch GPC mit THF als Eluenten und PS Standards. ^{b)} Gemessen bei 20 °C mit Hilfe eines Heliumpyknometers.

4.2.2 Experimentelle Methoden

Die Phasendiagramme der SAN/TMOS Blends wurden durch Trübungspunktmessungen bestimmt. Dazu wurden zunächst bei Raumtemperatur aus einer Lösung entsprechender Mengen der Blendkomponenten in Dichlormethan (2 Gew.-%) Filme gegossen. Die Filme wurden unter Vakuum bei 80 °C für 24 h getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Hilfe von DSC Messungen (Heizrate 10 K min⁻¹, Stickstoffatmosphäre) das T_g -Verhalten untersucht. Diejenigen Filme, welche nach dem Trocknen trüb waren und zwei T_g aufwiesen,

wurden bei verschiedenen Temperaturen oberhalb der T_g der TMOS Komponente für 24 h unter Stickstoffatmosphäre isotherm getempert, wobei für jede Temperaturstufe jeweils eine neue Probe verwendet wurde. Nach dem Tempern wurden die Filme auf Raumtemperatur abgeschreckt und mittels Lichtmikroskopie das Phasenverhalten untersucht. Als Trübungstemperatur wurde schließlich diejenige Temperatur gewählt, bei welcher die Phasenmischung beendet schien, d.h. bei welcher die Filme nach dem Tempern keine Mikrostruktur mehr aufwiesen sondern homogen erschienen. Als zusätzlicher Nachweis wurden an diesen Filmen DSC-Messungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob eine oder zwei T_g vorliegen. Die Messungen der pVT -Eigenschaften der SAN Copolymere und der TMOS Oligomere wurden im isothermen Modus im Temperaturbereich von 25 bis 300 °C durchgeführt. Die Durchführung der Messungen erfolgte analog zu den Beschreibungen in Kapitel 2.2.2.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 pVT -Eigenschaften der Reinkomponenten

Eine einfache kubische Zustandsgleichung, die sich auf langkettige Moleküle und Polymere anwenden lässt, wurde von Sako, Wu und Prausnitz (SWP)²² entwickelt:

$$p = \frac{RT(v-b+bc)}{v(v-b)} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (4.1)$$

wobei v das molare Volumen, R die universelle Gaskonstante, p der Druck und T die Temperatur bezeichnen. Die Parameter a und b haben eine ähnliche physikalische Bedeutung wie in der ursprünglichen van-der-Waals-Gleichung. $3c$ ist die Anzahl der externen Freiheitsgrade pro Molekül. Wie Tork et al. zeigten, kann die SWP Zustandsgleichung erfolgreich zur Berechnung von Phasengleichgewichten in Lösungen mit langkettigen n -Alkanen²⁴ bzw. Polyolefinen²⁵ angewendet werden. Für eine Anwendung auf Polymere ist es bequemer Gl. (4.1) in segment-molarer Schreibweise zu formulieren:

$$p = \frac{RT}{rv_s} + \frac{RTb_s c_s}{v_s(v_s - b_s)} - \frac{a_s}{v_s(v_s + b_s)} \quad (4.2)$$

wobei r die Segmentzahl und $v_s = v/r$ das segment-molare Volumen sind. Der Term "Segment" bezieht sich dabei weder auf den Polymerisationsgrad noch auf die physikalisch wohldefinierte Kuhnsche Segmentlänge einer Polymerkette.⁶² r bestimmt vielmehr die Größe eines Gitterplatzes und ist damit ein modell-spezifischer Parameter der entsprechenden Zustands-

gleichung. Die Parameter a_s , b_s und c_s werden durch die Relationen $a_s = a/r^2$, $b_s = b/r$ und $c_s = c/r$ definiert und können durch Anpassen von Gleichung (4.2) an experimentelle pVT -Daten erhalten werden. Mit der Wahl einer CH_2 -Einheit als Referenzsegment und unter der Annahme, dass r proportional zur Molmasse ist, ergibt sich $r_{\text{TMOS18}} = 129$ und $r_{\text{SAN29}} = 4357$. Die durch Regression erhaltenen Reinkomponentenparameter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Natürlich könnte auch ein größeres Segment gewählt werden, allerdings steigt Parameter c_s mit Zunahme der Größe des Referenzsegmentes. Da die Bedingung $c_s \leq 1$ erfüllt bleiben muss, ist die Wahl des Referenzsegmentes auf Molmassen kleiner 30 g mol^{-1} beschränkt.

Tabelle 4.3: Parameter a_s , b_s , c_s und r der Sako–Wu–Prausnitz Theorie für SAN29 und TMOS18.

	a_s	b_s	c_s	r
	$\text{MPa l}^2 \text{ mol}^{-2}$	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$		
SAN29	0,12156	10,6827	0,38883	129
TMOS18	0,10957	9,3378	0,42313	4357

Obwohl die SWP Theorie ursprünglich für langkettige Moleküle und polymere Systeme entwickelt wurde, fand sie im Vergleich zu anderen Zustandsgleichungstheorien jedoch nur wenig Anwendung auf diesem Gebiet. Jedoch konnte jüngst gezeigt werden, dass die SWP Theorie das pVT -Verhalten von Polymerschmelzen exzellent beschreiben kann.²³ Abbildung 4.2 zeigt ausgewählte Isobaren für SAN29 und TMOS18. Es ist deutlich zu erkennen, dass die SWP Theorie die experimentellen Daten mit hoher Genauigkeit reproduzieren kann, sogar bei einem Druck von 200 MPa.

Wesentlich häufiger wird in der Literatur dagegen für eine Beschreibung von Polymerschmelzen die Zustandsgleichung von Flory–Orwoll–Vrij^{11–13} herangezogen. Die charakteristischen Parameter der verwendeten Polymere wurden erhalten durch Anpassen der experimentellen Daten an Gleichung (1.32) über einen Datenbereich von 0 bis 50 MPa sowie 180 bis 300°C im Falle der SAN Copolymere und 200 bis 300 °C im Falle der beiden Oligosulfone. Die ermittelten charakteristischen Größen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die Ergebnisse der pVT -Messungen an den einzelnen Polymeren in Tabelle 4.4 sind im Anhang A-3 dargestellt. Für SAN33 stimmen die Parameter gut mit den experimentellen Werten von Sawpan et al.⁷⁰ überein.

Die Größe v_{sp}^* in Tabelle 4.4 ist das spezifische Hartkugel-Volumen eines Segmentes. Es steht mit dem molaren Hartkugel-Volumen v^* über die Gleichung

$$v_{\text{sp}}^* = \frac{rv^*}{M_n} = \frac{v^*}{M_{\text{seg}}} \quad (4.3)$$

in Beziehung. Die Molmasse eines Segmentes, M_{seg} , kann durch die Beziehung

$$\frac{c}{r} = \frac{p^* v^*}{RT^*} \quad (4.4)$$

unter Zuhilfenahme der Wahl $3c/r = 1$ berechnet werden. Die Berechnung für TMOS18 ergibt $M_{\text{seg}} = 55 \text{ g mol}^{-1}$ und damit $r \approx 33$. Das liegt im Bereich typischer Segmentmolmassen, die im Rahmen der FOV Zustandsgleichung auch für andere Polymere gefunden wurden.^{70,90,113,222} Die Segmentzahlen r für alle anderen hier verwendeten Polymere (s. Tabelle 4.4) wurden unter der Annahme berechnet, dass $v^* = v_{\text{SAN}}^* = v_{\text{TMOS}}^*$. Sowohl diese Annahme als auch die Bedingung $3c/r = 1$ haben streng genommen keine physikalische Begründung, sie werden aber meist getroffen, um die Berechnungen zu vereinfachen. Abbildung 4.2 enthält auch die Isobaren, die mittels der entsprechenden charakteristischen Größen mit der FOV Theorie berechnet wurden. Man erkennt, dass die Übereinstimmung mit den experimentellen Isobaren für Drücke $p \leq 100 \text{ MPa}$ gut ist, bei größeren Drücken hingegen große Abweichungen auftreten. Dieses Verhalten ist bekannt und wurde vielfach beobachtet,^{90–95} unter anderem auch von Flory selbst.^{223,224} Die Ursache für dieses Versagen liegt in der Wahl des jeweiligen Potentials mit dem die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten beschrieben werden.⁹¹ Diejenigen Theorien, die ein Paarpotential des Lennard-Jones-Typs

$$\psi(r_s) \propto \frac{1}{r_s^{12}} - \frac{1}{r_s^6} \quad (4.5)$$

verwenden (r_s ist der Abstand der Segmente) – das sind vor allem das Zellenmodell von Prigogine¹⁴, das modifizierte Zellenmodell von Dee und Walsh,²²⁵ sowie die Simha-Somcynsky Theorie¹⁸ – beschreiben das pVT -Verhalten von Polymerschmelzen im Allgemeinen besser.⁹¹ Flory hingegen argumentiert, dass das Lennard-Jones-Potential nicht geeignet ist, Flüssigkeiten zu beschreiben und verwendet stattdessen ein Potential der Form $\psi(r_s) \propto r^{-3}$, d.h. die Wechselwirkungsenergie zwischen den Segmenten ist proportional dem reziproken Volumen. Dieses Potential beschreibt allerdings die Situation im Inneren einer Flüssigkeit hoher Dichte weniger exakt, als es das Lennard-Jones-Potential vermag.^{226,227} Das Fehlen eines vergleichbaren repulsiven Terms äußert sich hier in einer Unterschätzung sowohl der isothermen Kompressibilität als auch des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (s. Abbildung 4.2) bei höheren Drücken. Hinzu kommt, dass die charakteristischen Parameter p^* und T^* entgegen der

Theorie temperaturabhängig sind^{223,224,228} und ebenso von der Methode der Bestimmung beeinflusst werden.⁹⁵ Da üblicherweise mit konstanten Werten gerechnet wird, verursacht dies naturgemäß zusätzliche Abweichungen. Die SWP Theorie hingegen basiert auf einem van-der-Waals-Potential $\psi(r_s) \propto r^{-6}$ zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen. Daher ist es nicht verwunderlich, dass diese Theorie das pVT -Verhalten bei höhern Drücken exakter beschreibt als die FOV Theorie.

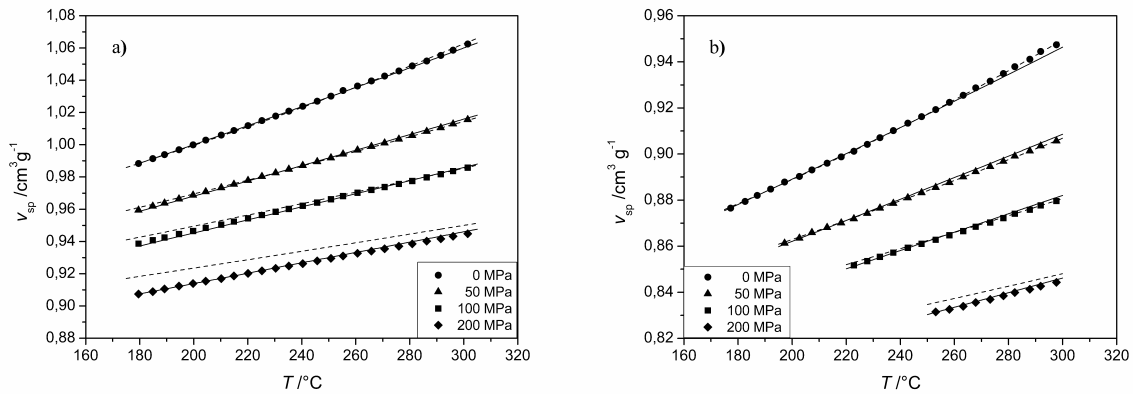


Abbildung 4.2: Spezifisches Volumen v_{sp} von a) SAN29 und b) TMOS18 als Funktion der Temperatur. Die Isobaren wurden mit Hilfe der SWP (durchgezogene Linien) und der FOV (gestrichelte Linien) Theorie berechnet.

Tabelle 4.4: Parameter p^* , v_{sp}^* , T^* und r der Flory–Orwoll–Vrij Theorie für ausgewählte Polymere.

	p^*	v_{sp}^*	T^*	r	$s_{\text{TMOS}}/s_{\text{SAN}}$
	MPa	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	K		
SAN8	484	0,8237	8551	737	1,15
SAN29	517	0,8159	8853	1272	1,18
SAN33	521	0,8193	9077	963	1,18
TMOS14	600	0,7154	8480	26	–
TMOS18	595	0,7174	8499	33	–

4.3.2 Phasenverhalten

Zu Beginn der Untersuchungen wurden Blends bestehend aus SAN19 und TMOS14 bzw. TMOS18 hergestellt. Gegossene Filme der beiden Blends sind transparent über den gesamten Temperaturbereich und zeigen nur eine zusammensetzungsabhängige T_g . Das lässt darauf schließen, dass sich beide Blends nach der Herstellung schon im homogenen Zustand befinden. In Abbildung 4.3 a) ist beispielhaft die Zusammensetzungsabhängigkeit der T_g eines SAN19/TMOS18 Blends gezeigt. Die durchgezogene Linie wurde durch Regression der experimentellen Daten mit Hilfe der Gordon–Taylor Gleichung (Gl. (2.3)) erhalten.

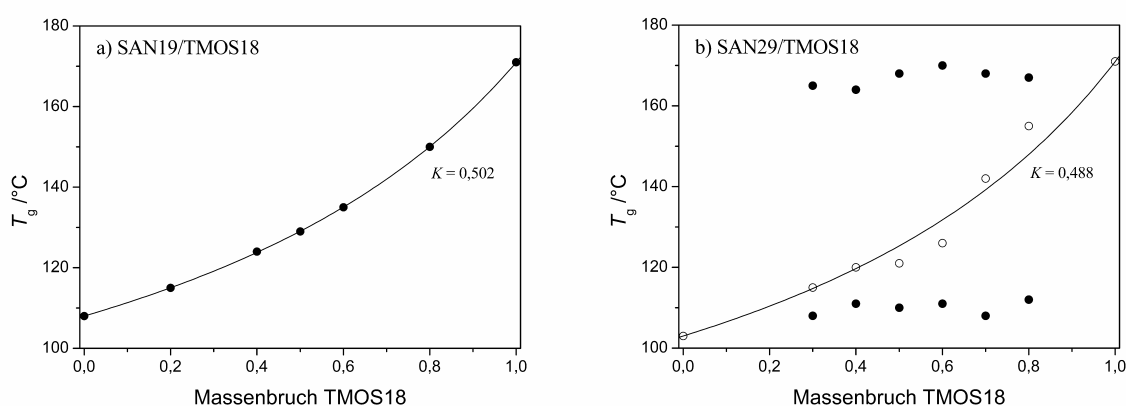


Abbildung 4.3: Variation der T_g mit der Zusammensetzung in den Blends a) SAN19/TMOS18 und b) SAN29/TMOS18: (●) gemessene T_g von gegossenen und getrockneten Filmen; (○) gemessene T_g von Proben, die bei 230 °C für 24 h getempert wurden. Die Kurven wurden mit der Gordon–Taylor Gleichung (Gl. (2.3)) unter Verwendung der angegebenen K -Werte berechnet.

Da die UCST des SAN/TMOS Systems stark von der Zusammensetzung des SAN beeinflusst wird, wurden Blends aus den Oligosulfonen mit verschiedenen SAN Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und hinsichtlich Mischbarkeit untersucht. Dabei zeigte sich, dass gegossene Filme aus Blends von TMOS18 mit SAN Copolymeren mit 12 bis 25 Gew.-% AN über den gesamten Temperaturbereich transparent sind und nur eine zusammensetzungsabhängige T_g aufweisen, was auf Mischbarkeit schließen lässt. Blends des Oligosulfons TMOS18 mit den restlichen Copolymeren (PS, SAN8, SAN29 und SAN33) hingegen sind nach der Herstellung trüb und weisen zwei T_g auf. Für das SAN29/TMOS18 Blendsystem sind in Abbildung 4.3 b) die an gegossenen und getrockneten Filmen gemessenen T_g aufgetragen. Nach dem Tempern bei 230 °C für 24 h und Abschrecken auf Raumtemperatur wird nur noch eine zusammensetzungsabhängige T_g beobachtet. Im Falle der Blends aus SAN Co-

polymeren mit dem Oligosulfon geringerer Molmasse, TMOS14, ergibt sich ein ähnliches Bild, allerdings ist in diesem Fall das Mischbarkeitsfenster etwas größer. So sind gegossene Filme aus Blends von TMOS14 mit SAN Copolymeren mit 8 bis 29 Gew.-% AN über den gesamten Temperaturbereich transparent und weisen nur eine zusammensetzungsabhängige T_g auf. Blends von TMOS14 mit PS bzw. SAN33 hingegen sind ebenfalls trüb und zeigen zwei T_g . Die beobachteten Mischbarkeitsgrenzen stimmen gut mit denjenigen überein, die von Callaghan und Paul für Systeme mit einem TMOS höherer Molmasse ($M_w = 4800 \text{ g mol}^{-1}$, TMOS48) erhalten wurden.²²¹ Die aus Trübungspunktmessungen erhaltenen Phasendiagramme von Blends aus TMSO18 mit SAN8, SAN29 und SAN33 sind in Abbildung 4.4 a), c) und d) dargestellt. Leider konnte für den Blend PS/TMOS18 kein Phasendiagramm bestimmt werden, da hier die UCST oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Das Phasendiagramm von SAN33/TMOS14 ist in Abbildung 4.4 b) dargestellt. Auch im Falle des PS/TMOS14 Blends war eine Bestimmung des Phasendiagramms nicht möglich.

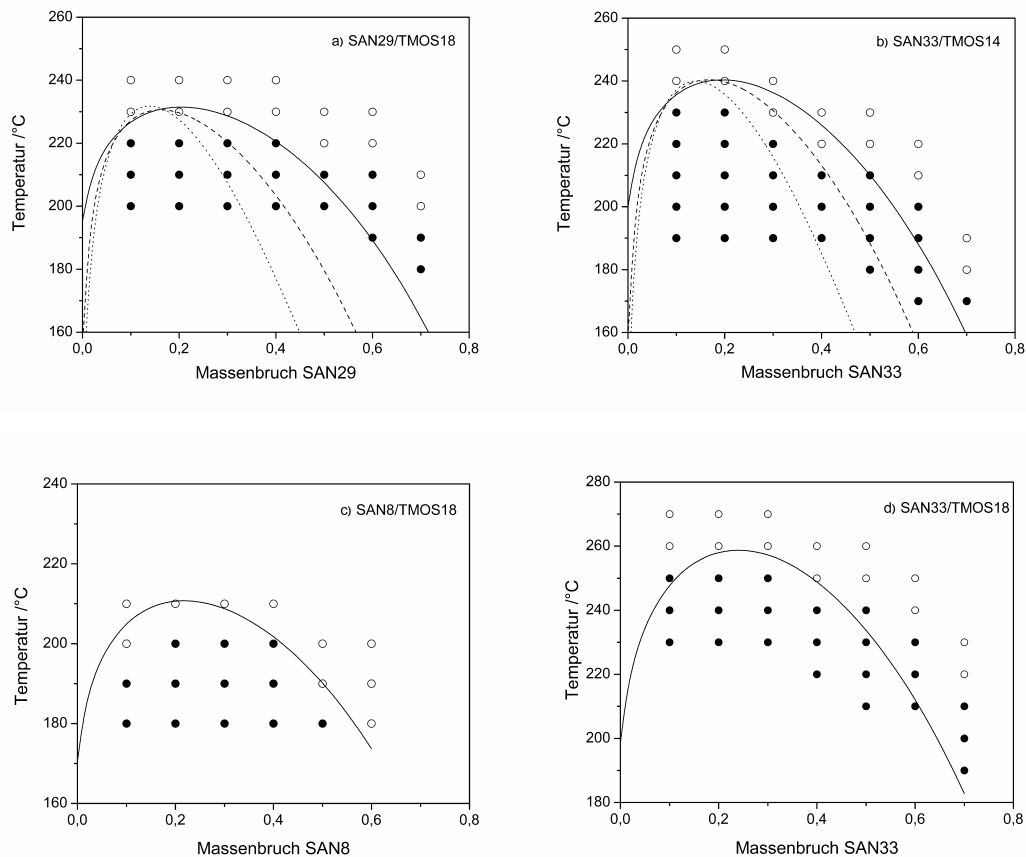


Abbildung 4.4: Aus Trübungspunktmessungen bestimmte Phasendiagramme für die Blendsysteme a) SAN29/TMOS18, b) SAN33/TMOS14, c) SAN8/TMOS18 und d) SAN33/TMOS18: (○) transparent, (●) trüb. Die Binodalen wurden mit Hilfe der FH Theorie (gepunktete Linie) und der FOV Theorie (gestrichelte Linie: monodispers; durchgezogene Linie: polydispers) berechnet.

Aus dem bestimmten Phasenverhalten kann nun das Mischbarkeitsfenster konstruiert werden. In Abbildung 4.5 ist das entsprechende Fenster für SAN/TMOS18 Blends mit einer kritischen Zusammensetzung von $\phi_{\text{crit}} = 0,2$ dargestellt. Für SAN12 bis SAN25 entspricht die Region unterhalb der gestrichelten Linie einem Nichtgleichgewichtszustand. Es ist möglich, dass hier der homogene Zustand der Lösung durch die schnelle Verdampfung des Dichlormethans in Verbindung mit einer langsamen Phasenseparation (bedingt durch die hohen Molmassen dieser Copolymeren) eingefroren wird. Da $T < T_{g,\text{TMOS}}$ ist, sind die UCSTs in diesem Bereich experimentell unzugänglich.

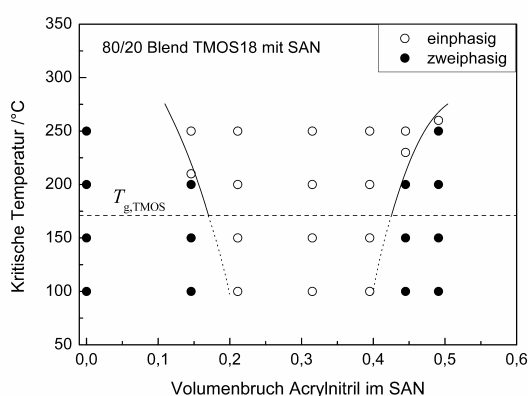


Abbildung 4.5: Mischbarkeitsfenster für Blends aus TMOS18 mit verschiedenen SAN Copolymeren: (○) einphasig, (●) zweiphasig. Das Diagramm gilt für kritische Blendzusammensetzung $\phi_{\text{crit}} = 0,2$. Die T_g von TMOS18 wird durch eine gestrichelte Linie angezeigt.

Wie Abbildung 4.4 zu entnehmen ist, sind die Trübungskurven außergewöhnlich breit und die kritischen Punkte sind zu TMOS-reichen Zusammensetzungen verschoben, wie es für stark asymmetrische (bezüglich der Molmasse) Blends zu erwarten ist. Es ist nicht möglich, die Trübungskurven mit Hilfe der FH Theorie zu reproduzieren, wie in Abbildung 4.4 a) und b) anhand der gepunkteten Linien verdeutlicht wird. Es treten starke Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen auf. Abschätzung der kritischen Zusammensetzung ϕ_{crit} mit Hilfe der FH Theorie (siehe Gl. (1.25)) für die vier Blends in Abbildung 4.4 ergibt 0,14, 0,14, 0,18 und 0,16. Die tatsächliche kritische Zusammensetzung scheint allerdings bei größeren SAN Gehalten zu liegen. Die SWP Theorie kann natürlich ebenfalls zur Berechnung von Binodalen herangezogen werden.²²⁹ Leider ergeben die Berechnungen keine signifikante Verbesserung gegenüber der FH Theorie. Daher soll das Phasenverhalten im Folgenden ausschließlich im Rahmen der FOV Theorie diskutiert werden.

Die freie Mischungsenthalpie ΔG^M kann definiert werden als die Summe des so genannten Flory–Huggins Beitrags, d.h. der freien Mischungsenthalpie einer ideal athermischen Polymischung, und einer Exzessgröße ΔG^E :

$$\Delta G^M = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 \right) + \Delta G^E \quad (4.6)$$

Im Formalismus der FOV Theorie ergibt sich ΔG^E zu

$$\begin{aligned} \Delta G^E = 3v^* & \left[\phi_1 p_1^* \tilde{T}_1 \ln \left(\frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right) + \phi_2 p_2^* \tilde{T}_2 \ln \left(\frac{\tilde{v}_2^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right) \right] \\ & + v^* \left[\phi_1 p_1^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \phi_2 p_2^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \frac{\phi_1 \theta_2}{\tilde{v}} X_{12} \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

Der erste Klammerausdruck entspricht der nichtkombinatorischen Entropie, welche durch die Unterschiede im freien Volumen der beiden Polymere bedingt wird, der zweite Klammerausdruck entspricht der Mischungsenthalpie. Die Definitionen der verschiedenen Größen sind in Kapitel 1 ausführlich dargestellt. Zur Berechnung des Phasengleichgewichtes muss die erste Ableitung von ΔG^M nach dem Volumenbruch berechnet werden. Für die folgenden Berechnungen ist es jedoch zweckmäßiger, zunächst die Ableitung von ΔG^E nach dem Volumenbruch zu bilden. Entsprechende Differentiation von Gleichung (4.7) ergibt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial \phi_2} \right)_{p,T} = 3v^* & \left[\phi_1 p_1^* \tilde{T}_1 \ln \left(\frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right) + \phi_2 p_2^* \tilde{T}_2 \ln \left(\frac{\tilde{v}_2^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right) \right] \\ & + v^* \left[\frac{p_2^*}{\tilde{v}_2} - \frac{p_1^*}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} (p_2^* - p_1^*) + \frac{X_{12}}{\tilde{v}} \left(\frac{\phi_1 s_1 / s_2}{(\phi_1 s_1 / s_2 + \phi_2)^2} - \theta_2 \right) \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

Zwei koexistierende Phasen befinden sich im Gleichgewicht, wenn die chemischen Potentiale μ_i in beiden Phasen für jede Komponente gleich sind, d.h. wenn $\mu_1^I = \mu_1^{II}$ und $\mu_2^I = \mu_2^{II}$ ist.

Diese Bedingungen können auch wie folgt formuliert werden:

$$\begin{aligned} \left[\Delta G^M - \phi_2 \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial \phi_2} \right)_{p,T} \right]^I &= \left[\Delta G^M - \phi_2 \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial \phi_2} \right)_{p,T} \right]^{II} \\ \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial \phi_2} \right)_{p,T}^I &= \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial \phi_2} \right)_{p,T}^{II} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (4.6) bis (4.8) erhält man nach Umstellen die Bedingungen

$$0 = \frac{1}{r_1} \ln \left(\frac{1 - \phi_2^{\text{II}}}{1 - \phi_2^{\text{I}}} \right) - (\phi_2^{\text{II}} - \phi_2^{\text{I}}) \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) + \left[\Delta G^{\text{E}} - \phi_2 \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{E}}}{\partial \phi_2} \right) \right]^{\text{II}} - \left[\Delta G^{\text{E}} - \phi_2 \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{E}}}{\partial \phi_2} \right) \right]^{\text{I}} \quad (4.10)$$

$$0 = \frac{1}{r_2} \ln \left(\frac{\phi_2^{\text{II}}}{\phi_2^{\text{I}}} \right) - \frac{1}{r_1} \ln \left(\frac{1 - \phi_2^{\text{II}}}{1 - \phi_2^{\text{I}}} \right) + \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{E}}}{\partial \phi_2} \right)_{p,T}^{\text{II}} - \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{E}}}{\partial \phi_2} \right)_{p,T}^{\text{I}}$$

Wenn ein bestimmter Startwert von ϕ_2^{I} gewählt wird, kann der korrespondierende Volumenbruch ϕ_2^{II} der koexistierenden Phase II und die Gleichgewichtstemperatur aus den Gleichungen (4.10) berechnet werden. Dafür müssen acht verschiedene Parameter bekannt sein: je drei charakteristische Parameter für die Reinkomponenten (p^* , v_{sp}^* , T^*), das Verhältnis der Kontaktoberflächen s_1/s_2 sowie der Energieparameter X_{12} . Im Folgenden bezieht sich Index 1 auf das TMOS und Index 2 auf die SAN Komponente. Das Verhältnis $s_1/s_2 = s_{\text{TMOS}}/s_{\text{SAN}}$ wurde mit der Gruppenbeitragsmethode von Bondi^{87,88} abgeschätzt. Die entsprechenden Werte sind zusammen mit den charakteristischen Parametern in Tabelle 4.4 aufgeführt. Der Parameter X_{12} wurde aus den jeweiligen Phasendiagrammen wie folgt bestimmt: X_{12} wurde so lange variiert, bis die berechnete kritische Temperatur mit der experimentellen übereinstimmte. Die entsprechenden Werte sind $X_{12} = 3,44$ MPa für den Blend SAN29/TMOS18 und $X_{12} = 4,30$ MPa für den Blend SAN33/TMOS14. Die mit diesen Werten berechneten Binodalen sind in Form gestrichelter Linien in Abbildung 4.4 a) und b) dargestellt. Man erkennt, dass die FOV Theorie im Vergleich zur FH und SWP Theorie zu einer deutlich besseren Beschreibung des experimentellen Phasenverhaltens führt, obgleich die Übereinstimmung noch nicht zufriedenstellend ist. Die Verbreiterung der Kurven resultiert im Wesentlichen aus der größeren Oberfläche des TMOS im Vergleich zum SAN, was sich im Parameter $s_{\text{TMOS}}/s_{\text{SAN}}$ widerspiegelt.

Die obige Betrachtung vernachlässigt indes die Molmassenverteilung, welche jedoch einen enormen Einfluss auf das Phasenverhalten haben kann.²³⁰ Wie Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, weisen beide Komponenten eine beachtliche Polydispersität auf. Das legt die Vermutung nahe, dass die Beachtung von Polydispersitätseffekten helfen könnte, die experimentellen Daten besser zu beschreiben. Prinzipiell existieren zwei verschiedene Methoden um die Molmassenverteilung von Polymeren in thermodynamische Berechnungen einzubeziehen.

Bei der ersten Methode, der so genannten "Pseudokomponentenmethode", wird das Polymer als Mischung einer diskreten Anzahl an Komponenten mit unterschiedlichen Molmassen betrachtet. Bei der zweiten, der so genannten "kontinuierlichen Thermodynamik",^{231,232} wird eine analytisch lösbare, kontinuierliche Verteilungsfunktion zugrunde gelegt um die Molmassenverteilung zu beschreiben. Eine solche Funktion ist z.B. die Schultz-Flory Verteilungsfunktion, die sich auf Segmente bezogen wie folgt formulieren lässt:

$$W = \frac{k^k}{\bar{r} \Gamma(k)} \left(\frac{r}{\bar{r}}\right)^k \exp\left(-k \frac{r}{\bar{r}}\right) \quad (4.11)$$

wobei $\Gamma(k)$ die Gammafunktion und \bar{r} die zahlenmittlere Segmentzahl sind. Der Parameter k beschreibt die Polydispersität durch $k = (M_w/M_n - 1)^{-1}$. Nimmt man diese Verteilungsfunktion für beide Polymere an und folgt dem Ansatz von Rätzsch und Kehlen²³², erhält man die folgenden Gleichgewichtsbedingungen:

$$0 = \frac{k_1}{\bar{r}_1^I} \left[1 - \left(\frac{1 - \phi_2^I}{1 - \phi_2^{II}} \right)^{\frac{1}{k_1+1}} \right] + \frac{1 - \phi_2^I}{\bar{r}_1^I} \left[1 - \left(\frac{1 - \phi_2^{II}}{1 - \phi_2^I} \right)^{\frac{k_1}{k_1+1}} \right] + \frac{\phi_2^I}{\bar{r}_2^I} \left[1 - \left(\frac{\phi_2^{II}}{\phi_2^I} \right)^{\frac{k_2}{k_2+1}} \right] + \left[\Delta G^E - \phi_2 \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial \phi_2} \right)_{p,T} \right]^{II} - \left[\Delta G^E - \phi_2 \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial \phi_2} \right)_{p,T} \right]^I \quad (4.12)$$

$$0 = \frac{k_2}{\bar{r}_2^I} \left[1 - \left(\frac{\phi_2^I}{\phi_2^{II}} \right)^{\frac{1}{k_2+1}} \right] - \frac{k_1}{\bar{r}_1^I} \left[1 - \left(\frac{1 - \phi_2^I}{1 - \phi_2^{II}} \right)^{\frac{1}{k_1+1}} \right] + \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial \phi_2} \right)_{p,T}^{II} - \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial \phi_2} \right)_{p,T}^I$$

Für $k_1 \rightarrow \infty$ und $k_2 \rightarrow \infty$ gehen Gleichungen (4.12) in Gleichungen (4.10) über. Die Berechnungen unter Beachtung der Polydispersität ergeben etwas kleinere Werte für die jeweiligen Parameter: $X_{12} = 1,60$ MPa für SAN29/TMOS18 bzw. $X_{12} = 2,15$ MPa für SAN33/TMOS14. Die berechneten Binodalen sind in Abbildung 4.4 a) und b) in Form durchgezogener Linien dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, verursacht die Polydispersität eine signifikante Verbreiterung der Binodalen. Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten ist zufrieden stellend.

Analog zu dem für den χ -Parameter in Homopolymer/Copolymer Blends vorgeschlagenen binären Wechselwirkungsmodell²¹²⁻²¹⁴ kann auch der Wechselwirkungsenergie-Parameter X_{12} aus entsprechenden Segmentwechselwirkungsenergie-Parametern X_{ij} berechnet werden.²³³ Für den vorliegenden Blend formuliert sich die Beziehung wie folgt

$$X_{12} = \theta_S X_{S/T} + \theta_{AN} X_{AN/T} - \frac{s_{TMOS}}{s_{SAN}} \phi_S \theta_{AN} X_{S/AN} \quad (4.13)$$

wobei ϕ_S der Volumenbruch von Styrol im SAN und θ_i der Oberflächenbruch des Segmentes i im Copolymer ($\theta_S = 1 - \theta_{AN}$) sind. Die Definition von θ_{AN} erfolgt analog zu Gl. (1.41)

$$\theta_{AN} = \frac{\phi_{AN}}{\phi_{AN} + \phi_S s_S / s_{AN}} \quad (4.14)$$

Das Verhältnis s_{AN}/s_S wurde mit Hilfe der Bondi Methode^{87,88} zu 1,123 abgeschätzt. Zur Berechnung von X_{12} nach Gleichung (4.13) müssen alle drei X_{ij} Parameter bekannt sein, allerdings können Werte für $X_{AN/T}$ bzw. $X_{S/AN}$ nicht aus experimentellen Daten ermittelt werden, da die Phasendiagramme der hypothetischen Blends PAN/TMOS und PS/PAN experimentell nicht zugänglich sind. Hingegen publizierten Callaghan und Paul²²¹ Phasendiagramme von Blends aus TMOS48 mit vier verschiedenen Oligostyrolen, deren Molmasse und Molmassenverteilung ebenfalls bekannt sind.²³⁴ Aus diesen Phasendiagrammen kann direkt der Parameter $X_{S/T}$ bestimmt werden. Da für TMOS48 nur M_w bekannt ist, wurde ein Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 2$ angenommen, was eine Segmentzahl von $r_{TMOS48} = 44$ ergibt. Für die vier Oligostyrole wurden folgende Segmentzahlen verwendet: $r_{OS} = 11, 13, 18$ und 61 für die Oligomere "PS0.58", "PS0.68", "PS0.95" und "PS2.95". Die charakteristischen Werte von Polystyrol wurden von Sawpan et al.⁷⁰ übernommen. Die Anpassung der vier Phasendiagramme mit den oben aufgeführten Parametern ergab vier verschiedene Werte des $X_{S/T}$ Parameters (s. Tabelle 4.5). Eine Auftragung von $X_{S/T}$ über der kritischen Temperatur T_{crit} des entsprechenden Blendes (s. Abbildung 4.6) zeigt, dass $X_{S/T}$ temperaturabhängig ist, obwohl gemeinhin das Gegenteil vorausgesetzt wird.^{**} Diese Temperaturabhängigkeit kann sehr gut durch eine Funktion der Form $X_{S/T} = A + B/T$ beschrieben werden.

** Analog zur Definition des charakteristischen Druckes p^* wird X_{12} definiert als $X_{12} \equiv s_1 \Delta \eta / 2v^{*2}$, s. Gl. (1.40). Per Definition sind jedoch alle Größen auf der rechten Seite der Gleichung Konstanten. Demnach sollte X_{12} ebenfalls temperaturunabhängig sein. Gleiches gilt natürlich auch für p^* . Da allerdings p^* entgegen der theoretischen Annahme tatsächlich mit der Temperatur variiert, kann das auch für X_{12} erwartet werden. Daher liegt nahe, dass die Annahme $\Delta \eta = const$ nicht gerechtfertigt ist.

Tabelle 4.5: Kritische Temperatur T_{crit} ^{a)} und Segmentwechselwirkungsenergie-Parameter $X_{S/T}$ ^{b)} für Blends aus TMOS48 mit verschiedenen Oligostyrolen.

Oligostyrol	PS0.58	PS0.68	PS0.95	PS2.95
$T_{\text{crit}} / ^\circ\text{C}$	150	171	180	293
$X_{S/T} / \text{MPa}$	7,60	7,27	6,12	4,26

a) Entnommen aus [221]. b) Bestimmt durch Anpassung der in [221] berichteten Phasendiagramme.

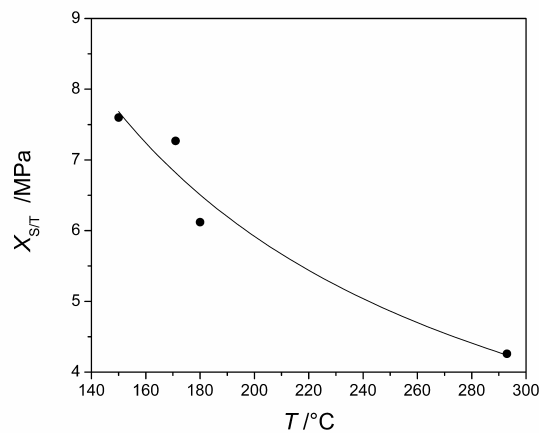


Abbildung 4.6: Variation des Segmentwechselwirkungsenergie-Parameters $X_{S/T}$ mit der Temperatur. Die Werte wurden durch Anpassung experimenteller Phasendiagramme²²¹ erhalten. Die durchgezogene Linie entspricht einer Regressionsfunktion der Form $X_{S/T} = A + B/T$.

Da die UCSTs der hier untersuchten Blends im Temperaturbereich zwischen 210 °C und 240 °C liegen (mit Ausnahme des Blends SAN33/TMOS18, s. Abbildung 4.4d) wird für die folgende Diskussion für $X_{S/T}$ ein Wert von 5,2 MPa – entsprechend $T = 230$ °C – angenommen.

Die verbleibenden Parameter $X_{AN/T}$ und $X_{S/AN}$ wurden aus den experimentellen X_{12} Parameter wie folgt erhalten. Da sich das Verhältnis der Kontaktflächen $s_{\text{TMOS}}/s_{\text{SAN}}$ mit der Zusammensetzung des Copolymeren ändert, muss es für jedes SAN separat berechnet werden. Abbildung 4.7 a) zeigt die Variation von $s_{\text{TMOS}}/s_{\text{SAN}}$ mit dem Volumenbruch an Acrylnitril ϕ_{AN} im SAN Copolymer. Nichtlineare Regression mit einem Polynom zweiten Grades ergibt

$$s_{\text{TMOS}}/s_{\text{SAN}} = 1,14 + 0,054\phi_{\text{AN}} + 0,055\phi_{\text{AN}}^2 \quad (4.15)$$

Nach Substitution in Gl. (4.13) und mit Hilfe der Gl. (4.14) erhält man schließlich

$$X_{12} = \left(1 - \frac{\phi_{AN}}{\phi_{AN} + (1 - \phi_{AN})s_S/s_{AN}}\right) X_{S/T} + \left(\frac{\phi_{AN}}{\phi_{AN} + (1 - \phi_{AN})s_S/s_{AN}}\right) X_{AN/T} - (1,14 + 0,054\phi_{AN} + 0,055\phi_{AN}^2)(1 - \phi_{AN}) \left(\frac{\phi_{AN}}{\phi_{AN} + (1 - \phi_{AN})s_S/s_{AN}}\right) X_{S/AN} \quad (4.16)$$

der nur von ϕ_{AN} abhängig ist. Das heißt, aus einer Auftragung der experimentellen X_{12} Werte zusammen mit $X_{S/T} = 5,2$ MPa (welcher faktisch dem X_{12} Parameter eines PS/TMOS18 Blends entspricht) als Funktion von ϕ_{AN} können die beiden unbekanntes X_{ij} gewonnen werden. Diese Auftragung ist in Abbildung 4.7 b) gezeigt. Eine Regression mittels Gleichung (4.16) liefert $X_{AN/T} = 24,1$ MPa und $X_{S/AN} = 40,9$ MPa. Der Wert von $X_{S/AN}$ stimmt gut mit den Werten von Shimomai et al. (45,1 MPa)²³⁵ und Tang et al. (44,8 MPa)²³⁶ überein.

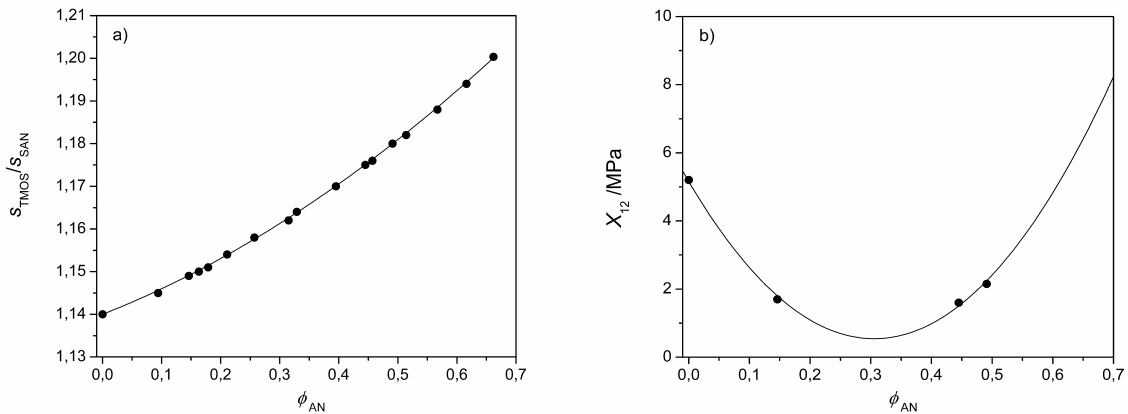


Abbildung 4.7: a) Variation des Kontaktoberflächenverhältnisses s_{TMOS}/s_{SAN} mit dem Volumenbruch des Acrylnitrils in SAN Copolymeren. Die durchgezogene Kurve ist das Resultat einer nichtlinearen Regression der Daten mittels eines Polynoms zweiten Grades. b) Wechselwirkungsenergie-Parameter X_{12} für Blends aus TMOS18 mit SAN Copolymeren als Funktion der Copolymer Zusammensetzung. Die Kurve wurde mittels Gleichung (4.13) und den im Text diskutierten X_{ij} Parametern berechnet.

Mit Hilfe der bestimmten Parameter lassen sich nun auch weitere thermodynamische Größen berechnen, z.B. Mischungs- oder Exzessgrößen. Die Mischungsenthalpie ΔH^M in SAN/TMOS Blends ist generell positiv, aber klein. So ergibt sich zum Beispiel für einen 50/50 Blend aus SAN29 und TMOS18 mit $X_{12} = 3,44$ MPa eine Mischungsenthalpie von $0,621 \text{ J mol}^{-1}$ bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch den Einfluss der Polydispersität ($X_{12} = 1,60$ MPa) reduziert

sich dieser Wert auf $0,282 \text{ J mol}^{-1}$. In erster Näherung kann das SAN/TMOS System als athermisch betrachtet werden. Folglich liegt die Ursache für die beobachtete partielle Mischbarkeit in einem substantiellen Beitrag der kombinatorischen Entropie zu ΔG_M , bedingt durch den oligomeren Charakter des TMOS. Weiterhin ist das Exzessvolumen ΔV^E klein aber positiv. Die Größenordnung bewegt sich hier im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

4.4 Zusammenfassung

Für verschiedene Styrol-Acrylnitril (SAN) Copolymere und zwei Tetramethylbisphenol A Oligosulfone (TMOS) wurde das Druck-Volumen-Temperatur-Verhalten untersucht und die Daten mit Hilfe der Zustandsgleichungstheorien von Sako–Wu–Prausnitz (SWP) und Flory–Orwoll–Vrij (FOV) analysiert. Die experimentellen Isobaren konnten durch die SWP Theorie mit größerer Präzision reproduziert werden als das mit der FOV Theorie möglich war. Das gilt insbesondere für höhere Drücke. Die Ursache dafür liegt in der Wahl des Potentials zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen.

Aus den SAN Copolymeren und den Oligosulfonen wurden Blends hergestellt und diese hinsichtlich Mischbarkeit mittels Trübungspunkt- und DSC-Messungen untersucht. Das System SAN/TMOS zeigt partielle Mischbarkeit mit einer oberen kritischen Mischungstemperatur (UCST). Weiterhin tritt ein Mischbarkeitsfenster auf, d.h. die UCST variiert stark mit der Zusammensetzung der Copolymere so dass es Blends gibt, welche im untersuchten Temperaturbereich komplett mischbar sind. Die experimentell ermittelten Trübungspunktkurven waren außergewöhnlich breit und konnten weder durch die Flory–Huggins Theorie noch durch die beiden Zustandsgleichungstheorien erfolgreich beschrieben werden. Erst durch die Berücksichtigung der Polydispersitäten konnte mit Hilfe der FOV Theorie eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Trübungspunktkurven erzielt werden. Aus den Phasendiagrammen wurden die Wechselwirkungsenergie-Parameter X_{12} durch Anpassen der theoretischen an die experimentelle kritische Temperatur erhalten. Die Mischungsenthalpie im System SAN/TMOS ist generell positiv aber klein, d.h. es handelt sich um einen annähernd athermischen Blend. Das wiederum bedeutet, dass die partielle Mischbarkeit nur durch einen substantiellen Beitrag der kombinatorischen Entropie – bedingt durch den oligomeren Charakter des TMOS – verursacht werden kann. Für hochmolekulares TMOS kann daher vollständige Unmischbarkeit mit SAN Copolymeren erwartet werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der Untersuchungen im zweiten Kapitel der vorliegenden Arbeit waren mischbare Blends aus Poly(ethylenoxid) (PEO) und Poly(methylacrylat) (PMA). Zunächst wurde das Druck-Volumen-Temperatur- (pVT) -Verhalten der Blends in der Schmelze über den gesamten Zusammensetzungsbereich studiert und mit Hilfe der Flory–Orwoll–Vrij (FOV) Zustandsgleichung diskutiert. Sämtliche thermodynamischen Größen, wie thermischer Ausdehnungskoeffizient, isotherme Kompressibilität, Dichte, freies Volumen oder die charakteristischen Parameter variierten nichtlinear mit der Blendzusammensetzung. Der Flory–Huggins Parameter χ war negativ. Zusammen mit dem Vorliegen einer einzigen, zusammensetzungsabhängigen Glasübergangstemperatur ist das ein starkes Indiz für eine vollständige Mischbarkeit von PEO und PMA in der Schmelze.

Anschließend wurde die Oberflächenspannung der Blends in der Schmelze mit der Methode des liegenden Tropfens bestimmt. Die Oberflächenspannung variierte stark mit der Blendzusammensetzung. Bedingt durch Anreicherung der Komponente mit der niedrigeren Oberflächenspannung (PMA) an der Oberfläche der Schmelze traten negative Abweichungen von additivem Verhalten auf. Zusätzlich wurde ein Minimum in der zusammensetzungsabhängigen Oberflächenspannung bei niedrigen PEO-Gehalten beobachtet. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass dieses Minimum durch eine Selbstassoziation des PEO im Bulk durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verursacht wird. In zukünftigen Arbeiten sollte geklärt werden, ob diese Hypothese korrekt ist. Dies kann z.B. durch eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung an der Oberfläche erfolgen. Des Weiteren wäre es interessant zu prüfen, ob dieses System eine Ausnahme bildet, oder ob es andere gibt, die ein vergleichbares Verhalten zeigen.

Das dritte Kapitel dieser Arbeit behandelte die vergleichende Untersuchung des Kristallisations- und Schmelzverhaltens eines PEO in mischbaren Blends mit PMA und in den entsprechenden PEO-*b*-PMA Blockcopolymeren über einen großen Zusammensetzungsbereich. Die Zusammensetzung der Blockcopolymeren wurde dazu über die Kettenlänge des PMA Blockes gesteuert. Für die Untersuchungen wurden DSC-Messungen und temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) verwendet. Die DSC-Messungen an isotherm kristallisierten Proben zeigten, dass sich die Schmelztemperatur der Blockcopolymeren mit zunehmendem

Anteil an PMA deutlich stärker zu niedrigeren Temperaturen verschob, als das bei den Blends der Fall war. Die SAXS Messungen ergaben, dass das reine PEO und das PEO in den Blends bei isothermer Kristallisation kinetisch bedingt mit einfach gefalteten Ketten kristallisierten und während des Aufheizens bis zur Schmelztemperatur eine Verdickung zu gestreckten Ketten stattfand. Im Falle der Blockcopolymeren variierte der Faltungsgrad der Ketten nach abgeschlossener isothermer Kristallisation mit der Länge des PMA-Blockes. Während des Aufheizens zur Schmelztemperatur fand auch in den Blockcopolymeren eine Verdickung zu weniger gefalteten Ketten statt, allerdings konnte ab einer bestimmten PMA-Blocklänge der gestreckte Zustand nicht mehr beobachtet werden. Stattdessen wurden bei mittleren und größeren Blocklängen einfach bzw. zweifach gefaltete PEO-Ketten kurz vor dem Schmelzen beobachtet. Die endgültige Morphologie wird durch die entgegengesetzt wirkenden Tendenzen der beiden Blöcke verursacht: der PMA-Block strebt einem Maximum an Entropie entgegen, nämlich der *random coil* Konformation, während der PEO-Block nach einem Minimum an freier Enthalpie, d.h. nach einem Minimum an Kettenfaltungen, strebt. Es stellt sich eine Gleichgewichtsmorphologie ein, in der die PEO-Ketten n -fach gefaltet und die PMA-Ketten leicht gestreckt sind. Mit Hilfe der Gibbs–Thomson Extrapolationsmethode wurden die Gleichgewichtsschmelztemperaturen der Blends und der Blockcopolymeren bestimmt. Die Erniedrigung der Gleichgewichtsschmelztemperaturen war in den Blockcopolymeren wesentlich größer als in den Blends. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass durch die erzwungene Streckung der PMA-Ketten der Entropiegewinn während des Schmelzens in den Blockcopolymeren größer ist, als in den Blends. Bei als konstant angenommener Schmelzenthalpie des PEO würde dies zu einer niedrigeren Gleichgewichtsschmelztemperatur im Vergleich zu einem Blend gleicher Zusammensetzung führen.

Da noch nicht genau verstanden ist, welchen konkreten Einfluss die Größe – genauer gesagt der sterische Anspruch – des nichtkristallisierbaren Monomers auf die Gleichgewichtsmorphologie ausübt, wären weiterführende/ergänzende Untersuchungen in diese Richtung sicherlich sinnvoll. Um ein umfassenderes Verständnis der Kristallisations- und Schmelzvorgänge in Blockcopolymeren, deren Komponenten in der Schmelze mischbar sind, zu erhalten, könnten die hier durchgeführten Untersuchungen auch auf Blockcopolymeren mit unterschiedlicher Architektur erweitert werden, so z.B. auf Sternblockcopolymeren oder Blockcopolymeren mit zyklischen Blöcken. Um zu klären, ob die Flory–Huggins Parameter χ in den Blends und den Blockcopolymeren tatsächlich gleich sind, oder ob und wie stark sie sich unterscheiden, könnten Kleinwinkelneutronenstreuungs-Experimente (SANS) durchgeführt werden.

Im vierten Kapitel der vorliegenden Arbeit wurde das Phasenverhalten von Blends aus niedermolekularen Tetramethylbisphenol A Oligosulfonen (TMOS) und Styrol-Acrylnitril Copolymeren (SAN) untersucht. Das SAN/TMOS System zeigte eine obere kritische Lösungstemperatur (UCST) und zusätzlich ein ausgeprägtes Mischbarkeitsfenster, d.h. die UCST variierte stark mit der Zusammensetzung der SAN Copolymere. Mit Hilfe von Trübungspunktmessungen wurden die Phasendiagramme verschiedener SAN/TMOS Blends bestimmt. Es zeigte sich, dass die experimentell bestimmten Trübungspunktkurven außergewöhnlich breit waren. Dies konnte weder durch die Flory–Huggins Theorie noch durch die Zustandsgleichungstheorien von Sako, Wu und Prausnitz (SWP) oder Flory, Orwoll und Vrij (FOV) erklärt werden. Erst durch die Berücksichtigung der Molmassenverteilungen der Polymere gelang es, mit Hilfe der FOV Theorie eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Trübungspunktkurven zu erzielen. Weiterhin wurde das pVT -Verhalten der reinen Polymere untersucht. Hier zeigte sich hingegen, dass die experimentellen Daten mit Hilfe der SWP Theorie mit wesentlich größerer Genauigkeit beschrieben werden konnten als mit der FOV Theorie. Insbesondere bei höheren Drücken führte die FOV Theorie zu großen Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Isobaren. In fortführenden Arbeiten sollte daher untersucht werden, ob mit der SWP Theorie auch bei anderen Polymeren eine ähnlich präzise Beschreibung des pVT -Verhaltens möglich ist. Ferner wäre es interessant zu prüfen, ob sich die Erweiterung der SWP Theorie auf Mischungen so modifizieren lässt, dass eine bessere Beschreibung experimenteller Phasendiagramme ermöglicht wird.

Literaturverzeichnis

- 1 Flory, P.J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 660–661
- 2 Flory, P.J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 51–61
- 3 Huggins, M.L. Solutions of Long Chain Compounds. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 440
- 4 Huggins, M.L. Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds. *J. Phys. Chem.* **1942**, 46, 151–158
- 5 Huggins, M.L. Thermodynamic Properties of Solutions of Long-Chain Compounds. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1942**, 43, 1–32
- 6 Meyer, K.H.; Lühdemann, R. Über das Verhalten höher molekularer Verbindungen in Lösung. I. Dampfdruckerniedrigung und osmotischer Druck. *Helv. Chim. Acta* **1935**, 18, 307–332
- 7 Meyer, K.H. Propriétés de Polymères en Solution XVI. Interprétation Statistique des Propriétés Thermodynamiques de Systèmes Binaires Liquides. *Helv. Chim. Acta* **1940**, 23, 1063–1070
- 8 Gee, G.; Treloar, L.R.G. The Interaction Between Rubber and Liquids. 1. A Thermodynamical Study of the System Rubber-Benzene. *Trans. Faraday Soc.* **1942**, 38, 147–
- 9 Guggenheim, E.A. Statistical Thermodynamics of Co-operative Systems (A Generalization of the Quasi-chemical method). *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 44, 1007–1012
- 10 Lambert, S.M.; Song, Y.; Prausnitz, J.M. Equations of State for Polymer Systems. In *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Part II*. Sengers, J.V.; Kayser, R.F.; Peters, C.J.; White Jr., H.J. (Hrsg.) 1. Aufl. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2000, S. 523 ff.
- 11 Flory, P.J.; Orwoll, R.A.; Vrij, A. Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State of Normal Paraffin Hydrocarbons. *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3507–3514
- 12 Flory, P.J.; Orwoll, R.A.; Vrij, A. Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II. Liquid Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons. *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3515–3520
- 13 Flory, P.J. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1833–1837
- 14 Prigogine, I.; Bellemans, A.; Mathot, V. In *The Molecular Theory of Solutions*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1957
- 15 Flory, P.J.; Ellenson, J.L.; Eichinger, B.E. Thermodynamics of Mixing of *n*-Alkanes with Polyisobutylene. *Macromolecules* **1968**, 1, 279–284
- 16 Sanchez, I.C.; Lacombe, R.H. An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2352–2362
- 17 Lacombe, R.H.; Sanchez, I.C. Statistical Thermodynamics of Fluid Mixtures. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2568–2580
- 18 Simha, R.; Somcynsky, T. On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Liquids. *Macromolecules* **1969**, 2, 342–350
- 19 Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1709–1721
- 20 Huang, S.H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 2284–2294

- 21 Song, Y.; Lambert S.M.; Prausnitz, J.M. A Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State for Normal Fluids and Polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 1047–1057
- 22 Sako, T.; Wu, A.H.; Prausnitz, J.M. A Cubic Equation of State for High-pressure Phase Equilibria of Mixtures Containing Polymers and Volatile Fluids. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 1839–1858
- 23 Tochigi, K.; Matsumoto, T.; Kurihara, K.; Ochi, K. Estimation of PVT for Polymers and Solvent Activities in Polymer Solutions Using Simplified Parameters for the Sako–Wu–Prausnitz Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1094–1097
- 24 Tork, T.; Sadowski, G.; Arlt, W.; de Haan, A.; Krooshof, G. Modeling of High-pressure Phase Equilibria Using the Sako–Wu–Prausnitz Equation of State. I. Pure-components and Heavy *n*-Alkane Solutions. *Fluid Phase Equilibria* **1999**, *163*, 61–77
- 25 Tork, T.; Sadowski, G.; Arlt, W.; de Haan, A.; Krooshof, G. Modeling of High-pressure Phase Equilibria Using the Sako–Wu–Prausnitz Equation of State. II. Vapour-liquid Equilibria and Liquid-liquid Equilibria in Polyolefin Systems. *Fluid Phase Equilibria* **1999**, *163*, 79–98
- 26 Wu, S. Surface and Interfacial Tensions of Polymer Melts. I. Polyethylene, Polyisobutylene, and Polyvinylacetate. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *31*, 153–161
- 27 Wu, S. Surface and Interfacial Tensions of Polymer Melts. II. Poly(methyl methacrylate), Poly(*n*-butyl methacrylate), and Polystyrene. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 632–638
- 28 Lau, Y.W.; Burns, C.M. A Pendant Drop-Sessile Drop Approach for the Determination of Surface Tension. *Surface Sci.* **1972**, *30*, 478–482
- 29 Anastasiadis, S.H.; Chen, J.-C.; Koberstein, J.T.; Siegel, A.F.; Sohn, J.E.; Emerson, J.A. The Determination of Interfacial Tension by Video Image Processing of Pendant Fluid Drops. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *119*, 55–66
- 30 Song, B.; Springer, J. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing: 1. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 64–76
- 31 Song, B.; Springer, J. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing: 2. Experimental. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 77–91
- 32 Roe, R.-J. Surface Tension of Polymer Liquids. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2013–2017
- 33 Gaines Jr., G.L. Surface and Interfacial Tension of Polymer Liquids—A Review. *Polym. Eng. Sci.* **1972**, *12*, 1–11
- 34 Wu, S. In *Polymer Interface and Adhesion*. New York: Marcel Dekker Inc., 1982, S. 67 ff.
- 35 Dee, G.T.; Sauer, B.B. The Surface Tension of Polymer Liquids. *Adv. Phys.* **1998**, *47*, 161–205
- 36 Moreira, J.C.; Demarquette, N.R. Influence of Temperature, Molecular Weight, and Molecular Weight Dispersity on the Surface Tension of PS, PP, and PE. I. Experimental. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1907–1920
- 37 Qian, Z.; Minnikanti, V.S.; Sauer, B.B.; Dee, G.T.; Archer, L.A. Surface Tension of Symmetric Star Polymer Melts. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5007–5013
- 38 Rastogi, A.K.; St. Pierre, L. E. Interfacial Phenomena in Macromolecular Systems: III. The Surface Free-Energies of Polyethers. *J. Colloid interface Sci.* **1969**, *31*, 168–175
- 39 Bhatia, Q.S.; Pan, D.H.; Koberstein, J.T. Preferential Surface Adsorption in Miscible Blends of Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether). *Macromolecules* **1988**, *21*, 2166–2175

- 40 Cowie, J.M.G.; Devlin, B.G.; McEwen, I.J. Surface Enrichment in PS/PVME Blends: 2. The Effect of Specific Interactions in the Bulk Mixture. *Polymer* **1993**, *34*, 4130–4134
- 41 Dee, G.T.; Sauer, B.B. The Surface Tension of Polymer Blends: Theory and Experiment. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2771–2778
- 42 Flory, P.J. In *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Wiley, 1969
- 43 Natta, G.; Corradini, P. General Considerations on the Structure of Crystalline Polyhydrocarbons. *Il Nuovo Cimento* **1960**, *15*, 9–39
- 44 Natta, G. Crystalline Synthetic High Polymers with a Sterically Regular Structure. *Il Nuovo Cimento* **1960**, *15*, 3–8
- 45 Takahashi, Y.; Tadokoro, H. Structural Studies of Polyethers, $-(\text{CH})_m\text{-O}-$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **1973**, *6*, 672–675
- 46 Takahashi, Y.; Sumita, I., Tadokoro, H. Structural Studies of Polyethers. IX. Planar Zigzag Modification of Poly(ethylene oxide). *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 2113–2122
- 47 Storks, K.H. An Electron Diffraction Examination of Some Linear High Polymers. *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1753–1761
- 48 Abitz, W.; Gerngross, O.; Herrmann, K. Zur röntgenographischen Strukturereforchung des Gelatinemicrocells. *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 754–755
- 49 Schlesinger, W.; Leeper, H.M. Gutta. I. Single Crystals of Alpha-Gutta. *J. Polym. Sci.* **1953**, *11*, 203–213
- 50 Till Jr., P.H. The Growth of Single Crystals of Linear Polyethylene. *J. Polym. Sci.* **1957**, *24*, 301–306
- 51 Keller, A. A Note on Single Crystals in Polymers: Evidence for a Folded Chain Configuration. *Philosophical Magazine* **1957**, *2*, 1171–1175
- 52 Flory, P.J. On the Morphology of the Crystalline State in Polymers. *J. Amer. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2857–2867
- 53 Fischer, E.W. Studies of Structure and Dynamics of Solid polymers by Elastic and Inelastic Neutron Scattering. *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 1319–1341
- 54 Lauritzen, J.I.; Hoffman, J.D. Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1960**, *64A*, 73–102
- 55 Sadler, D.M. New Explanation for Chain Folding in Polymers. *Nature* **1987**, *326*, 174–177
- 56 Strobl, G. From the Melt via Mesomorphic and Granular Crystalline Layers to Lamellar Crystallites: A Major Route Followed in Polymer crystallization. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *3*, 165–183
- 57 Hugel, T.; Strobl, G.; Thomann, R. Building Lamellae from Blocks: The Pathway Followed in the Formation of Crystallites of Syndiotactic Polypropylene. *Acta Polymerica* **1999**, *50*, 214–217
- 58 Okada, T.; Saito, H.; Inoue, T. Time-Resolved Scattering Studies on the Early Stage of Crystallization in Isotactic Polypropylene. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1908–1911
- 59 Pogodina, N.V.; Siddiquee, S.K.; van Egmond, J.W.; Winter, H.H. Correlation of Rheology and Light Scattering in Isotactic Polypropylene During Early Stages of Crystallization. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1167–1174
- 60 Stribeck, N.; Nöchel, U.; Camarillo, A.A.; Roth, S.V.; Dommach, M.; Bösecke, P. SAXS Study of Oriented Crystallization of Polypropylene from a Quiescent Melt. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4535–4545

- 61 Takeshita, H.; Gao, Y.-J.; Takata, Y.; Takenaka, K.; Shiomi, T.; Wu, C. Formation of Phase Structure and Crystallization Behavior from Disordered Melt for Ethylene-Isoprene Block Copolymers and their Blends *Polymer* **2010**, *51*, 799–806
- 62 Strobl, G. In *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding their Structures and Behavior*. 2. Aufl. Berlin: Springer, 1997
- 63 Strobl, G.; Schneider, M. Direct Evaluation of the Electron Density Correlation Function of Partially Crystalline Polymers. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 1343–1359
- 64 Andreas, J.M.; Hauser, E.A.; Tucker, W.B. Boundary Tension by Pendant Drops. *J. Phys. Chem.* **1938**, *42*, 1001–1019
- 65 Roe, R.-J.; Bachetta, V.L.; Wong, P.M.G. Refinement of Pendant Drop Method for the Measurement of Surface Tension of Viscous Liquid. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4190–4193
- 66 Rotenberg, Y.; Boruvka, L.; Neumann, A.W. Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shape of Axisymmetric Fluid interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*, 169–183
- 67 Hata, T. *Kobunshi* ("High Polymers) **1968**, *17*, 594–605
- 68 Menke, T.J.; Funke, Z.; Maier, R.D.; Kressler, J. Surface Tension Measurements on Ethene–Butene Random Copolymers and Different Polypropenes. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6120–6125
- 69 Funke, Z.; Hotani, Y.; Ougizawa, T.; Kressler, J.; Kammer, H.-W. Equation-of-State Properties and Surface Tension of Ethylene–Vinyl Alcohol Random Copolymers. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2371–2379
- 70 Sawpan, M.A.; Funke, Z.; Weber, M.; Kammer, H.-W.; Kressler, J. Melt Properties of Poly(styrene-co-acrylonitrile) and Poly(butylene terephthalate) and their Interfacial Tension. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 60–68
- 71 Funke, Z.; Schwinger, C.; Adhikari, R.; Kressler, J. Surface Tension in Polymer Blends of Isotactic Poly(propylene) and Atactic Polystyrene. *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *286*, 744–751
- 72 Gaman, A.I.; Napari, I.; Winkler, P.M.; Vehkamäki, H.; Wagner, P.E.; Strey, R.; Viisanen, Y.; Kulmala, M. Homogeneous Nucleation of *n*-Nonane and *n*-Propanol Mixtures: A Comparison of Classical Nucleation Theory and Experiments. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 244502
- 73 Deng, J.; Yang, Y.; He, Y.; Ouyang, G.; Huang, Z. Densities and Surface Tensions of Trimethylbenzene + Dimethyl Carbonate or + Diethyl Carbonate at 298.15 K and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1464–1468
- 74 Papaioannou, D.; Magopoulou, A.; Talilidou, M.; Panayiotou, C. Surface Tensions of Hydrogen-Bonded Systems. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 52–55
- 75 Papaioannou, D.; Panayiotou, C. Surface tensions and Relative Adsorptions in Hydrogen-Bonded Systems. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 457–462
- 76 Piñeiro, Á.; Brocos, P.; Bravo, R.; Amigo, A. A Comprehensive Approach to the Surface Tension of Binary Liquid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *182*, 337–352
- 77 Karlsson, S.; Backlund, S.; Friman, R. Complexation in the Heptanoic Acid–Heptylamine System. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 8–14
- 78 Nose, T. A Hole Theory of Polymer Liquids and Glasses. VI. Mixtures. *Polym. J.* **1972**, *3*, 196–206
- 79 Pedemonte, E.; Burgisi, G. Thermodynamics of Poly(ethylene oxide)–Poly(methyl acrylate) Blends: Prediction of Miscibility Based on the Prigogine–Flory Theory. *Polymer* **1994**, *35*, 3719–3721

- 80 Zoller, P.; Bolli, P.; Pahud, V.; Ackermann, H. Apparatus for Measuring Pressure–Volume–Temperature Relationships of Polymers to 350 °C and 2200 kg/cm². *Rev. Sci. Instrum.* **1976**, *47*, 948–952
- 81 Suzuki, H.; Wunderlich, B. Heat Capacities of Liquids Linear Aliphatic Polyethers. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1985**, *23*, 1671–1679
- 82 Suzuki, H.; Grebowicz, J.; Wunderlich, B. Heat Capacity of Semicrystalline, Linear Poly(oxymethylene) and Poly(oxyethylene). *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 1109–1119
- 83 Fox, T. G. Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System. *Bull. Amer. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123
- 84 Gordon, M.; Taylor, J. S. Ideal Copolymers and the Second-order Transitions of Synthetic Rubbers. I. Non-crystalline Copolymers. *J. Appl. Chem.* **1952**, *2*, 493–500
- 85 Brunacci, A.; Pedemonte, E.; Turturro, A. Determination of the Equation-of-State Parameters of Poly(methyl acrylate). *Polymer* **1992**, *33*, 4428–4431
- 86 Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C. Miscibility Prediction Based on the Corresponding States Theory: Poly(ethylene oxide)/Atactic Poly(methyl methacrylate) System. *Polymer* **1989**, *30*, 393–398
- 87 Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451
- 88 Bondi, A. In *Physical Properties of Molecular Crystals, liquids, and Glasses*. New York: Jon Wiley, 1968, S. 450 ff.
- 89 Suvorova, A.I.; Hassanova, A.H.; Tujkova, I.S. Phase Equilibrium in Blends of Crystalline Poly(ethylene oxide)–Amorphous Poly(methyl acrylate) or Poly(methyl methacrylate). *Polym. Int.* **2000**, *49*, 1014–1016
- 90 Chen, S.J.; Chiew, Y.C.; Gardecki, J.A.; Nilsen, S.; Radosz, M. P-V-T Properties of Alternating Poly(ethylene-propylene) Liquids. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1791–1798
- 91 Dee, G.T.; Walsh, D.J. Equations of State for Polymer Liquids. *Macromolecules* **1988**, *21*, 811–815
- 92 Rodgers, P.A. Pressure-Volume-Temperature Relationships for Polymeric Liquids: A Review of Equations of State and their Characteristic Parameters for 56 Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *48*, 1061–1080
- 93 Rodgers, P.A. Pressure-Volume-Temperature Relationships for Poly(vinylidene fluoride) and Polyamide-11. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 2075–2083
- 94 Yi, Y.X.; Zoller, P. An Experimental and Theoretical Study of the PVT Equation of State of Butadiene and Isoprene Elastomers to 200 °C and 200 MPa. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, *31*, 779–788
- 95 Rudolf, B.; Kressler, J.; Shimomai, K.; Ougizawa, T.; Inoue, T. Evaluation of Equation-of-State Parameters from PVT Data. *Acta Polymerica* **1995**, *46*, 312–318
- 96 Wu, S. Entanglement, Friction, and Free Volume between Dissimilar Chains in Compatible Polymer Blends. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* **1987**, *25*, 2511–2529
- 97 Schmidt, M.; Maurer, F.H.J. Pressure–Volume–Temperature properties and Free Volume Parameters of PEO/PMMA Blends. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 1061–1080
- 98 Wu, S.; Surface and Interfacial Tensions of Polymers, Oligomers, Plasticizers, and Organic Pigments. In *Polymer Handbook*. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. (Hrsg.) 4. Aufl. New York: John Wiley, 1999, S. VI/526 ff.
- 99 Sanchez, I.C. Liquids: Surface Tension, Compressibility, and Invariants. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 405–415

- 100 Funke, Z.; Hotani, Y.; Ougizawa, T.; Kressler, J. Equation-of-State Properties and Surface Tension of Ethylene-Vinyl Alcohol Random Copolymers. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2371–2379
- 101 Kammer, H.-W.; Kressler, J. Bulk and Surface Properties of Random Copolymers in View of the Simha-Somcynsky Equation of State. In *Polymer Physics: From Suspensions to Nanocomposites and Beyond*. Utracki, L.A.; Jamieson, A.M. (Hrsg.) 1. Aufl. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011, S. 323 ff.
- 102 Buff, F.P.; Lovett, R.A. In *Simple Dense Liquids*. Frisch, H.L.; Salsburg, Z.W. (Hrsg.). New York: Academic Press, 1968, S. 17 ff.
- 103 Roe, R.-J. Hole Theory of Surface Tension of Polymer Liquids. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **1966**, *56*, 819–824
- 104 Patterson, D.; Rastogi, A.K. The Surface Tension of Polyatomic Liquids and the Principle of Corresponding States. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1067–1071
- 105 Dee, G.T.; Sauer, B.B. The Principle of Corresponding States for Polymer Liquid Surface Tension. *Polymer* **1995**, *36*, 1673–1681
- 106 Demarquette, N.R.; Moreira, J.C.; Shimizu, R.N.; Samara, M.; Kamal, M.R. Influence of Temperature, Molecular Weight, and Molecular Weight Dispersity on the Surface Tension of Polystyrene, Polypropylene, and Polyethylene. II. Theoretical. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 2201–2212
- 107 Cahn, J.W.; Hilliard, J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 258–267
- 108 Luzar, A. The Contribution of Hydrogen Bonds to Bulk and Surface Thermodynamic Properties of Dimethylsulfoxide-Water Mixtures. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 3603–3613
- 109 Kuo, I.-F.W.; Mundy, C.J. An ab Initio Molecular Dynamics Study of the Aqueous Liquid-Vapor Interface. *Science* **2004**, *303*, 658–660
- 110 Stiopkin, I.V.; Weeraman, C.; Pieniazek, P.A.; Shalhout, F.Y.; Skinner, J.L.; Benderskii, A.V. Hydrogen Bonding at the Water Surface Revealed by Isotopic Dilution Spectroscopy. *Nature*, **2011**, *474*, 192–195
- 111 Belton, J.W.; Evans, M.G. Studies in the Molecular Forces Involved in Surface Formation. II. The Surface Free Energies of Simple Liquid Mixtures. *Trans. Faraday Soc.* **1945**, *41*, 1–12
- 112 Krause, S.; Goh, S.H. In *Polymer Blends Handbook*. Bd. 2. Utracki, L.A. (Hrsg.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. S. 1242 ff.
- 113 Pfefferkorn, D.; Sonntag, S.; Kyeremateng, S.O.; Funke, Z.; Kammer, H.-W.; Kressler, J. Pressure-Volume-Temperature Data and Surface Tension of Blends of Poly(ethylene oxide) and Poly(methyl acrylate) in the Melt. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2010**, *48*, 1893–1900
- 114 Flory, P.J. In *Principles of Polymer Chemistry*. 2. Aufl. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1957. S. 568 ff.
- 115 Nishi, T.; Wang, T.T. Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures. *Macromolecules* **1975**, *8*, 909–915
- 116 Galin, M.; Mathis, A. Structural and Thermodynamic Study of Dimethylsiloxane-Ethylene Oxide PDMS-PEO-PDMS Triblock Copolymers. *Macromolecules* **1981**, *14*, 677–683
- 117 Unger, R.; Beyer, D.; Donth, E. Phase Behaviour in Poly(ethylene oxide-*b*-*t*-butyl methacrylate) Block Copolymers. *Polymer* **1991**, *32*, 3305–3312

- 118 Ishikawa, S. Microphase Separation and Crystallization of Crystalline-Amorphous Type Block Copolymer. 5. Thermal Reproducibility. *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 1621–1624
- 119 Yang, Y.W.; Tanodekaew, S.; Mai, S.M.; Booth, C.; Ryan, A.J.; Bras, W.; Viras, K. Structures of Oxyethylene/Oxybutylene Diblock Copolymers in Their Solid and Liquid States. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6029–6041
- 120 Mai, S.M.; Fairclough, J.P.A.; Viras, K.; Gorrry, P.A.; Hamley, I.W.; Ryan, A.J.; Booth, C. Chain Folding in Semicrystalline Oxyethylene/Oxybutylene Diblock Copolymers. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8392–8400
- 121 Shiomi, T.; Tsukada, H.; Takeshita, H.; Takenaka, K.; Tezuka, Y. Crystallization of Semicrystalline Block Copolymers Containing a Glassy Amorphous Component. *Polymer* **2001**, *42*, 4997–5004
- 122 Hong, S.; Yang, L.; MacKnight, W.J.; Gido, S.P. Morphology of a Crystalline/Amorphous Diblock Copolymer: Poly((ethylene oxide)-*b*-butadiene). *Macromolecules* **2001**, *34*, 7009–7016
- 123 Nojima, S.; Ono, M.; Ashida, T. Crystallization of Block Copolymers II. Morphological Study of Poly(ethylene glycol)-Poly(ϵ -caprolactone) Block Copolymers. *Polym. J.* **1992**, *24*, 1271–1280
- 124 Rangarajan, P.; Register, R.A.; Fetters, L.J. Morphology of Semicrystalline Block Copolymers of Ethylene-(ethylene-alt-propylene). *Macromolecules* **1993**, *26*, 4640–4645
- 125 Rangarajan, P.; Register, R.A.; Adamson, D.H.; Fetters, L.J.; Bras, W.; Naylor, S.; Ryan, A.J. Dynamics of Structure Formation in Crystallizable Block Copolymers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1422–1428
- 126 Richardson, P.H.; Richards, R.W.; Blundell, D.J.; MacDonald, W.A.; Mills, P. Differential Scanning Calorimetry and Optical Microscopy Investigations of the Isothermal Crystallization of a Poly(ethylene oxide)-Poly(methyl methacrylate) Block Copolymer. *Polymer* **1995**, *36*, 3059–3069
- 127 Lee, L.B.; Register, R.A. Equilibrium Control of Crystal Thickness and Melting Point through Block Copolymerization. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7278–7284
- 128 Shin, D.; Shin, K.; Aamer, K.A.; Tew, G.N.; Russell, T.P. A Morphological Study of a Semicrystalline Poly(L-lactic acid-*b*-ethylene oxide-*b*-L-lactic acid) Triblock Copolymer. *Macromolecules* **2005**, *38*, 104–109
- 129 He, C.; Sun, J.; Ma, J.; Chen, X.; Jing, X. Composition Dependence of the Crystallization Behavior and Morphology of the Poly(ethylene oxide)-Poly(ϵ -caprolactone) Diblock Copolymer. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3482–3489
- 130 Hoffman, J.D.; Weeks, J.J. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1962**, *66A*, 13–28
- 131 Arlie, J.P.; Spegt, P.A.; Skoulios, A.E. Etude de la Cristallisation des Polymères. I. Structure Lamellaire de Polyoxyéthylènes de Faible Masse Moléculaire. *Makromol. Chem.* **1966**, *99*, 160–174
- 132 Godovsky, Y.K.; Slonimsky, G.L.; Garbar, N.M. Effect of Molecular Weight on the Crystallization and Morphology of Poly(ethylene oxide) Fractions. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1972**, *38*, 1–21
- 133 Arlie, J.P.; Spegt, P.; Skoulios, A.E. Etude de la Cristallisation des Polymères. II. Structure Lamellaire et Repliement des Chaînes du Polyoxyéthylène. *Makromol. Chem.* **1967**, *104*, 212–229
- 134 Spegt, P. Etude de l'Évolution Structurale de Polyoxyéthylènes Pendant leur Recuit. *Makromol. Chem.* **1970**, *139*, 139–152

- 135 Spegel, P. Rôle de la Masse Moléculaire sur la Structure Lamellaire des Polyoxyéthylènes. *Makromol. Chem.* **1970**, *140*, 167–177
- 136 Cheng, S.Z.D.; Zhang, A.; Barley, J.S.; Chen, J.; Habenschuss, A.; Zschack, P.R. Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low-Molecular-Weight Poly(ethylene oxide) Fractions. 1. From Nonintegral-Folding to Integral-Folding Chain Crystal Transitions. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3937–3944
- 137 Cheng, S.Z.D.; Chen, J.; Barley, J.S.; Zhang, A.; Habenschuss, A.; Zschack, P.R. Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular-Weight Poly(ethylene oxide) Fractions Crystallized from the Melt. 3. Molecular Weight Dependence. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1453–1460
- 138 Song, K.; Krimm, S. Raman Longitudinal Acoustic Mode (LAM) Studies of Folded-Chain Morphology in Poly(ethylene oxide) (PEO). 3. Chain Folding in PEO as a Function of Molecular Weight. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1946–1957
- 139 Kim, I.; Krimm, S. Raman Longitudinal Acoustic Mode Studies of Poly(ethylene oxide) and α,ω -Methoxylated Poly(ethylene oxide) Fractions During Isothermal Crystallization from the Melt. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 1117–1126
- 140 Kovacs, A.J.; Gonthier, A. Crystallization and fusion of Self-Seeded Polymers. II. Growth Rate, Morphology and Isothermal Thickening of Single Crystals of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions. *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1972**, *250*, 530–551
- 141 Buckley, C.P.; Kovacs, A.J. Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions. II. Folded Chain Crystals. *Colloid Polym. Sci.* **1976**, *254*, 695–715
- 142 Tang, X.-F.; Wen, X.-J.; Zhai, X.-M.; Xia, N.; Wang, W.; Wegner, G.; Wu, Z.-H. Thickening Process and Kinetics of Lamellar Crystals of a Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **2007**, *40*, 4386–4388
- 143 Zhai, X.-M.; Wang, W.; Ma, Z.-P.; Wen, X.-J.; Yuan, F.; Tang, X.-F.; He, B. Spontaneous and Inductive Thickenings of Lamellar Crystal Monolayers of Low Molecular Weight PEO Fractions on Surface of Solid Substrates. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1717–1722
- 144 Zhai, X.-M.; Zhang, G.-L.; Ma, Z.-P.; Tang, X.-F.; Wang, W. Thickening Processes of Lamellar Crystal Monolayers of a Low-Molecular-Weight PEO Fraction on a Solid Surface. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 651–657
- 145 Liu, Y.-X.; Li, J.-F.; Zhu, D.-S.; Chen, E.-Q.; Zhang, H.-D. Direct Observation and Modeling of Transient Nucleation in Isothermal Thickening of Polymer Lamellar Crystal Monolayers. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2886–2890
- 146 Rastogi, S.; Spoelstra, A.B.; Goosens, J.G.P.; Lemstra, P.J. Chain Mobility in Polymer Systems: On the Borderline Between Solid and Melt. 1. Lamellar Doubling during Annealing of Polyethylene. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7880–7889
- 147 Dreyfuss, P.; Keller, A. Chain Folding in Polyamides - Studies on Nylon 66, 610, and 612 as Crystallized from Solution. *J. Macromol. Sci.; Part B: Phys.* **1970**, *B4*, 811–836
- 148 Kawaguchi, A.; Murakami, S.; Kajiwara, K.; Katayama, K.-I.; Neger, D. A dynamical Study of the Melting Behavior of Polypivalolactone Single Crystals by the X-ray Diffraction Method. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1989**, *27*, 1463–1476

- 149 Sawayanagi, T.; Tanaka, T.; Iwata, T.; Abe, H.; Doi, Y.; Ito, K.; Fujisawa, T.; Fujita, M. Real-Time Synchrotron SAXS and WAXD Studies on Annealing Behavior of Poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate] Single Crystals. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2201–2208
- 150 Fujita, M.; Sawayanagi, T.; Abe, H.; Tanaka, T.; Iwata, T.; Ito, K.; Fujisawa, T.; Maeda, M. Stereocomplex Formation through Reorganization of Poly(L-lactic acid) and Poly(D-lactic acid) Crystals. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2852–2858
- 151 DiMarzio, E.A.; Guttman, C.M.; Hoffman, J.D. Calculation of Lamellar Thickness in a Diblock Copolymer, One of Whose Components Is Crystalline. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1194–1198
- 152 Whitmore, M.D.; Noolandi, J. Theory of Crystallizable Block Copolymer Blends. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1482–1496
- 153 Alamo, R.G.; Viers, B.D.; Mandelkern, L. A Re-Examination of the Relation Between the Melting Temperature and the Crystallization Temperature: Linear Polyethylene. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3205–3213
- 154 Kressler, J.; Svoboda, P.; Inoue, T. Influence of Copolymer Composition on the Crystallization in PCL/SAN Blends. *Polymer* **1993**, *34*, 3225–3233
- 155 Xu, J.; Bellas, V.; Jungnickel, B.; Stühn, B.; Rehahn, M. Equilibrium Melting Temperature of Poly(ferrocenyl dimethylsilane) in Homopolymers and Lamellar Diblock Copolymers with Polystyrene. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1261–1271
- 156 Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer Crystals: Linear and Nonlinear Hoffman–Weeks Extrapolations. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8219–8229
- 157 Schmidtke, J.; Strobl, G.; Thurn-Albrecht, T. A Four-state Scheme for Treating Polymer Crystallization and Melting Suggested by Calorimetric and Small Angle X-ray Scattering Experiments on Syndiotactic Polypropylene. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5804–5821
- 158 Hauser, G.; Schmidtke, J.; Strobl, G. The Role of Co-units in Polymer Crystallization and Melting: New Insights from Studies on Syndiotactic Poly(propene-*co*-octene). *Macromolecules* **1998**, *31*, 6250–6258
- 159 Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Sadiku, E.; Strobl, G. Steps in the Transition of an Entangled Polymer Melt to the Partially Crystalline State. *New J. Phys.* **1999**, *1*, 17.1–17.29
- 160 Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Strobl, G. Steps in the Formation of the Partially Crystalline State. *Polymer* **2000**, *41*, 8839–8848
- 161 Al-Hussein, M.; Strobl, A. The Melting Line, the Crystallization Line, and the Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polystyrene. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1672–1676
- 162 Strobl, G. Crystallization and Melting of Bulk Polymers: New Observations, Conclusions, and a Thermodynamic Scheme. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 398–442
- 163 Flory, P.J.; Vrij, A. Melting Points of Linear-Chain Homologs. The Normal Paraffin Hydrocarbons. *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3548–3553
- 164 Yamada, K.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Yamazaki, S.; Tagashira, K. Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polypropylene with High Tacticity. 1. Determination by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4790–4801
- 165 Tammann, G. Über eine Methode zur Bestimmung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes einer Kristalllamelle von Ihrer Dicke. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, *110*, 166–168

- 166 Rostami, S.D. Advances in Theory of Equilibrium Melting Point Depression in Miscible Polymer Blends. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 2285–2290
- 167 Rim, P.B.; Runt, J.P. Melting Point Depression in Crystalline/Compatible Polymer Blends. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1520–1526
- 168 Chow, T.S. Miscible Blends and Block Copolymers. Crystallization, Melting, and Interaction. *Macromolecules* **1990**, *23*, 333–337
- 169 Höhne, G.W.H. Another Approach to the Gibbs–Thomson Equation and the Melting Point of Polymers and Oligomers. *Polymer* **2002**, *43*, 4689–4698
- 170 Höhne, G.W.H. Calorimetry on Small Systems – A Thermodynamic Contribution. *Thermochim. Acta* **2003**, *403*, 26–36
- 171 Hirami, M. Crystalline/Crystalline Phase Transitions in Polymer Systems Consisting of Finite-Size Crystals in Each Crystalline Phase: Generalized Gibbs–Thomson Equation. *Macromol. Theory Simul.* **2010**, *19*, 432–439
- 172 Buckley, C.P.; Kovacs, A.J. Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions. I. Extended Chain Crystals. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1975**, *58*, 44–52
- 173 Mizushima, S.-I.; Simanouti, T. Raman Frequencies of *n*-Paraffin Molecules. *J. Amer. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1320–1324
- 174 Song, K.; Krimm, S. Raman Longitudinal Acoustic Mode (LAM) Studies of Folded-Chain Morphology in Poly(ethylene oxide) (PEO). I. Normal Mode Analysis of LAM of a Helical-Chain Oligomer of PEO. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1990**, *28*, 35–50
- 175 Song, K.; Krimm, S. Raman Longitudinal Acoustic Mode (LAM) Studies of Folded-Chain Morphology in Poly(ethylene oxide) (PEO). II. Normal Mode Analysis of Folded-Chain Structures of PEO. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1990**, *28*, 51–61
- 176 Mani, S.; Weiss, R.A.; Hahn, S.F.; Williams, C.E.; Cantino, M.E.; Khairallah, L.H. Microstructure of Block Copolymers of Polystyrene and Poly(ethylene-alt-propylene). *Polymer* **1998**, *39*, 2023–2033
- 177 Förster, S.; Timmann, A.; Konrad, M.; Schellbach, C.; Meyer, A.; Funari, S.S.; Mulvaney, P.; Knott, R. Scattering Curves of Ordered Mesoscopic Materials. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1347–1360
- 178 Hamley, I.; Castelletto, V. Small-Angle Scattering of Block Copolymers. In *Soft-Matter Characterization*. Borsali, R.; Pecora, R. (Hrsg.). 1. Aufl. New York: Springer, 2008, 1021–1081
- 179 Talibuddin, S.; Wu, L.; Runt, J.; Lin, J.S. Microstructure of Melt-Miscible, Semicrystalline Polymer Blends. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7527–7535
- 180 Talibuddin, S.; Runt, J.; Liu, L.Z.; Chu, B. Microstructure Development and Crystallization of Poly(ethylene oxide) and Melt-Miscible PEO Blends. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1627–1634
- 181 Lisowski, M.S.; Liu, Q.; Cho, J.; Runt, J.; Yeh, F.; Hsiao, B.S. Crystallization Behavior of Poly(ethylene oxide) and Its Blends Using Time-Resolved Wide- and Small-Angle X-ray Scattering. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4842–4849
- 182 Shieh, Y.-T.; Lin, Y.-G.; Chen, H.-L. Effect of Supercritical CO₂ on Phase Structure of PEO/PVAc Blends Evaluated from SAXS Absolute Intensity Measurement. *Polymer* **2002**, *43*, 3691–3698
- 183 Fragiadakis, D.; Runt, J. Microstructure and Dynamics of Semicrystalline Poly(ethylene oxide)-Poly(vinyl acetate) Blends. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1028–1034

- 184 Warner, F.P.; MacKnight, W.J.; Stein, R.S. A Small-Angle X-ray Scattering Study of Blends of Isotactic and Atactic Polystyrene. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 2113–2126
- 185 Russell, T.P.; Ito, H.; Wignall, G.D. Neutron and X-ray Scattering Studies on Semicrystalline Polymer Blends. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1703–1709
- 186 Russell, T.P.; Stein, R.S. An Investigation of the Compatibility and Morphology of Semicrystalline Poly(ϵ -caprolactone)–Poly(vinyl chloride) Blends. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 999–1010
- 187 Wang, C.; Thomann, R.; Kressler, J.; Thomann, Y.; Cramer, K.; Stuhn, B.; Svoboda, P.; Inoue, T. Morphology of Banded Spherulites in Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(styrene-*ran*-acrylonitrile) Blends. *Acta Polymerica* **1997**, *48*, 354–362
- 188 Qiu, W.; Pyda, M.; Nowak-Pyda, E.; Habenschuss, A.; Wunderlich, B. Reversibility between Glass and Melting Transitions of Poly(oxyethylene). *Macromolecules* **2005**, *38*, 8454–8467
- 189 Booth, C.; Bruce, J.M.; Buggy, M. Effect of End Groups on the Melting Temperatures of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide). *Polymer* **1972**, *13*, 475–478
- 190 Fraser, M.J.; Cooper, D.R.; Booth, C. Crystallinity and Fusion of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide): Effect of End-group. *Polymer* **1977**, *18*, 852–854
- 191 Cheng, S.Z.D.; Wu, S.S.; Chen, J.; Zhuo, Q.; Quirk, R.P.; von Meerwall, E.D.; Hsiao, B.S.; Habenschuss, A.; Zschack, P.R. Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low-Molecular-Weight Poly(ethylene oxide) Fractions Crystallized from the Melt. 4. End-group Dependence. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5105–5117
- 192 Stack, G.M.; Mandelkern, L.; Krohnke, C.; Wegner, G. Melting and Crystallization Kinetics of a High Molecular Weight *n*-Alkane: C192H386. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4351–4361
- 193 Hoffman, J.D. Transition from Extended-Chain to Once-Folded Behaviour in Pure *n*-Paraffins Crystallized from the Melt. *Polymer* **1991**, *32*, 2828–2841
- 194 Booth, C.; Pickles, C.J.; Melting Behavior of Ethylene Oxide–Propylene Oxide (sym-PEP) Block Copolymers. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 249–264
- 195 Ashman, P.C.; Booth, C.; Cooper, D.R.; Price, C. Crystallinity and Fusion of Ethylene Oxide/Propylene Oxide Block Copolymers: 2. Type PEP Copolymers. *Polymer* **1975**, *16*, 897–902
- 196 Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617
- 197 Fredrickson, G.H.; Helfand, E. Fluctuation Effects in the Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *J. Phys. Chem.* **1987**, *87*, 697–705
- 198 Maurer, W.W.; Bates, F.S.; Lodge, T.P.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Fredrickson, G.H. Can a Single Function for χ Account for Block Copolymer and Homopolymer Blend Phase Behavior? *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2989–3000
- 199 Frielinghaus, H.; Mortensen, K.; Almdal, K. Differences in Interaction Parameter of a PS/PEO Homopolymer Blend and Diblock Copolymer in Comparison to Other Systems. *Macromol. Symp.* **2000**, *149*, 63–67
- 200 Ryu, D.Y.; Park, M.S.; Chae, S.H.; Jang, J.; Kim, J.K.; Russell, T.P. Phase Behavior of Polystyrene and Poly(*n*-pentyl methacrylate) Blend. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8676–8680

- 201 Ma, Y.; Li, C.; Cai, T.; Li, J.; Hu, W. Role of Block Junctions in the Interplay of Phase Transitions of Two-Component Polymeric Systems. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8853–8857
- 202 Koningsveld, R.; Kleintjens, L.A.; Schoffeleers, H.M. Thermodynamic Aspects of Polymer Compatibility. *Pure Appl. Chem.* **1974**, *39*, 1–32
- 203 Cotugno, S.; Di Maio, E.; Ciardiello, C.; Iannace, S.; Mensitieri, G.; Nicolais, L. Sorption Thermodynamics and Mutual Diffusivity of Carbon Dioxide in Molten Polycaprolactone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 4398–4405
- 204 Sorrentino, L.; Di Maio, E.; Iannace, S. Poly(ethylene terephthalate) Foams: Correlation Between the Polymer Properties and the Foaming Process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 27–35
- 205 Pini, R.; Storti, G.; Tai, H.; Shakesheff, K.M.; Howdle, S.M. Sorption and Swelling of Poly(DL-lactic acid) and Poly(lactic-co-glycolic acid) in supercritical CO₂: An Experimental and Modeling Study. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 483–496
- 206 Trumpi, H.; de Loos, T.W.; Krenz, R.A.; Heidemann, R.A. High-Pressure Phase Equilibria in the System Linear Low Density Polyethylene + Ethylene: Experimental Results and Modeling. *J. Supercrit. Fluids* **2003**, *27*, 205–214
- 207 Li, Z.Y.; Meng, T.Y.; Liu, X.W.; Xia, Y.J.; Hu, D.P. Phase Equilibrium Characteristics of Supercritical CO₂/Poly(ethylene terephthalate) Binary System. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 2836–2841
- 208 Jiang, S.; An, L.; Jiang, B.; Wolf, B.A. Thermodynamics of Phase Behavior in PEO/P(EO-*b*-DMS) Homopolymer and Block Co-oligomer Mixtures Under Pressure. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 2265–2273
- 209 Utracki, L.A. Free Volume of Molten and Glassy, Polystyrene and its Nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 2504–2518
- 210 Utracki, L.A. Equations of State for Polyamide 6 and its Nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 966–980
- 211 Utracki, L.A. PVT of Amorphous and Crystalline Polymers and their Nanocomposites. *Polym. Deg. Stab.* **2010**, *95*, 411–421
- 212 Kambour, R.P.; Bendler, J.T.; Bopp, R.C. Phase Behavior of Polystyrene, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), and their Brominated Derivatives. *Macromolecules* **1983**, *16*, 753–757
- 213 ten Brinke, G.; Karasz, F.E.; MacKnight, W.J. Phase Behavior in Copolymer Blends: Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and Halogen-substituted Styrene Copolymers. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1827–1832
- 214 Paul, D.R.; Barlow, J.W. A Binary Interaction Model for Immiscibility of Copolymers in Blends. *Polymer* **1984**, *25*, 487–494
- 215 Stein, D.J.; Jung, R.H.; Illers, K.H.; Hendus, H. Phänomenologische Untersuchungen zur Mischbarkeit von Polymeren. *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, *36*, 89–100
- 216 Suess, M.; Kressler, J.; Kammer, H.-W. The miscibility Window of Poly(methyl methacrylate)/Poly(styrene-co-acrylonitrile) Blends. *Polymer* **1987**, *28*, 957–960
- 217 Suess, M.; Kressler, J.; Kammer, H.-W.; Heinemann, K. Phase Behavior of Poly(methyl methacrylate) and Poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile)-PMMA/MSAN-Blends. *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 371–374

- 218 Kim, J.H.; Barlow, J.W.; Paul, D.R. Miscibility of Poly(vinyl chloride) with Styrene/Acrylonitrile Copolymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1989**, *27*, 2211–2227
- 219 Chiu, S.C.; Smith, T.G. Compatibility of Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) Blends. II. The Influence of the AN Content in SAN Copolymer upon Blend Compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 1797–1814
- 220 Kressler, J.; Svoboda, P.; Inoue, T. Influence of Copolymer Composition on the Crystallization in PCL/SAN Blends. *Polymer* **1993**, *34*, 3225–3233
- 221 Callaghan, T.A.; Paul, D.R. Estimation of Interaction Energies by the critical Molecular Weight Method: Blends with Polysulfones. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1847–1880
- 222 Ougizawa, T.; Dee, G.T.; Walsh, D.J. PVT Properties and Equations of State of Polystyrene: Molecular Weight Dependence of the Characteristic Parameters in Equation-of-State Theories. *Polymer* **1989**, *30*, 1675–1679
- 223 Orwoll, R.A.; Flory, P.J. Equation-of-State Parameters for Normal Alkanes. Correlation with Chain Length. *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6814–6822
- 224 Flory, P.J. Fifteenth Spiers Memorial Lecture. Thermodynamics of Polymer Solutions. *Discuss. Faraday Soc.* **1970**, *49*, 7–29
- 225 Dee, G.T.; Walsh, D.J. A Modified Cell Model Equation of State for Polymer Liquids. *Macromolecules* **1988**, *21*, 815–817
- 226 Hill, T.L. In *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. New York: Dover Publications, Inc., 1986, S. 286 ff.
- 227 Barker, J.A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714–4721
- 228 Abe, A.; Flory, P.J. The Thermodynamic Properties of Mixtures of Small, Nonpolar Molecules. *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1836–1846
- 229 Browarzik, D.; Kowalewski, M. Calculation of the Cloud-point and the Spinodal Curve for the System Methylcyclohexane/Polystyrene at High Pressures. *Fluid Phase Equilibria* **2002**, *194–197*, 451–467
- 230 Koningsveld, R.; Staverman, A.J. Liquid-liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer Solutions. III. Cloud-Point Curves. *J. Polym. Sci., Part A-2* **1968**, *6*, 349–366
- 231 Rätzsch, M.T.; Kehlen, H. Continuous Thermodynamics of Polymer Solutions: The Effect of Polydispersity on the Liquid-liquid Equilibrium. *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* **1985**, *A22*, 323–334
- 232 Rätzsch, M.T.; Kehlen, H. Continuous Thermodynamics of Polymer Systems. *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 1–46
- 233 Jo, W.H.; Lee, M.S. Thermodynamic Analysis on the Phase Behavior of Copolymer Blends: An Equation of State Approach. *Macromolecules* **1992**, *25*, 842–848
- 234 Callaghan, T.A.; Paul, D.R. Estimation of Interaction Energies by the Critical Molecular Weight Method: 1. Blends with Polycarbonates. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1813–1845
- 235 Shimomai, K.; Higashida, N.; Ougizawa, T.; Inoue, T.; Rudolf, B.; Kressler, J. Studies on Miscibility in Homopolymer/Random Copolymer Blends by Equation of State Theory. *Polymer* **1996**, *37*, 5877–5882
- 236 Tang, P.; Li, G.X.; Higgins, J.S.; Arrighi, V.; Cabral, J.T. Phase Behaviour of SMMA and SAN Blends Using Flory's Equation of State Theory. *Polymer* **2002**, *43*, 6661–6667

Anhang

A-1 pVT -Kurven von PEO, PMA und deren Blends

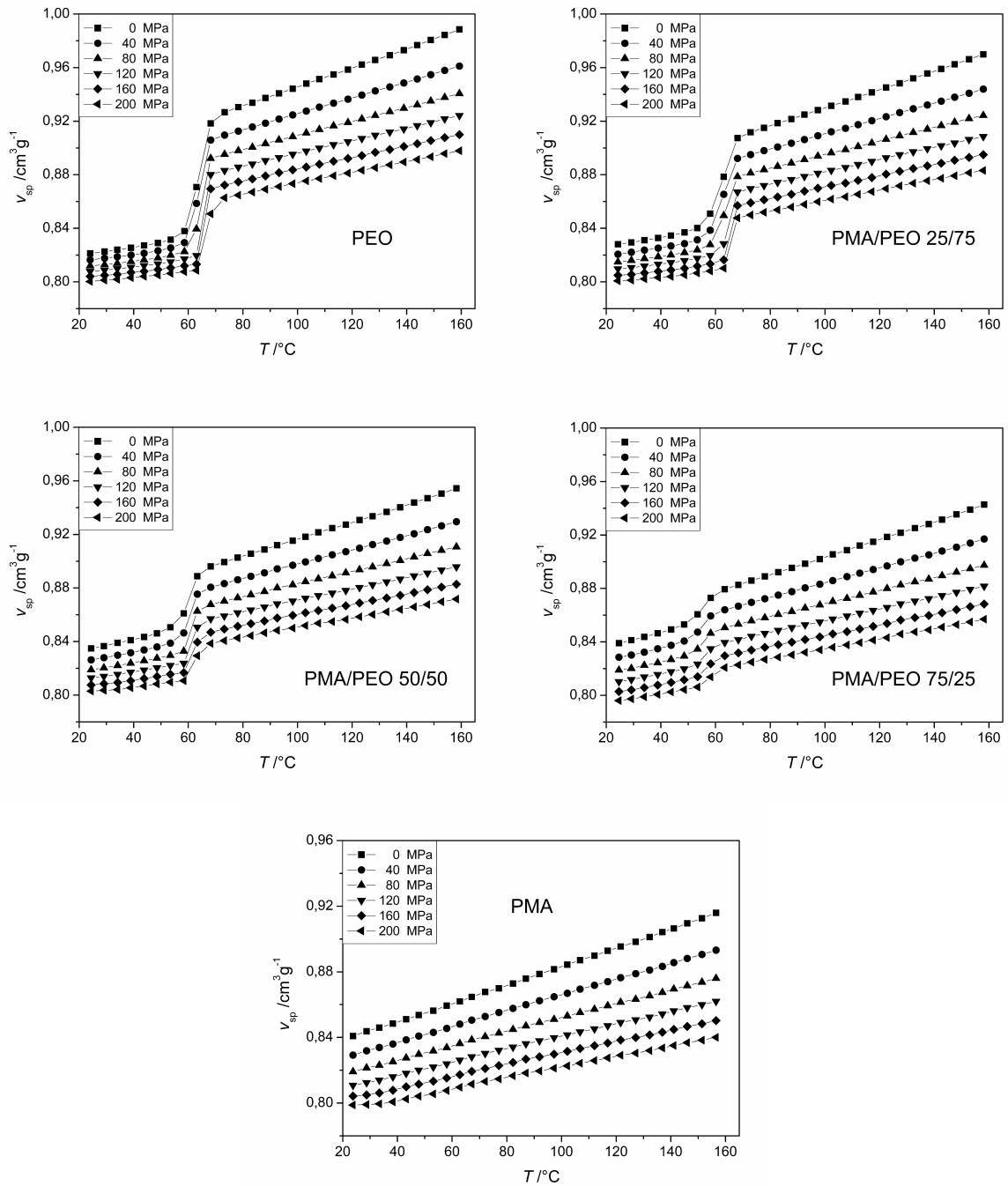


Abbildung A-1.1: Spezifisches Volumen v_{sp} als Funktion der Temperatur für die in Kapitel 1 untersuchten PEO/PMA Blends bei verschiedenen Drücken. Die Angabe der Blendzusammensetzung erfolgt in Gewichtsprozent. Die Messungen wurden im isothermen Modus durchgeführt.

A-2 SAXS-Streukurven von PEO/PMA Blends

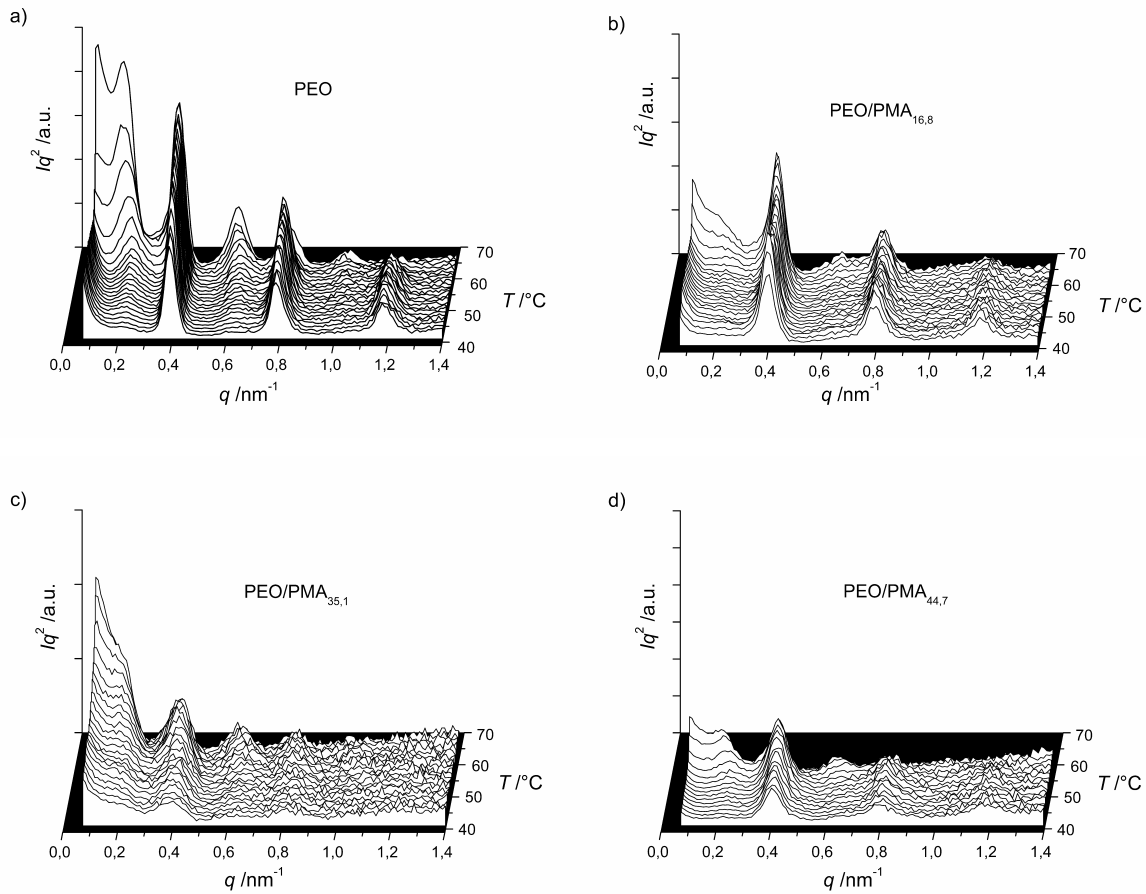


Abbildung A-3.1: Entwicklung der Lorentz-korrigierten SAXS-Streukurven während des Aufheizens von 40 $^{\circ}\text{C}$ bis zum Beginn des Schmelzprozesses für PEO/PMA Blends mit verschiedenem Gehalt (in Volumenprozent) an PMA. Die Proben wurden isotherm für 24 h bei 40 $^{\circ}\text{C}$ kristallisiert.

A-3 pVT -Kurven diverser SAN Copolymere und Oligosulfone

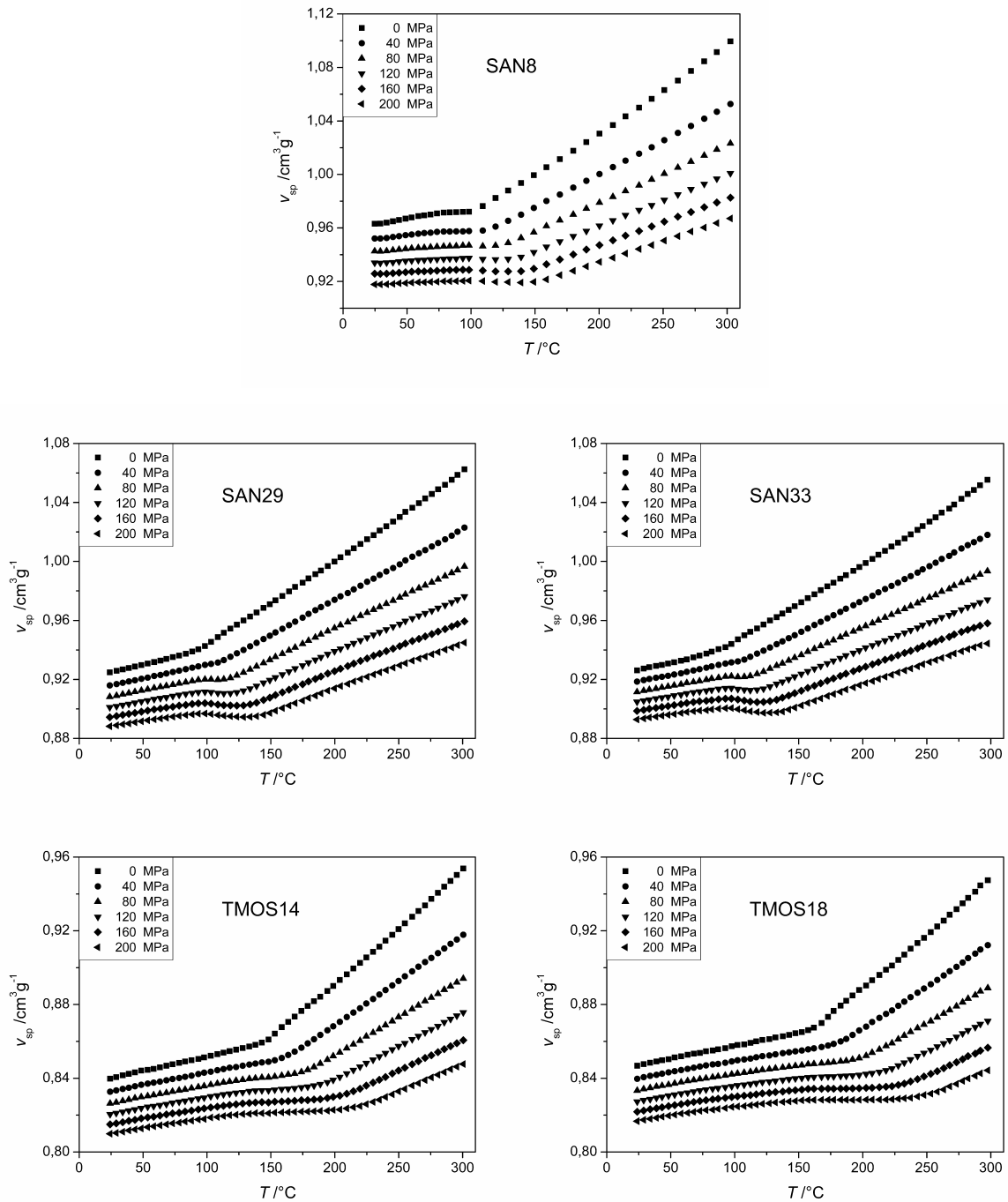


Abbildung A-3.1: Spezifisches Volumen v_{sp} als Funktion der Temperatur für die in Kapitel 4 verwendeten Polymere für verschiedene Drücke. Die Messungen erfolgten im isothermen Modus.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während meiner Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg unterstützt haben.

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer *Prof. Dr. Jörg Kreßler* dafür, dass er mir die Möglichkeit gab, in seiner Arbeitsgruppe mitzuwirken. Für seine ständige Gesprächsbereitschaft, seine konstruktiven Anmerkungen und seine schier unerschöpfliche Geduld gegenüber einem zunächst fachfremden Ingenieur bin ich ihm zu großem Dank verpflichtet.

Desweiteren danke ich Frau *Dr.-Ing. Zofia Funke* dafür, dass sie ihr Wissen und ihre große Erfahrung bezüglich der *pVT*- und Ober-/Grenzflächenspannungsmessungen so bereitwillig an mich weitergab. Ich bedanke mich auch bei Herrn *Dr. Karsten Busse* für seinen Rat und seine Unterstützung bei Fragen die während der DSC- und SAXS-Messungen aufkamen. Herrn *Dr. Samuel Kyeremateng* danke ich für die Synthese der Proben.

Großen Dank richte ich auch an alle weiteren Kollegen für ihre Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Ich bedanke mich bei meiner Lebensgefährtin *Ramona* für ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre Unterstützung.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mir meine bisherige Ausbildung ermöglicht und mich stets in allen Dingen unterstützt haben.

Publikationsverzeichnis

D. Pfefferkorn, D. Browarzik, H. Steininger, M. Weber, C. Gibon, H.-W. Kammer, J. Kressler. „Phase Behaviour and Miscibility Window in UCST-type Blends of Poly(styrene-*co*-acrylonitrile) and Tetramethylbisphenol A Oligosulfones.”

Eur. Polym. J. **2012**, *48*, 200–208

D. Pfefferkorn, S. O. Kyeremateng, K. Busse, H.-W. Kammer, T. Thurn-Albrecht, J. Kressler "Crystallization and Melting of Poly(ethylene oxide) in Blends and Diblock Copolymers with Poly(methyl acrylate)."

Macromolecules **2011**, *44*, 2953–2963

D. Pfefferkorn, S. Sonntag, S.O. Kyeremateng, Z. Funke, H.-W. Kammer, J. Kressler "Pressure–Volume–Temperature Data and Surface Tension of Blends of Poly(ethylene oxide) and Poly(methyl acrylate) in the Melt."

J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **2010**, *48*, 1893–1900

B. Pulamagatta, M.Y.E. Yau, I. Gunkel, T. Thurn-Albrecht, K. Schröter, D. Pfefferkorn, J. Kressler, M. Steinhart, W.H. Binder

"Block Copolymer Nanotubes by Melt-Infiltration of Nanoporous Aluminum Oxide."

Adv. Mater. **2011**, *23*, 781–786

M. Rother, H. Barqawi, D. Pfefferkorn, J. Kressler, W. Binder

"Synthesis and Organization of Three-Arm Star PIB-PEO Block Copolymers on Air/Water Interfaces: Langmuir- and Langmuir-Blodgett Film-Investigations."

Macromol. Chem. Phys. **2010**, *211*, 204–214

H. Li, D. Pfefferkorn, W. Binder, J. Kressler

"A Phospholipid Langmuir Film as Template for in situ Silica Nanoparticle Formation at the Air/Water Interface."

Langmuir **2009**, *25*, 13328–13311

Poster- und Tagungsbeiträge

D. Pfefferkorn, S.O. Kyeremateng, K. Busse, H.-W. Kammer, J. Kressler

"Diblock Copolymers and Blends of Poly(ethylene oxide) and Poly(methyl acrylate) – Synthesis, Physical Properties, and Melting Behavior."

Polym. Prepr. (Amer. Chem. Soc., Polym. Chem.) **2011**, 52, 632–633

D. Pfefferkorn, S.O. Kyeremateng, K. Busse, H.-W. Kammer, J. Kressler. "Diblock Copolymers and Blends of PEO and PMA: Synthesis, Crystallization and Melting Behavior."

242nd National Meeting of the American Chemical Society, Denver, CO, 28.08. – 01.09.2011

D. Pfefferkorn, H. Steininger, M. Weber, C. Gibon, J. Kressler. "Using UCST Behavior for Lowering the Thermal Expansion Coefficient of Polymer Blends?"

14th International Scientific Conference on Polymeric Materials (P2010), Halle (Saale), 15.09. – 17.09.2010

D. Pfefferkorn, S.O. Kyeremateng, K. Busse, H.-W. Kammer, J. Kressler. "Equilibrium Melting Point Depression in Miscible Blends and Diblock Copolymers of PEO and PMA."

BIWIC 2010, Halle (Saale), 08.09. – 10.09.2010

D. Pfefferkorn, S. Sonntag, S.O. Kyeremateng, Z. Funke, H.-W. Kammer, J. Kressler. "Melt Surface Tension of Miscible Blends of Poly(ethylene oxide) and Poly(methyl acrylate)."

10th European Symposium on Polymer Blends 2010, Dresden, 07.03. – 10.03.2010

Lebenslauf

Name: Dirk Pfefferkorn

Geburtstag, -ort: 04.02.1981 in Leipzig

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung: 1987–1992 Thomas-Müntzer Grundschule Leipzig
1992–1999 Gustav-Hertz-Gymnasium Leipzig
Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst: 09/1999 bis 06/2000 Grundwehrdienst

Bisherige Ausbildung:

10/2000 – 12/2004 Studium des Maschinenbaus an der Hochschule für Technik,
Wirtschaft und Kultur (HTWK) Leipzig
Abschluss: Dipl.-Ing. (FH) Maschinenbau

05/2005 – 09/2007 Studium des Studienganges *Applied Polymer Science* an der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Abschluss: Master of Science, M.Sc.

seit 10/2007 Promotionsstudent am Lehrstuhl für physikalische Chemie der
Polymere an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Abschließende Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den zitierten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe. Weiterhin versichere ich, dass die vorliegende Arbeit noch keinem anderen Promotionsausschuss vorgelegt wurde.

Dirk Pfefferkorn

Halle (Saale), 19.10.2011