

# Erzeugung von Oberflächennanostrukturen mittels kristallisierbarer Diblockcopolymere

Dissertation



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

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Ing. **Robert Schulze**  
geboren am 24. April 1985 in Erfurt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Klaus Jandt

Otto-Schott-Institut für Materialforschung an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

2. Prof. Dr. Thomas Heinze (Korreferent)

Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

3. Prof. Dr. Günter Reiter

Physikalisches Institut an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Tag der Disputation: 7. Januar 2014

## Inhalt

1.	Einleitung .....	3
2.	Stand des Wissens .....	5
2.1.	Nanostrukturen von Diblockcopolymeren im Bulk - Mikrophasenseparation.....	5
2.2.	Nanostrukturen von kristallinen Diblockcopolymeren im Bulk - Mikrophasenseparation vs. Kristallisation .....	7
2.2.1.	Einführung in die Kristallisation von Polymeren.....	7
2.2.2.	Semikristalline Diblockcopolymere .....	10
2.2.3.	Doppelkristalline Diblockcopolymere .....	12
2.2.4.	Das Selbstnukleationsexperiment - gezielte Kristallisation von Polymeren .....	14
2.3.	Nanostrukturen von Diblockcopolymerdünnfilmen .....	15
2.4.	Offene wissenschaftliche Fragen .....	18
2.5.	Zielstellung der Arbeit .....	20
3.	Methoden und experimenteller Teil .....	21
3.1.	Kriterien und Auswahl der verwendeten Diblockcopolymere/Blockooligomere ....	21
3.2.	Charakterisierung der Bulkeigenschaften .....	23
3.2.1.	Chemische Charakterisierung .....	23
3.2.2.	Thermische Charakterisierung .....	24
3.2.3.	Morphologische Charakterisierung mit <i>in-situ</i> Röntgenstreuung .....	26
3.3.	Herstellung von Dünnfilmen .....	27
3.3.1.	Substrate und Oberflächenmodifizierung .....	27
3.3.2.	Erzeugung von Dünnfilmen auf Substratoberflächen .....	27
3.3.3.	Wärmebehandlung der Dünnfilme .....	28
3.4.	Charakterisierung der Dünnfilme.....	29
3.4.1.	Makroskopische Charakterisierung der Dünnfilmoberfläche mit Lichtmikroskopie .	29
3.4.2.	Morphologische Charakterisierung mit Rasterkraftmikroskopie .....	29
3.4.3.	Morphologische Charakterisierung mittels Röntgenbeugung unter streifendem Einfall .....	31
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	32
4.1.	Chemische Charakterisierung der amphiphilen semi- und doppelkristallinen Diblockcopolymere/Blockooligomere .....	32
4.2.	Dünnfilmnanostrukturen amphiphiler semikristalliner Diblockcopolymere .....	34
4.2.1.	Einführung - semikristalline PB- <i>b</i> -PEO Diblockcopolymere .....	34
4.2.2.	Zusammenhang zwischen kalorimetrischen Bulkeigenschaften und Dünnfilmnanostrukturen eines semikristallinen PB- <i>b</i> -PEO Diblockcopolymers .....	36

4.2.3.	Einstellen lamellarer Dünnsfilmmnanostrukturen eines semikristallinen PB- <i>b</i> -PEO Diblockcopolymers durch Verdickung.....	46
4.2.4.	<i>In-situ</i> Untersuchung der Umordnungsprozesse bei der Verdickung kristalliner Lamellen eines semikristallinen PB- <i>b</i> -PEO Diblockcopolymers.....	55
4.2.5.	Bildung von kristallinen Doppellamellen eines semikristallinen PB- <i>b</i> -PEO Diblockcopolymers.....	70
4.2.6.	Zusammenfassung - Dünnsfilmmnanostrukturen amphiphiler semikristalliner Diblockcopolymere.....	75
4.3.	Dünnsfilmmnanostrukturen amphiphiler doppelkristalliner Diblockcopolymere/Blockcooligomere .....	77
4.3.1.	Einführung - doppelkristalline PE- <i>b</i> -PEO Diblockcopolymere/Blockcooligomere.....	77
4.3.2.	Einfluss von Ethylenverzweigungen auf die Dünnsfilmmnanostruktur eines doppelkristallinen PE- <i>b</i> -PEO Diblockcopolymers.....	78
4.3.3.	Erzeugung der lamellaren Bulkmorphologie eines doppelkristallinen PE- <i>b</i> -PEO Blockcooligomers auf Dünnsfilmoberflächen .....	85
4.3.4.	Zusammenfassung - Dünnsfilmmnanostrukturen amphiphiler doppelkristalliner Diblockcopolymere/Blockcooligomere .....	96
5.	Zusammenfassung.....	97
6.	Literaturverzeichnis.....	100
	Abkürzungsverzeichnis.....	106
	Anhang .....	108
	Ehrenwörtliche Erklärung.....	111

## 1. Einleitung

Die Erzeugung von Nanostrukturen stellt nach wie vor eine große Herausforderung für Wissenschaft und Technik dar, eröffnet allerdings auch viele Möglichkeiten zur Verbesserung vorhandener und Entwicklung neuer Technologien und Produkte. Ein vielversprechender Ansatz zur Erzeugung periodischer Nanostrukturen ist die Ausnutzung der Selbstorganisation von organischen Makromolekülen, zum Beispiel von Diblockcopolymeren. Bei Diblockcopolymeren kommt es aufgrund der chemischen Inkompatibilität zwischen den Blöcken zu einer selbstorganisierten Entmischung im Nanometerbereich, die Mikrophasenseparation genannt wird. Mittels dünner Filme lassen sich die selbstorganisierten Nanostrukturen von Diblockcopolymeren auf Oberflächen übertragen und für Anwendungen nutzbar machen. Derartige Diblockcopolymerenanostrukturen sind vielversprechend für nanotechnologische Anwendungen in den Bereichen der hochdichten Datenspeicherung oder der Bioanalytik.

Interessant sind neuerdings insbesondere kristallisierbare Diblockcopolymeren, da bei diesen die Mikrophasenseparation und Kristallisation bei der Ausbildung von Nanostrukturen miteinander konkurrieren. Durch die kristallisationsbedingte Lamellenbildung kristalliner Diblockcopolymeren lassen sich neue Nanostrukturen, wie zum Beispiel asymmetrische Lamellen, herstellen, was für herkömmliche amorphe Diblockcopolymeren bisher nicht beobachtet wurde. Da außerdem die Dicke der kristallinen Lamellen vom Kristallisationsprozess selbst abhängt und mit steigender Kristallisationstemperatur steigt, ermöglichen kristalline Diblockcopolymeren die Herstellung von in ihrer Größe einstellbaren Nanostrukturen. Ein Ansatz, mit dem die Kristallisation von Polymeren im Bulk definiert untersucht und gesteuert werden kann, ist das Selbstnukleationsexperiment. Das Selbstnukleationsexperiment wurde bisher noch nicht auf Dünnschichten kristalliner Diblockcopolymeren angewendet, es könnte jedoch in Kombination mit einem Selbstnukleationsexperiment im Bulk die Herstellung definierter Oberflächennanostrukturen, sowie deren Vorhersagbarkeit ermöglichen.

Von niedrigmolekularen kristallinen Diblockcopolymeren ist bekannt, dass die kristallinen Lamellen nach dem Reißverschlussprinzip aus den gefalteten oder ausgestreckten Ketten des kristallinen Blockes gebildet werden. Das bedeutet, dass die Dicke der kristallinen Lamellen und damit auch die resultierende Nanostruktur direkt auf die Kettendimensionen zurückgeführt werden kann. Auch für niedrigmolekulare, kristalline Diblockcopolymeren

wurde nachgewiesen, dass die Dicke kristalliner Lamellen mit steigender Kristallisationstemperatur steigt, was mit einer Reduktion des Faltungszustandes der Ketten in den kristallinen Lamellen erklärt wird.

Dies ermöglicht die definierte Einstellung amphiphiler Oberflächennanostrukturen bei Verwendung niedrigmolekularer, amphiphiler, kristalliner Diblockcopolymere, welche insbesondere für bioanalytische Anwendungen, zum Beispiel zur Ausrichtung oder zur Kontrolle von Konformation und Anordnung von adsorbierten Biomolekülen, interessant sind.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die Erzeugung von Nanostrukturen niedrigmolekularer, amphiphiler, semi- und doppelkristalliner Diblockcopolymere an Dünnsfilmoberflächen untersucht. Im ersten Teil wird anhand eines Vergleichs zwischen den kalorimetrischen Bulkigenschaften und den Dünnsfilmnanostrukturen eines niedrigmolekularen, amphiphilen, semikristallinen Diblockcopolymers im Rahmen eines kombinierten Bulk- und Dünnsfilmselbstnukleationsexperiments gezeigt, dass sich dieser experimentelle Ansatz zur vorhersagbaren Einstellung von Oberflächennanostrukturen eignet. Im Rahmen dieser Untersuchung wird erwartet, dass sich die kristallinen Lamellen eines kristallinen Ausgangszustandes durch gezielte Wärmebehandlung verdicken. Im Weiteren wird der Verdickungsprozess kristalliner Lamellen, sowie die mit ihm verbundenen Umordnungsprozesse anhand eines zweiten niedrigmolekularen, amphiphilen, semikristallinen Diblockcopolymers mittels *in-situ* Rasterkraftmikroskopie sichtbar gemacht und diskutiert. Dabei wird eine neue Form kristalliner Doppellamellen nachgewiesen, deren Dicke mit der Länge von zwei ausgestreckten Ketten des kristallinen Blockes korreliert.

Im zweiten Teil wird die Erzeugung von Nanostrukturen niedrigmolekularer, amphiphiler, doppelkristalliner Diblockcopolymere auf Dünnsfilmoberflächen untersucht. Dabei wird unter anderem gezeigt, dass ein geringer Anteil an Verzweigungen in einem der kristallinen Blöcke entscheidenden Einfluss auf das Kristallisationsverhalten und damit auf die Nanostrukturbildung hat. Im Anschluss daran wird demonstriert, dass sich die aus gestreckten Ketten bestehende Bulkstruktur eines doppelkristallinen Blockooligomers auch auf der Oberfläche seiner Dünnsfilme erzeugen lässt.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für neue Möglichkeiten und Ansätze zur Erzeugung und Nutzung von nanostrukturierten Oberflächen kristalliner Diblockcopolymere.

## 2. Stand des Wissens

### 2.1. Nanostrukturen von Diblockcopolymeren im Bulk - Mikrophasenseparation

Diblockcopolymere (DBCP) bestehen aus zwei chemisch unterschiedlichen Polymerketten (Blöcken), die kovalent miteinander verbunden sind.<sup>1,2,3</sup> Die thermodynamische Inkompatibilität zwischen chemisch unterschiedlichen Blöcken führt auf molekularer Ebene zu einer Entmischung (Segregation), die Mikrophasenseparation genannt wird.<sup>1,2,3</sup> Eine Makrophasenseparation wird dabei durch die kovalente Bindung der Blöcke untereinander verhindert. Das Phasenseparationsverhalten von AB-Diblockcopolymeren im Bulk, das heißt im Volumen fernab von Oberflächen, hängt von drei Faktoren ab: dem Polymerisationsgrad  $N$ , der Zusammensetzung  $f_A$  oder  $f_B = 1 - f_A$  (die Volumenanteil des Blockes A beziehungsweise B) und dem A-B Segment-Segment Wechselwirkungsparameter  $\chi$  (Flory-Huggins).<sup>1</sup> Der Parameter  $\chi$  nimmt bei repulsiven Wechselwirkungen positive und bei attraktiven Wechselwirkungen negative Werte an und ist invers proportional zur Temperatur ( $\chi \propto \frac{1}{T}$ ). Je größer sein Wert ist, desto ungünstiger ist der Kontakt benachbarter Segmente A und B. Die Zusammensetzung  $f_A$  und der Polymerisationsgrad  $N$  werden über den Polymerisationsprozess gesteuert, während  $\chi$  durch die Wahl des A und B Monomerpaares festgelegt wird.

Um das Phasenseparationsverhalten eines DBCP in Abhängigkeit von  $f_A$  zu beschreiben, wurde die Entmischungsstärke  $\chi N$  eingeführt, was dadurch möglich ist, dass  $\chi$  und  $N$  in dieselbe Richtung wirken.<sup>4</sup> Mit steigendem  $\chi N$  kommt es zu einer stärkeren Segregation der Phasen. Die Stärke der Segregation wird in drei unterschiedliche Regime unterteilt: schwache Segregation, intermediäre Segregation und starke Segregation.<sup>4,5,6,7,8</sup>

Der Übergang von ungeordneter zu mikrophasenseparierter Schmelze wird als Ordnungs-Unordnungs-Übergang bezeichnet und kann beispielsweise durch Temperaturveränderung erreicht werden. Die kritische Übergangstemperatur wird als Ordnungs-Unordnungs-Übergangs-Temperatur  $T_{ODT}$  bezeichnet.<sup>4,5</sup> Während der Mikrophasenseparation kommt es zu einer Anreicherung der jeweiligen Komponenten in einer Phase. Die Ketten des DBCP werden dabei gestreckt, was zu einer Verringerung der Entropie führt. Durch die kovalente Bindung zwischen den Blöcken bilden sich regelmäßige, geordnete phasenseparierte Morphologien auf der Längenskala einiger Nanometer.<sup>9</sup> Die Geometrie dieser mikrophasenseparierten Morphologien hängt von  $\chi N$  sowie von der Zusammensetzung  $f_A$

ab, was sich durch DBCP Phasendiagrammen darstellen lässt. Abbildung 1 zeigt ein theoretisch berechnetes allgemeines Phasendiagramm für ein amorphes DBCP.

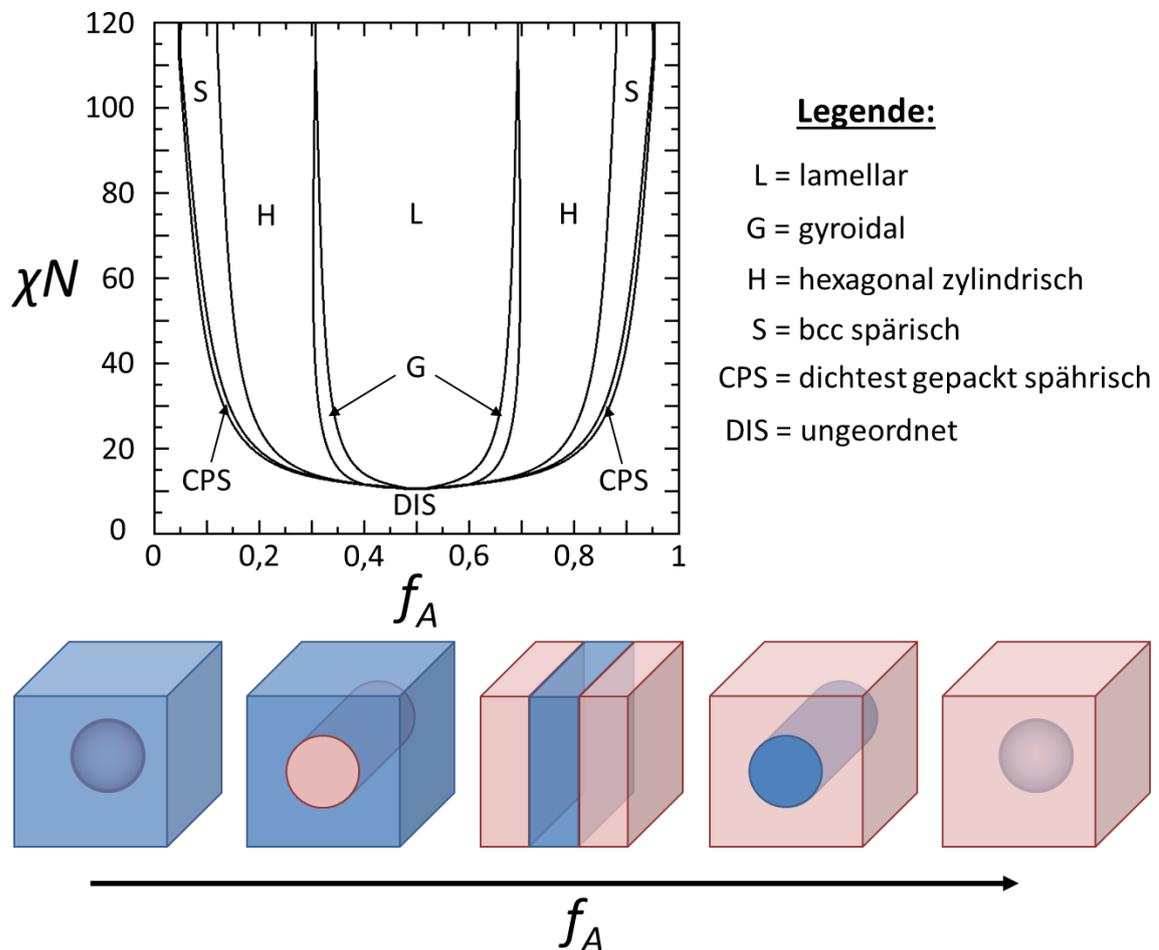


Abbildung 1: Theoretisch berechnetes allgemeines Phasendiagramm eines amorphen DBCP nach Matsen *et al.*<sup>7</sup> sowie eine schematische 3D-Darstellung der sich bildenden Morphologien in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $f_A$  nach Darling.<sup>9</sup>

Im stark segregierten Zustand ( $\chi N > 100$ ) bildet sich mit steigendem  $f_A$  im Bereich von  $0 < f_A \leq 0,5$  eine kubisch raumzentrierte (bcc) sphärische, eine hexagonal zylindrische oder eine lamellare Morphologie aus. Eine schematische Darstellung dieser Morphologien ist in Abbildung 1 unterhalb des allgemeinen Phasendiagramms gezeigt. Bei der zylindrischen und sphärischen Morphologie formt die Minoritätskomponente A die Sphären oder Zylinder, die in einer Matrix der Majoritätskomponente B eingebettet sind. Für  $\chi N < 100$  werden bei entsprechenden  $f_A$  außerdem eine dichtest gepackt spährische oder eine gyroidale Morphologie beobachtet. Theoretische Berechnungen ergaben allerdings, dass diese Strukturen für hohe  $\chi N$ -Werte nicht stabil sind.<sup>6,7,8</sup>

## 2.2. Nanostrukturen von kristallinen Diblockcopolymeren im Bulk - Mikrophasenseparation vs. Kristallisation

Kristalline DBCP können in zwei Klassen, die semikristallinen und die doppelkristallinen DBCP, eingeteilt werden. Bei kristallinen DBCP hat neben der Triebkraft der Mikrophasenseparation auch die der Kristallisation einen Einfluss auf die Geometrie und Größe der sich bildenden Morphologien.<sup>10,11,12,13,14</sup>

Die Kristallisation kann zur Bildung von kristallinen Lamellen,<sup>15,16</sup> einer dreidimensional geordneten Struktur, führen und stellt somit neben der Mikrophasenseparation die zweite treibende Kraft für Selbstorganisationsprozesse in kristallinen DBCP dar. Die Ausprägung von kristallinen Lamellen ist ein temperaturabhängiger kinetisch kontrollierter Prozess,<sup>15,16</sup> weshalb die Morphologien kristalliner DBCP weitaus komplexer sind, als die amorpher DBCP.<sup>10,11,12</sup>

Bei der Morphologiebildung kristalliner DBCP werden zwei verschiedene Kristallisationstypen beobachtet, die *break out* Kristallisation und die beschränkte Kristallisation.<sup>10,17</sup> Bei der *break out* Kristallisation wird die mikrophasenseparierte Morphologie der Schmelze durch die Kristallisation überschrieben und dadurch zerstört, während bei der beschränkten Kristallisation die Bildung von Kristallen innerhalb der geometrischen Beschränkung der mikrophasenseparierten Mikrodomänen stattfindet, welche dadurch nicht zerstört werden.

### 2.2.1. Einführung in die Kristallisation von Polymeren

Bei der Kristallisation von Polymeren lagern sich flexible Polymerketten, die im Ausgangszustand der Lösung oder Schmelze in einem ungeordneten verknäulten Zustand vorliegen, zu Kristallen zusammen, in denen die Ketten definierte Konformationen und periodische Abstände zueinander aufweisen.<sup>16</sup> Dies setzt eine Reorganisation der Kettenkonformation voraus, welche durch erhebliche Energiebarrieren behindert ist.<sup>16</sup>

Der erste kritische Schritt bei der Polymerkristallisation ist die Keimbildung, welche sich deutlich von der niedermolekularen Stoffe unterscheidet.<sup>16</sup> Dabei bilden sich in der Schmelze zuerst durch thermische Fluktuationen Regionen, die eine höhere innere Ordnung aufweisen.<sup>15,18</sup> Übersteigt deren Größe einen kritischen Wert, so bildet sich ein thermisch stabiler Keim. Dazu müssen sich während der Keimbildung viele Mere, welche entweder von unterschiedlichen Ketten oder aus unterschiedlichen Teilen einer Kette stammen, zusammenlagern. Aufgrund der kovalenten Bindung zwischen den Meren entlang einer

Polymerkette sind für die Keimbildung Konformationsänderungen entlang der Kette/n erforderlich. Außerdem konkurrieren unterschiedliche Keime um die Anlagerung von Meren, weshalb es bei der totalen freien Energie verschiedene metastabile Zustände gibt, die durch Energiebarrieren behindert werden.<sup>16</sup> Diese Energiebarrieren sind das Ergebnis des Energieaufwands, der gebraucht wird, um die Kettenkonformation vieler kleiner Keime in wenige große Keime umzuordnen. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass wenn eine Polymerkette lang genug ist, sich mehrere Keime entlang der Kette durch den Prozess der Kettenfaltung formen können.<sup>16</sup>

Bei der Kristallisation von Polymeren aus der homogenen Schmelze oder Lösung wachsen aus den Keimen kristalline Lamellen mit einer definierten Lamellendicke. Die energetisch günstigste Kettenkonformation, wäre dabei aus thermodynamischer Sicht eine komplett ausgestreckte Polymerkette.<sup>16,19</sup> Im Idealfall würde somit die Lamellendicke mit der ausgestreckten Kettenlänge korrelieren. Selbst bei Polymereinkristallen, die unter idealen Bedingungen aus einer verdünnten Lösung gezüchtet werden, wird dies experimentell nicht beobachtet.<sup>15,16</sup> Die Lamellendicke dieser Einkristalle, welche in der Regel bei  $\approx 10$  nm liegt, beträgt nur einen Bruchteil der ausgestreckten Kettenlänge. Deshalb wurde geschlossen und später auch experimentell nachgewiesen, dass Polymere Kettenfaltungskristalle bilden. Die homogene Nukleation von Kettenfaltungskristallen wird als intramolekulare Nukleation bezeichnet und ist gegenüber der homogenen Nukleation von Kristallen aus ausgestreckten Ketten (intermolekulare Nukleation) begünstigt, da der Verlust an entropischer Energie bei der Kettenfaltung geringer ist.<sup>19</sup>

Hat sich ein stabiler Keim eines Kettenfaltungskristalls bei einer Kristallisationstemperatur gebildet, so beginnt dieser zu wachsen. Für das Wachstum von Kettenfaltungskristallen existieren drei unterschiedliche Konzepte: die Lauritzen-Hoffman Theorie,<sup>20</sup> das Modell von Sadler und Gilmer<sup>21</sup> und ein Modell von Strobl.<sup>22</sup>

Bei der Lauritzen-Hoffman Theorie wurde für das Wachstum der Kettenfaltungskristalle ein Ansatz der Oberflächennukleation und Kettenfaltung gewählt.<sup>16,20</sup> Dabei wird davon ausgegangen, dass sich Teile der Polymerketten an der Wachstumsfront anlagern, wobei deren Länge mit der Lamellendicke des Keims korreliert. Dieser Schritt kann als Oberflächennukleation interpretiert werden. Die energetische Barriere bei der Oberflächennukleation resultiert aus einer Kombination aus Energiegewinn durch die Anlagerung des Teils der Polymerkette und einem Energieverlust durch die neugebildete

Oberfläche. Nach dieser initialen Oberflächennukleation lagern sich andere Teile derselben Polymerkette an diesen Keim an und induzieren ein laterales Wachstum der kristallinen Lamelle.

Beim Modell von Sadler und Gilmer wird hingegen davon ausgegangen, dass sich auch Teile von Polymerketten an die Wachstumsfront anlagern, die kleiner sind als die Lamellendicke.<sup>16,21</sup> Dadurch kommt es zu einer Unterbrechung des Kristallwachstums. Anstatt einer Energiebarriere aufgrund der Oberflächennukleation ist der kontrollierende Faktor für das Wachstum der kristallinen Lamelle, dass eben jene zu kurzen Teile der Polymerkette wieder aus der Wachstumsfront entfernt werden müssen.

Das neueste Modell, welches von Strobl vorgeschlagen wurde, geht davon aus, dass sich vor der kristallinen Phase erst eine mesomorphe Vorläuferphase bildet.<sup>16,22</sup> Diese mesomorphe Vorläuferphase ist eine stabile Vorstufe einer kristallinen Phase, welche somit eine höhere Ordnung als die Schmelze aufweist. Das Kristallwachstum resultiert daraus, dass sich Blöcke dieser mesomorphen Vorläuferphase an die Wachstumsfront anlagern.

In der Zusammenfassung bedeutet dies, dass die auf Konformationsänderungen basierende Kristallisation von Polymeren, welche sich aus Nukleation und Wachstum zusammensetzt, sowohl von der Kristallisationstemperatur als auch von der Zeit abhängig ist. Mit steigender Kristallisationstemperatur (niedriger Unterkühlung) wird die Anzahl der Faltungen geringer und die Lamellendicke größer, allerdings sinkt auch die Nukleationsrate.<sup>15</sup> Bei der isothermalen Kristallisation von Polymeren wurde darüber hinaus experimentell beobachtet, dass das Maximum der Nukleationsrate bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen liegt als das Maximum der Kristallwachstumsrate.<sup>23,24</sup> Das bedeutet, dass sich bei hohen Kristallisationstemperaturen wenige Keime bilden, welche anschließend ein starkes laterales Wachstum aufweisen. Eine entsprechende Probe würde wenige große Kettenfaltungskristalle enthalten. Hingegen bilden sich bei niedrigen Kristallisationstemperaturen viele Keime, deren laterales Wachstum begrenzt ist, weshalb eine entsprechende Probe viele Kettenfaltungskristalle enthalten würde. Die Dicke und laterale Ausprägung von polymeren Kettenfaltungskristallen und damit die Morphologie des Polymers wird deshalb entscheidend vom zeitlichen Temperaturverlauf während der Kristallisation beeinflusst.

### 2.2.2. Semikristalline Diblockcopolymere

Semikristalline DBCP besitzen einen amorphen und einen kristallinen Block, weshalb deren Morphologiebildung sowohl von der Mikrophasenseparation als auch von der Kristallisation beeinflusst wird. Für die Morphologiebildung semikristalliner DBCP ist deshalb die relative Lage der drei charakteristischen Temperaturen, der Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) des kristallinen Blockes, der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des amorphen Blockes und der  $T_{ODT}$ , entscheidend.<sup>10,11,12</sup> Es lassen dabei sich drei verschiedene Fälle unterscheiden:

(1)  $T_c > T_{ODT}, T_g$  – *Kristallisation aus der homogenen Schmelze*

Da  $T_c$  größer als  $T_{ODT}$  und  $T_g$  ist, beginnt die Kristallisation in der homogenen Schmelze. Die Morphologie derartiger DBCP wird ausschließlich durch die Kristallisation bestimmt und hängt deshalb stark von der Temperaturführung während des Kristallisationsprozesses ab.

(2)  $T_{ODT} > T_c > T_g$  – *schwach beschränkte Kristallisation*

Bei diesen DBCP startet die Kristallisation in einer segregierten Schmelze, wobei die Segregationsstärke von  $\chi N$  abhängt. Durch die räumliche Trennung der Domänen der mikrophasenseparierten Struktur kann die Kristallisation nicht mehr ungehindert ablaufen. Da sich der nichtkristalline Block währenddessen allerdings im entropieelastischen Zustand, das heißt oberhalb von  $T_g$ , befindet, sind diffusionsbedingte Kettenumordnungsprozesse und damit auch Umordnungen der Mikrodomänen möglich. Man spricht deshalb von einer schwach beschränkten Kristallisation. Die entstehende Morphologie hängt entscheidend von der Temperaturführung während des Kristallisationsprozesses ab. Es kann dabei sowohl zur *break out* Kristallisation als auch zur beschränkten Kristallisation kommen (siehe Abbildung 2).

(3)  $T_{ODT} > T_g > T_c$  – *stark beschränkte Kristallisation*

Auch bei diesen DBCP geht die Kristallisation von einem segregierten Zustand aus. Allerdings befindet sich der nichtkristalline Block währenddessen im energieelastischen Zustand, das heißt unterhalb  $T_g$ , weshalb diffusionsbedingte Kettenumordnungsprozesse und damit auch Umordnungen der Mikrodomänen nur noch stark beschränkt möglich sind. Die Kristallisation kann nur noch innerhalb der Mikrodomänen stattfinden und man spricht von einer stark beschränkten

Kristallisation. Unter derartigen Bedingungen wird die Domänenstruktur der Mikrophasenseparation nicht überschrieben, das heißt es findet keine *break out* Kristallisation statt.

Eine Ausnahme zu dem beschriebenen Verhalten wird für semikristalline DBCP beobachtet, bei denen der kristalline Block die Majoritätskomponente darstellt. Bei diesen DBCP kann unabhängig vom  $T_g$  des amorphen Blockes eine *break out* Kristallisation stattfinden.<sup>10</sup>

Wissenschaftlich interessant sind insbesondere die semikristallinen DBCP, bei denen durch die Kristallisation periodische Nanostrukturen erzeugt werden, die mit amorphen DBCP nicht möglich wären. Dies sind semikristalline DBCP, bei denen der kristalline Block die Minoritätskomponente bildet und die Kristallisation schwach beschränkt ist. Bei derartigen DBCP kann die Kristallisation beispielsweise dazu führen, dass sich aus der zylindrischen oder sphärischen Morphologie der mikrophasenseparierten Schmelze durch Kristallisation eine asymmetrische lamellare Morphologie ausbildet (Abbildung 2). Der Grund dafür ist, dass sich durch den Kristallisationsprozess Lamellenkristalle bilden.

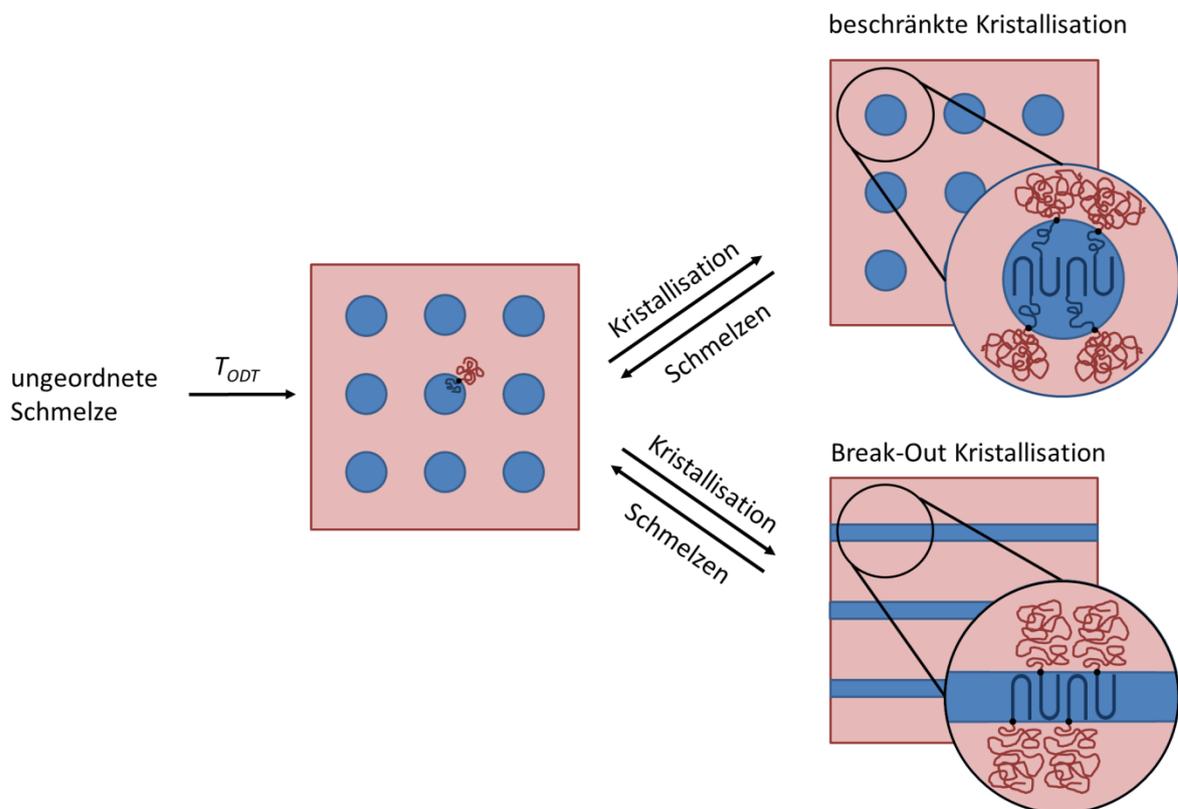


Abbildung 2: Schematische Darstellung der beschränkten Kristallisation und der *break out* Kristallisation ausgehend von einer mikrophasenseparierten Schmelze eines semikristallinen DBCP.<sup>10</sup>

Bei niedrigmolekularen, semikristallinen Polybutadien-*block*-Polyethylenoxid (PB-*b*-PEO) DBCP wurde beobachtet, dass die kristallinen Lamellen aus im Reißverschlussprinzip gefalteten oder ausgestreckten Polymerketten bestehen.<sup>25</sup> Außerdem konnte für diese semikristallinen DBCP gezeigt werden, dass die Dicke der kristallinen Lamellen mit steigender Kristallisationstemperatur aufgrund einer geringeren Kettenfaltung vergrößert werden kann.<sup>10,11,25</sup> Dies ermöglicht die Herstellung von einstellbaren DBCP Dünnschichtnanostrukturen durch gezielte Kristallisation.<sup>11,26</sup> Die Größe und Ausprägung dieser Nanostrukturen hängt von der Kinetik des Kristallisationsprozesses, das heißt von Temperaturführung und Zeit, ab.

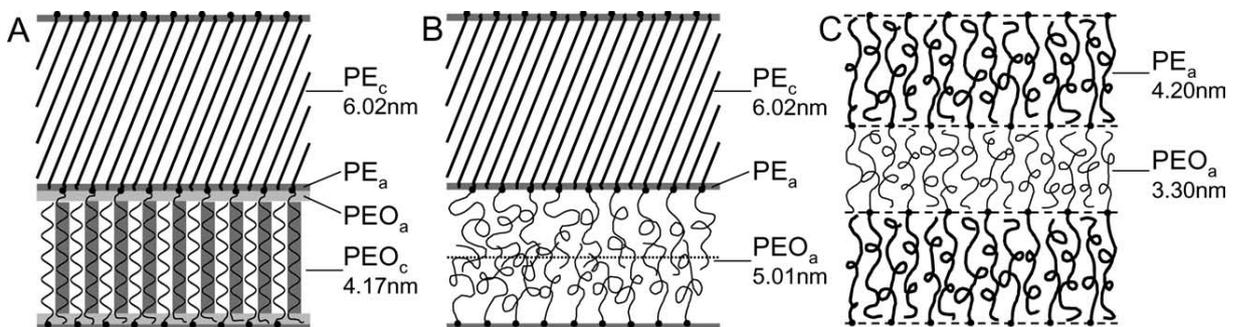
### 2.2.3. Doppelkristalline Diblockcopolymere

Neuerdings rücken neben den semikristallinen DBCP auch die doppelkristallinen DBCP, bei denen beide Blöcke kristallisieren können, in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses.<sup>14</sup> Die Morphologiebildung doppelkristalliner DBCP hängt von der relativen Lage der Kristallisationstemperaturen ( $T_{cA}$  und  $T_{cB}$ ) und der Glasübergangstemperaturen ( $T_{gA}$  und  $T_{gB}$ ) der beiden kristallinen Blöcke sowie  $T_{ODT}$  ab.<sup>12,27</sup> Des Weiteren kann die Kristallisation eines Blockes das Kristallisationsverhalten des anderen Blockes und damit die gesamte Morphologiebildung beeinflussen.<sup>12,27</sup>

Wird eine mikrophasenseparierte Schmelze eines doppelkristallinen DBCP unterhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Blockes abgekühlt, so können unterschiedliche Situationen eintreten. Liegen die Kristallisationstemperaturen beider Blöcke nah beieinander, so kann es zu einer Koinzidenz in der Kristallisation beider Blöcke kommen, was auch als Co-Kristallisation bezeichnet wird.<sup>27</sup> Liegen die Kristallisationstemperaturen beider Blöcke hingegen weit auseinander, so kristallisiert eine Komponente zuerst und bildet eine spezifische Morphologie aus, welche anschließend durch die Kristallisation der zweiten Komponente beeinflusst werden kann.<sup>27</sup>

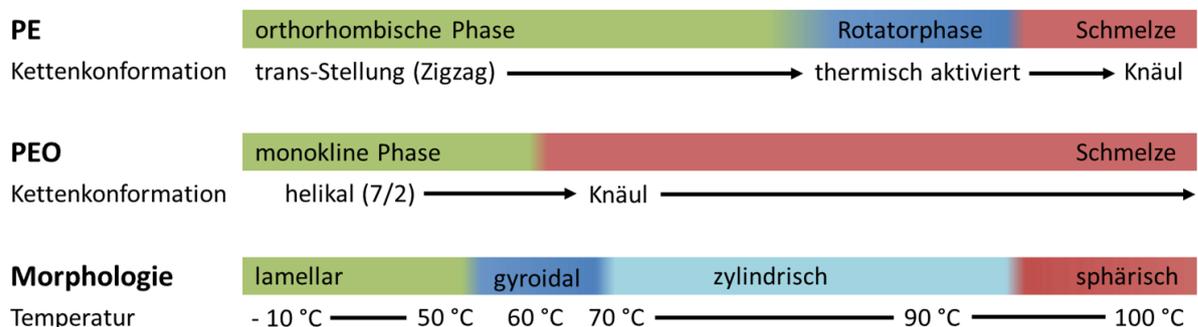
Ein wissenschaftlich interessantes doppelkristallines DBCP-System, welches den letzteren Fall repräsentiert, ist das amphiphile Polyethylen-*block*-Polyethylenoxid (PE-*b*-PEO).<sup>14</sup> Für symmetrische und asymmetrische PE-*b*-PEO Blockcooligomere konnte im Bulk gezeigt werden, dass, wenn beide Blöcke im kristallinen Zustand vorliegen, sowohl die kristallinen

PE-Lamellen als auch deren benachbarte kristalline PEO-Lamellen aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten Blockooligomerketten (Abbildung 3 A)



**Abbildung 3:** Schema der Kettenorientierung eines kurz-kettigen symmetrischen PE-*b*-PEO Blockooligomer bei unterschiedlichen Temperaturen. (A) Unterhalb von 28 °C liegen beide Komponenten im kristallinen Zustand vor. (B) Zwischen 30 und 97 °C liegt nur das PE im kristallinen Zustand vor und das PEO als amorphe Schmelze. (C) Oberhalb von 100 °C liegt eine mikrophasenseparierte Schmelze vor. Abdruck aus [28] mit Erlaubnis. Copyright 2004 Elsevier.

gebildet werden.<sup>28,29,30</sup> Die PE-Ketten besitzen dabei eine Verkippung von  $\approx 21^\circ$  im Verhältnis zu dem Normalenvektor der kristallinen PE-Lamelle.<sup>28</sup> Somit korreliert die lamellare Periode nahezu direkt mit der ausgestreckten PE-*b*-PEO DBCP Kette. Liegt nur einer der beiden Blöcke im kristallinen Zustand vor, bildet sich eine teilkristalline Morphologie (Abbildung 3 B) aus, deren Struktur stark von der Zusammensetzung und der Kristallisation abhängig ist.<sup>28,29,30</sup> Sind beide Blöcke geschmolzen, so liegt das Blockooligomer bei Temperaturen zwischen  $T_{c,PE}$  und  $T_{ODT}$  (Abbildung 3 C) als mikrophasenseparierte Schmelze vor, deren Struktur ausschließlich von der Zusammensetzung abhängig ist.<sup>28,29,30</sup>



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Morphologieumwandlung eines asymmetrischen niedrigmolekularen PE-*b*-PEO Blockooligomers, mit PEO als Majoritätskomponenten. In Abhängigkeit der Temperatur liegen die unterschiedlichen Blöcke als Schmelze oder im kristallinen Zustand vor, wodurch die resultierende Morphologie beeinflusst wird. Es kommt dabei mit sinkender Temperatur zu einem Übergang von sphärisch zu zylindrisch, von zylindrisch zu gyroidal und von gyroidal zu lamellar. Darstellung nach Cao *et al.*<sup>29</sup>

Bei einem asymmetrischen PE-*b*-PEO Blockooligomer, mit PEO als Majoritätskomponente, wurde im Bulk anhand von temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten beobachtet, dass die asymmetrisch lamellare Struktur beim Aufschmelzen des PEO-Blockes zerstört wird. Dabei bildet sich zuerst eine gyroidale und anschließend eine zylindrische Morphologie aus. Wird im nächsten Schritt auch das PE komplett geschmolzen, so bildete sich eine sphärische Morphologie. Dieser Vorgang ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

#### **2.2.4. Das Selbstnukleationsexperiment - gezielte Kristallisation von Polymeren**

Das Selbstnukleationsexperiment (SNE) ist ein experimenteller Ansatz zur Untersuchung und gezielten Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens von Polymeren<sup>31,32</sup> und Copolymeren,<sup>32,33</sup> welcher insbesondere bei thermischen Analysen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)<sup>32</sup> angewendet wird. In einem SNE wird eine Probe mit einem kristallinen Standard (KS) auf eine Selbstnukleationstemperatur ( $T_s$ ) erwärmt, welche im Schmelzbereich des KS liegt.<sup>31</sup> Der KS wird durch komplettes Aufschmelzen (Löschen der Temperaturvorgeschichte) und anschließendes definiertes reproduzierbares Kristallisieren, zum Beispiel bei konstanter Abkühlrate, eingestellt. In Abhängigkeit von  $T_s$  während der Wärmebehandlung werden dabei unterschiedliche Effekte beobachtet.

Bei niedrigen  $T_s$  im unteren Teil des Schmelzbereiches des KS werden die Polymerkristalle des KS erwärmt, schmelzen aber nicht auf. Dabei kommt es durch die erhöhten Temperaturen in den Kristallen zu diffusionsbedingten Umordnungs- und Reorganisationsprozessen, welche zu einem Wachstum, einer Ausheilung und einer Verdickung der Kristalle führen. Dadurch wird deren thermische Stabilität erhöht. Dies lässt sich in den entsprechenden DSC-Aufheizkurven anhand einer Erhöhung von  $T_m$  nachweisen.<sup>32</sup>

Bei mittleren  $T_s$  kommt es hingegen zu einem Aufschmelzen von Polymerkristallen, wobei unter Umständen die thermisch stabilsten Kristalle bestehen bleiben. Dies wird dann als partielles Schmelzen bezeichnet. In den geschmolzenen Regionen verbleibt dabei eine kurzreichweitige Ordnung.<sup>31,32</sup> Diese kurzreichweitige Ordnung begünstigt während des folgenden Abkühlens die Nukleation von Polymerkristallen, weshalb die Kristallisation im Vergleich zu der des KS bei höheren Temperaturen stattfindet.<sup>31,32</sup> Dieser Effekt wird als

Selbstnukleation bezeichnet.<sup>31,32</sup> In den entsprechenden DSC-Abkühlkurven lässt sich dieser Effekt anhand einer Erhöhung der  $T_c$  nachweisen. Der Grad der verbleibenden kurzreichweitigen Ordnung hängt dabei stark von  $T_s$  ab und sinkt mit steigendem  $T_s$ .<sup>31,32</sup> Die thermisch stabilsten Polymerkristalle, welche nicht aufgeschmolzen werden, erfahren durch die Wärmebehandlung ein Wachstum, eine Ausheilung und eine Verdickung. Deshalb können auch in diesem Fall in den DSC-Aufheizkurven im Vergleich zum KS erhöhte  $T_m$  gemessen werden.

Bei hohen  $T_s$  werden alle Polymerkristalle aufgeschmolzen, wodurch eine homogene Schmelze entsteht. In dieser Schmelze verbleibt keine Ordnung, weshalb bei einem folgenden Abkühlprozess die Kristallisation ausschließlich von der Temperaturführung beeinflusst wird. Ist der Abkühlprozess identisch zum dem bei der Erstellung des KS, so bleibt  $T_c$  konstant.

Das SNE kann folglich dazu genutzt werden, die Kristallisation von Polymer und DBCP gezielt zu untersuchen und zu beeinflussen, um zum Beispiel die Dicke kristalliner Lamellen einzustellen.<sup>34</sup>

### **2.3. Nanostrukturen von Diblockcopolymerdünnfilmen**

Die Nanostrukturen von DBCP lassen sich mittels dünner Filme zur lateralen Nanostrukturierung von Oberflächen nutzen.<sup>35,36,37</sup> Im Gegensatz zum Bulk-Zustand ist ein Dünnfilm dadurch definiert, dass seine Ausdehnung in Dickenrichtung nicht deutlich größer ist als die einer Mikrodomäne. Dies führt dazu, dass die Ausrichtung der Polymerketten im Bezug zur Filmebene einen großen Einfluss auf die resultierende Oberflächenmorphologie hat.<sup>35,36,37</sup> Die Morphologiebildung von DBCP Dünnfilmen hängt neben der Morphologie des DBCP, welche von Mikrophasenseparation und Kristallisation beeinflusst wird, auch von den Oberflächenenergien der Medien an den Grenzflächen des Films, der Filmstärke sowie von der Substratraugigkeit ab.<sup>35,36,37</sup> Durch Kontrolle dieser Einflussgrößen können mittels DBCP Dünnfilmen hoch geordnete periodische Oberflächennanostrukturen erzeugt werden.<sup>35,36,37</sup>

Die Oberflächenenergien werden von den chemischen und physikalischen Wechselwirkungen der beiden Blöcke untereinander, sowie von denen der Blöcke zu den Medien an den Grenzflächen des Films beeinflusst. Für substratbasierte DBCP Dünnfilme werden dabei zwei Fälle unterschieden: die stark beschränkten Filme zwischen zwei steifen

Grenzflächen und die schwach beschränkten Filme, bei denen eine Grenzfläche im Kontakt mit der Atmosphäre ist.

Besitzt einer der beiden Blöcke eine spezifische Affinität zu einer der Grenzflächen, lagert er sich bevorzugt an dieser an, was auch als Benetzung bezeichnet wird.<sup>35,36,37</sup> Hinsichtlich des Benetzungsverhaltens können Filme lamellarer DBCP in drei Kategorien eingeteilt werden: die symmetrische Benetzung, die asymmetrische Benetzung und die Benetzung an neutralen Grenzflächen.<sup>35,36,37</sup>

Bei der symmetrischen Benetzung lagert sich der gleiche Block bevorzugt an beiden Grenzflächen des Films an, während sich bei der asymmetrischen Benetzung unterschiedliche Blöcke an den Grenzflächen anlagern.<sup>35,36,37</sup> Aufgrund der Periodizität der lamellaren Morphologie kann die Filmdicke  $t$  mit der lamellaren Periode  $l_0$  in Verbindung gebracht werden. Für den symmetrischen Benetzungsfall ergibt sich  $t = n \times l_0$  und für den asymmetrischen Benetzungsfall  $t = (n + \frac{1}{2}) \times l_0$ . Ist die Filmdicke ungleichmäßig, wird in beiden Fällen eine terrassenartige Filmstruktur (engl.: island-hole structure) beobachtet.<sup>35,36,37</sup> Sowohl im symmetrischen als auch im asymmetrischen Benetzungsfall ist die lamellare Morphologie folglich parallel zum Substrat ausgerichtet. Hingegen findet auf neutralen Oberflächen keine bevorzugte Anlagerung eines der Blöcke an der Grenzfläche statt. Für geringe Filmdicken  $t \neq n \times l_0$  und insbesondere für  $t < l_0$  bildet sich eine senkrecht stehende Morphologie aus.<sup>35,36,37</sup>

Um auf Substratoberflächen für DBCP ein definiertes Benetzungsverhalten einzustellen werden hauptsächlich zwei Ansätze verwendet: die Oberflächenmodifizierung mittels selbstorganisierter Monolagen (SAMs) oder die Beschichtung mittels Random Copolymeren.<sup>35,38</sup> Bei der SAM-Methode werden durch Silan- beziehungsweise Thiolchemie Siliziumoxid- beziehungsweise Goldoberflächen chemisch modifiziert. Hingegen wird die Oberflächenchemie bei der Random-Copolymer-Methode über die statistische Zusammensetzung des Copolymers gesteuert, wobei diese entweder über die End- oder über Seitengruppen an die Substratoberflächen chemisch gebunden werden.

Bei DBCP Dünnsfilmen mit einer freien Oberfläche kann außerdem die Zusammensetzung der Atmosphäre verändert werden. Eine herkömmliche Methode ist dabei, die Atmosphäre während einer Wärmebehandlung mit einem spezifischen Lösungsmittel anzureichern.<sup>39</sup> Dabei können je nach Lösungsmittel die gleichen Benetzungseffekte an der freien Oberfläche erzielt werden, wie durch chemische Modifizierung an der Film-Substrat-Grenzfläche. Des

Weiteren wurde beobachtet, dass sich durch Wärmebehandlungen in Lösungsmittelatmosphäre eine höhere Fernordnung der Mikrodomänenstruktur induzieren lässt.<sup>39</sup>

Die Filmdicke von DBCP Dünnschichten ist abhängig von der jeweiligen Herstellungsmethode und kann über die jeweiligen methodenspezifischen Prozessparameter beeinflusst und definiert eingestellt werden.<sup>35,40</sup> Eine einfache Methode ist dabei das *Spin Coating*, bei welchem auf ein rotierendes Substrat eine verdünnte DBCP-Lösung aufgetropft wird. Durch die Fliehkräfte kommt es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Polymerlösung auf dem Substrat und zu einem schnellen Abdampfen des Lösungsmittels.<sup>40</sup> Aufgrund dieses Prozesses kann sich allerdings keine Gleichgewichtsmorphologie im Film ausbilden, weshalb eine nachträgliche Wärmebehandlung von Nöten ist.<sup>40</sup> Die durch *Spin Coating* erzeugten Dünnschichten zeichnen sich durch eine hohe Homogenität hinsichtlich der Filmdicke aus.<sup>40</sup>

Eine weitere Möglichkeit die Orientierung von Dünnschichtmorphologien zu beeinflussen, liegt in der Veränderung der Oberflächenrauigkeit des unterliegenden Substrates.<sup>41</sup> Triebkraft ist dabei die Minimierung der Oberflächenenergie des DBCP Dünnschichtfilms in Bezug zur Topographie (Rauheit) der Substratoberfläche. Überschreitet die Oberflächenrauigkeit des Substrats einen kritischen Wert, der in der Größenordnung von  $L_0$  liegt, so kommt es zum Wechsel von oberflächenparalleler zu oberflächensenkrechter Dünnschichtmorphologie. Mittels topographisch nanostrukturierter Substrate lässt sich außerdem die Fernordnung oberflächensenkrechter Dünnschichtmorphologien erhöhen. Dies ist insbesondere für potentielle Anwendungen von Interesse.

Anwendungen von nanostrukturierten DBCP Dünnschichten liegen in den Bereichen der hochdichten Datenspeicherung, der nanoporösen Membranen, der photonischen Kristalle sowie der Biomedizintechnik.<sup>35</sup> Im Bereich der Biomedizintechnik, insbesondere im Teilgebiet der Bioanalytik, können amphiphile DBCP Dünnschichtnanostrukturen zum Beispiel zur Ausrichtung oder zur Kontrolle von Konformation und Anordnung von adsorbierten Biomolekülen genutzt werden.<sup>42,43,44,45</sup> Durch die Verwendung kristalliner amphiphiler DBCP, welche eine kristallisationsbedingte Einstellbarkeit der Nanostrukturen aufweisen, könnten sich dabei neue Möglichkeiten und Anwendungen eröffnen.

## 2.4. Offene wissenschaftliche Fragen

Die Kristallisation von semi- und doppelkristallinen DBCP im Bulk und die daraus resultierenden Bulknanostrukturen wurden in den letzten 10 Jahren hinlänglich untersucht. Insbesondere für die niedrigmolekularen semi- und doppelkristallinen DBCP konnte dabei gezeigt werden, dass sich die Größe der von ihnen gebildeten Nanostrukturen durch die Kristallisation beeinflussen lässt. Eine Übertragung dieser Mechanismen auf DBCP Dünnsfilme würde die Herstellung definiert einstellbarer Oberflächennanostrukturen ermöglichen und damit das Spektrum selbstorganisierter Nanostrukturen erweitern. Definiert einstellbare amphiphile Oberflächennanostrukturen, welche durch kontrollierte Kristallisation von amphiphilen, semi- und doppelkristallinen DBCP erzeugt werden können, sind insbesondere für bioanalytische Anwendungen zum Beispiel zur Herstellung von Biomolekül-Arrays interessant. Durch die spezifische Adsorption von Biomolekülen auf der hydrophoben Phase einer amphiphilen DBCP Nanostruktur lässt sich über deren Größe und Orientierung die Anordnung, Konformation und Ausrichtung von Biomolekülen an Oberflächen steuern.<sup>42,43,44,45</sup>

Allerdings ist die Bildung von kristallisationsinduzierten Dünnsfilmnanostrukturen amphiphiler, niedrigmolekularer semi- und doppelkristalliner DBCP, sowie deren Einstellbarkeit bisher wenig untersucht. Dies liegt insbesondere daran, dass die beschränkte Geometrie des Dünnsfilms sowie der Einfluss des Substrates das Kristallisationsverhalten der DBCP sowie die Orientierung resultierender kristallisationsinduzierter Nanostrukturen beeinflusst und somit im Vergleich zum Bulk komplexer gestaltet. Ein Problem ist deshalb die Kontrolle der Kristallisation amphiphiler, niedrigmolekularer semi- und doppelkristalliner DBCP, welche sich nur dann zur Herstellung von hochgeordneten Oberflächennanostrukturen nutzen lässt, wenn sie in der Beschränkung der mikrophasenseparierten Domänen stattfindet. Kommt es in Dünnsfilmen kristalliner DBCP zur lateralen Kristallisation, das heißt die kristallinen Lamellen sind parallel zur Substratoberfläche orientiert, wird auf Dünnsfilmoberflächen keine Nanostruktur beobachtet.<sup>46,47,48</sup>

Auf dem Feld der Dünnsfilme amphiphiler, niedrigmolekularer, semikristallinen DBCP existieren nur wenige Untersuchungen.<sup>25,48,49,50</sup> Der Fokus dieser Studien lag insbesondere auf der Untersuchung von Nukleation und Kristallwachstum der niedrigmolekularen, semikristallinen DBCP mit schwacher Beschränkung im Dünnsfilm.<sup>48,49,50</sup> Dabei wurde

beobachtet, dass es je nach Kristallisationsbedingungen zu einer beschränkten oder einer *break out* Kristallisation kommen kann.<sup>48,49,50</sup> Darüber hinaus wurde von Reiter *et al.* gezeigt, dass sich in Abhängigkeit von  $T_c$  unterschiedliche große lamellare Strukturen bilden.<sup>25</sup> Dies wurde darauf zurück geführt, dass die kristallinen Lamellen des DBCP je nach  $T_c$  stufenweise aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten gefalteten oder ausgestreckten Ketten bestehen.<sup>25</sup> Inwieweit die Einstellbarkeit der Lamellendicke an Dünnsfilmoberflächen kontinuierlich möglich ist, wurde hingegen nicht gezeigt.

Eine Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung der Kristallisation von Polymeren ist das SNE. SNEs wurden bisher hauptsächlich an hochmolekularen Homopolymeren im Bulk durchgeführt.<sup>31,32,34</sup> Es existieren im wesentlichen drei Studien für SNEs an kristallinen DBCP, zwei an semikristallinen DBCP<sup>33,51</sup> und eine an einem doppelkristallinen<sup>52</sup> DBCP, welche ausschließlich auf den Bulk beschränkt sind. Dabei bietet der experimentelle Ansatz des SNE, bei dem die Dicke von kristallinen Lamellen durch gezielte Wärmebehandlung eingestellt wird, gerade bei diesen Systemen die Möglichkeit zur definierten Erzeugung einstellbarer lamellarer Nanostrukturen an Dünnsfilmoberflächen. Darüber hinaus ist nicht untersucht, ob der Verdickungsprozess kontinuierlich oder stufenweise abläuft. Bisherige Untersuchungen suggerieren eine stufenweise Verdickung, basierend auf definierten Kettenkonformationen innerhalb der kristallinen Lamellen. Während der Verdickung kristalliner Lamellen muss es dabei auf molekularer Ebene zu Umordnungsprozessen der Mikrodomänen kommen. Wie diese Umordnungsprozesse aussehen, wurde bisher für semikristalline DBCP an Dünnsfilmoberflächen noch nicht untersucht.

Auch die Kristallisation und Nanostrukturbildung von amphiphilen, niedrigmolekularen, doppelkristallinen DBCP/Blockooligomeren ist bisher beschränkt auf das Bulk System.<sup>28,29,30</sup> Dies liegt insbesondere daran, dass bei diesen DBCP die Kristallisation beider Blöcke die Ausbildung von Nanostrukturen beeinflusst und damit noch komplexer ist, als die der semikristallinen DBCP. Des Weiteren ist die kommerzielle Verfügbarkeit geeigneter amphiphiler, niedrigmolekularer, doppelkristalliner DBCP stark eingeschränkt.

## 2.5. Zielstellung der Arbeit

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, existieren zahlreiche offene Fragen hinsichtlich des Kristallisationsverhaltens von amphiphilen, niedrigmolekularen, semi- und doppelkristallinen DBCP/Blockcooligomeren in Dünnsfilmen. Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, das Kristallisationsverhalten von amphiphilen, niedrigmolekularen, semi- und doppelkristallinen DBCP/Blockcooligomeren in Dünnsfilmen zu untersuchen, um neue Möglichkeiten und Wege aufzuzeigen, wie sich derartige Polymere zur definierten Erzeugung von lateralen Nanostrukturen an Oberflächen nutzen lassen.

Anhand eines amphiphilen, niedrigmolekularen, semikristallinen DBCP wird erstmals ein kombiniertes Bulk- und Dünnsfilmselbstnukleationsexperiment durchgeführt. Das Ziel ist dabei eine Beziehung zwischen den kalorimetrischen Eigenschaften und den Dünnsfilmnanostrukturen herzustellen, dies würde eine vorhersagbare Einstellung letzterer ermöglichen. Dabei wird insbesondere die in Abhängigkeit der Wärmebehandlungstemperatur auftretende Verdickung kristalliner Lamellen untersucht und theoretisch analysiert. Mittels dieser temperaturabhängigen Verdickung wird die Erzeugung kontinuierlich einstellbarer lamellarer Nanostrukturen an Dünnsfilmoberflächen demonstriert. Die im Zuge der Wärmebehandlung auftretenden Verdickungs- und Umordnungsprozesse werden anschließend mittels *in-situ* Rasterkraftmikroskopie untersucht und auf molekularer Ebene diskutiert. Dabei soll unter anderem auch erstmals das Wachstum kristalliner Doppellamellen nachgewiesen und untersucht werden.

Des Weiteren wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals das Kristallisationsverhalten eines amphiphilen, niedrigmolekularen, doppelkristallinen DBCP und eines amphiphilen doppelkristallinen Blockcooligomers im Dünnsfilm untersucht und diskutiert. Ziel ist es dabei aufzuzeigen, dass sich derartige Polymere zur Erzeugung von lateralen Nanostrukturen auf Dünnsfilmoberflächen nutzen lassen. Es werden darüber hinaus die synthesebedingten Probleme diskutiert, die eine Anwendbarkeit bisher verfügbarer doppelkristalliner DBCP/Blockcooligomere im Bereich der Nanostrukturierung von Oberflächen limitieren.

### 3. Methoden und experimenteller Teil

#### 3.1. Kriterien und Auswahl der verwendeten Diblockcopolymere/Blockooligomere

Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit von amphiphilen DBCP/Blockooligomeren wurden für diese Arbeit zwei aus der Literatur bekannte Systeme, das semikristalline Polybutadien-*block*-Polyethylenoxid (PB-*b*-PEO) und das doppelkristalline Polyethylen-*block*-Polyethylenoxid (PE-*b*-PEO), ausgewählt.

Bei dem semikristallinen PB-*b*-PEO DBCP stellt der Polybutadienblock (PB-Block) die amorphe und hydrophobe Komponente dar, während der Polyethylenoxidblock (PEO-Block) kristallisieren kann und hydrophil ist. Aufgrund der großen chemischen Unterschiede in der Konstitution der beiden Blöcke weist das PB-*b*-PEO System eine hohe  $T_{ODT}$  auf, die größer ist als die Kristallisationstemperatur des PEO-Blockes ( $T_{c,PEO}$ ) und die Glasübergangstemperatur des PB-Blockes ( $T_{g,PB}$ ).<sup>13,25,26,49</sup> Da  $T_{c,PEO}$  außerdem größer ist als  $T_{g,PB}$  und kleiner als  $T_{ODT}$ , beginnt die PEO-Kristallisation in einer phasenseparierten Schmelze und ist schwach beschränkt.<sup>13,25,26,49</sup> Da die PEO-Kristallisation in den Domänen der Mikrophasenseparation stattfinden oder diese auch überschreiben kann, eignen sich PB-*b*-PEO DBCP zur Herstellung einstellbarer Nanostrukturen durch kontrollierte Kristallisation.

Bei dem doppelkristallinen PE-*b*-PEO DBCP können beide Blöcke kristallisieren. Der Polyethylenblock (PB-Block) ist dabei die hydrophobe Komponente und der Polyethylenoxidblock (PEO-Block) die hydrophile Komponente. Auch das PE-*b*-PEO weist, aufgrund der großen chemischen Unterschiede in der Konstitution beider Blöcke, eine hohe  $T_{ODT}$  auf, die größer ist als die Kristallisationstemperaturen der beiden Blöcke ( $T_{c,PE}$  und  $T_{c,PEO}$ ).<sup>14,28,29,30</sup> Da  $T_{c,PE}$  größer ist als  $T_{c,PEO}$ , beginnt die PE-Kristallisation in einer phasenseparierten Schmelze und ist schwach beschränkt.<sup>14,28,29,30</sup> Je nach Kristallisationsbedingungen kann die PE-Kristallisation in den Domänen der Mikrophasenseparation stattfinden oder diese überschreiben. Zusätzlich beeinflusst die PE-Kristallisation die folgende PEO-Kristallisation.<sup>14,28,29,30</sup> Deshalb eignen sich auch PE-*b*-PEO DBCP zur Herstellung einstellbarer Nanostrukturen durch kontrollierte Kristallisation.

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei niedrigmolekulare semikristalline PB-*b*-PEO DBCP, ein niedrigmolekulares doppelkristallines PE-*b*-PEO DBCP und ein doppelkristallines PE-*b*-PEO Blockooligomer untersucht.

Die beiden PB-*b*-PEO DBCP, mit den Herstellerbezeichnungen P-3403-BdEO und P-10954-BdEO wurden von Polymer Source Inc. (Dorval, Kanada) bezogen. Beide PB-*b*-PEO DBCP wurden durch eine anionische lebende Polymerisation hergestellt (Syntheseweg ist im Anhang ausführlich beschrieben).<sup>53</sup> Sie unterscheiden sich zum einen hinsichtlich der Molekulargewichte der jeweilige PB- beziehungsweise PEO-Blöcke und zum anderen in der Struktur des PB-Blockes. Bei dem P-3403-BdEO besteht der PB-Block größtenteils aus 1,4-verknüpften Butadien, während der PB-Block des P-10954-BdEO hauptsächlich 1,2-verknüpftes Butadien enthält.

Das P-3403-BdEO wurde aus zwei Gründen gewählt: (i) Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften eignet es sich potentiell zur Herstellung definiert einstellbarer Oberflächennanostrukturen durch kontrolliert PEO-Kristallisation, was im Rahmen eines kombinierten Bulk- und Dünnschichtselbstnukleationsexperiments gezeigt wird. Die Einstellbarkeit wird dabei über die Verdickung kristalliner Lamellen eines kristallinen Ausgangszustands erfolgen. (ii) Des Weiteren lässt sich der PB-Block des P-3403-BdEO, welcher fast ausschließlich aus 1,4 Verknüpfungen besteht, durch Hydrierung in einen PE-Block überführen, wodurch ein doppelkristallines PE-*b*-PEO DBCP entsteht. Auf die Hydrierung wird im Folgenden noch detailliert eingegangen.

Da das P-3403-BdEO nicht in ausreichenden Mengen verfügbar war, wurde für die *in-situ* Untersuchung der Umordnungsprozesse während der Verdickung kristalliner Lamellen in im molekularen Aufbau ähnliches, verfügbares PB-*b*-PEO (P-10954-BdEO) ausgewählt.

Das doppelkristalline PE-*b*-PEO DBCP wurde durch Hydrierung des P-3403-BdEO erzeugt, da der PB-Block fast ausschließlich aus 1,4-Verknüpfungen besteht. Dazu wurde das P-3403-BdEO in wasserfreien Toluol gelöst. Als Katalysator für die Hydrierung wurde Palladium-(II)-Acetat in einer Menge von 10 Gew% im Verhältnis zum eingewogenen Polymer verwendet. Die Lösung wurde anschließend in einen Hochdruckreaktor gefüllt und dreimal mit Stickstoff (10 bar) gespült. Danach wurde die Reaktionskammer mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar geflutet. Die Hydrierungsreaktion erfolgte bei einer Temperatur von 70 °C unter ständigem Rühren über einen Zeitraum von 48 h. Nach Ende der Hydrierung wurde der Hochdruckreaktor wieder dreimal mit Stickstoff (10 bar) gespült. Zum Entfernen des Katalysators wurde die Polymerlösung zweimal für 5 min bei 10000 rpm zentrifugiert und jeweils vom abgesetzten Katalysator getrennt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt.

Das PE-*b*-PEO Blockooligomer (Herstellerbez.: 525901) wurde von Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, USA) bezogen und ausgewählt, weil es im Gegensatz zum PE-*b*-PEO DBCP statistisch weit weniger Ethylenverzweigungen pro PE-Block enthält.

Die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen bezüglich der Molekulargewichte des PB-, PE- beziehungsweise PEO-Blockes ( $M_n^{PB}$ ,  $M_n^{PE}$ ,  $M_n^{PEO}$ ) sowie des Polydispersitätsindex (*PDI*) sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Bezeichnung	$M_n^{PB}$ in [kg/mol]	$M_n^{PE}$ in [kg/mol]	$M_n^{PEO}$ in [kg/mol]	<i>PDI</i>
P-10954-BdEO	5,2*	-	4,5	1,12
P-3403-BdEO	5,0**	-	2,3	1,06
hP-3403-BdEO	-	5,2***	2,3	1,06
525901	-	0,5	1,8	-

Tabelle 1: Herstellernamen der PB-*b*-PEO DBCP, des PE-*b*-PEO DBCP und des PE-*b*-PEO Blockooligomers sowie die Herstellerangaben bezüglich des Molekulargewichtes der jeweiligen Blöcke und der Polydispersitätsindex (*PDI*) des jeweiligen Polymers. (\*) Beim P-10954-BdEO besteht der PB-Block hauptsächlich aus 1,2-Verknüpfungen. (\*\*) Der PB-Block des P-3403-BdEO besteht hauptsächlich aus 1,4-Verknüpfungen. (\*\*\*) Ist der theoretisch berechnete Wert für einen 100 % hydrierten PB-Block.

## 3.2. Charakterisierung der Bulkeigenschaften

### 3.2.1. Chemische Charakterisierung

Zur Überprüfung der Herstellerangaben bezüglich des Molekulargewichts wurden alle in der Arbeit verwendeten DBCP mittels  $^1\text{H}$ -Kernresonanz-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -NMR) charakterisiert. Für die Messungen wurde ein Bruker Avance 300 MHz Spektrometer (Billerica, MA, USA) verwendet. Anhand der Resonanzfrequenzpeaks lassen sich Aussagen über den atomaren Aufbau der Makromoleküle gewinnen. Im Fokus der durchgeführten Messungen liegen dabei die  $^1\text{H}$ -Atome der DBCP beziehungsweise des Blockooligomers. In Abhängigkeit der Umgebung des jeweiligen  $^1\text{H}$ -Atoms kommt es zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Über das Verhältnis der Intensitäten der unterschiedlichen Resonanzfrequenzpeaks zueinander lassen sich, bei bekanntem Blockaufbau und Molekulargewicht, Aussagen über die Blocklängen gewinnen. Als Lösungsmittel für  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurde für die PB-*b*-PEO DBCP und das PE-*b*-PEO Blockooligomer deuteriertes

Chloroform und für das hydrierte PB-*b*-PEO deuteriertes Toluol verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden hinsichtlich der Peaks des deuterierten Chloroforms/Toluols kalibriert.

### 3.2.2. Thermische Charakterisierung

Die verschiedenen PB-*b*-PEO DBCP, das PE-*b*-PEO DBCP und das PE-*b*-PEO Blockcooligomer wurden hinsichtlich ihres Kristallisations- und Schmelzverhaltens mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) thermisch charakterisiert. Für die DSC-Messungen wurde eine PerkinElmer Pyris 1 (PerkinElmer Inc., Waltham, Massachusetts, USA), welche mit einem Thermal Analysis Controller 7/DX ausgerüstet war, verwendet. Die DSC wurde mit hochreinem Indium kalibriert. Des Weiteren wurde vor einer DSC-Messung der jeweilige Temperaturbereich mit  $\pm 10$  °C und der geplanten Aufheiz-/Abkühlrate mit dem leeren Tiegel abgefahren und das System somit für den jeweiligen Messbereich kalibriert.

Zur thermischen Charakterisierung der beiden PB-*b*-PEO DBCP wurde eine Bulk-SNE durchgeführt, dessen Temperaturzyklus in Abbildung 5 schematisch dargestellt ist. In einem ersten Schritt wurde dabei jeweils ein kristalliner Standard (KS) eingestellt. Dazu wurden die Proben auf 80 °C aufgeheizt, um das Polymer komplett zu schmelzen und dessen Temperaturvorgeschichte zu zerstören. Anschließend wurden die Proben von 80 °C auf 0 °C abgekühlt, um das Polymer unter einheitlichen Bedingungen zu kristallisieren. Diese Prozedur wurde zu Beginn der Messung zweimal durchgeführt, um den KS thermisch mit der DSC zu charakterisieren. Die entsprechenden DSC-Aufheiz- und DSC-Abkühlscans liefern Informationen über die kalorimetrischen Eigenschaften des Schmelzens und Kristallisierens des jeweiligen KS. Basierend darauf wurden die  $T_s$ -Bereiche der beiden PB-*b*-PEO DBCP festgelegt, welche sich über das Intervall zwischen Beginn des Schmelzens und Peak-Offset-Temperatur des jeweiligen KS Schmelzpeaks erstreckten.

In einem zweiten Schritt wurden die KS Proben auf die vorherbestimmten  $T_s$  aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 10 min gehalten. Für das P-3403-BdEO wurden die  $T_s$  im Bereich zwischen 36 °C und 52 °C variiert. Bei dem P-10954-BdEO lag das  $T_s$ -Intervall im Bereich von 40 °C bis 55 °C. Nach dieser Wärmebehandlung wurden die Proben in der DSC von  $T_s$  auf 0 °C abgekühlt, um sämtliches geschmolzenes Material zu kristallisieren. Die entsprechenden DSC-Abkühlscans liefern Informationen über das Kristallisationsverhalten der beiden PB-*b*-PEO nach der Wärmebehandlung bei  $T_s$ .

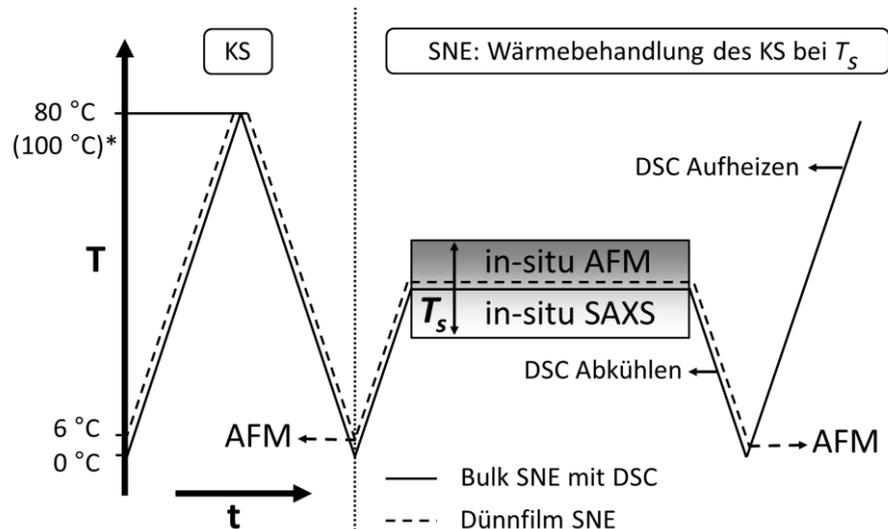


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Temperaturzyklus des Selbstnukleationsexperiments (SNE) im Bulk und im Dünnsfilm. Das SNE ist in zwei Schritte unterteilt: (i) die Herstellung eines kristallinen Standards (KS) und (ii) die Wärmebehandlung des KS bei einer Selbstnukleationstemperatur ( $T_s$ ), welche im Schmelzbereich des KS liegt. Je nach Experiment wird sowohl der nichtwärmebehandelte, als auch der wärmebehandelte KS mittels DSC und Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. Zusätzlich wurden auch *in-situ* SAXS und AFM Messungen an Bulk- an Dünnsfilmen während der Wärmebehandlung des KS durchgeführt. (\*) Bei der Erstellung des P-10954-BdEO KS-Dünnsfilms wurden die Proben auf 100 °C aufgeheizt, da eine höhere Fernordnung der lamellaren Domänen auf der Oberfläche des KS-Dünnsfilms beobachtet wurde.

Danach wurden die Proben auf 80 °C aufgeheizt, damit sämtliche entstandenen Kristalle aufschmelzen. Die entsprechenden DSC-Aufheizscans liefern deshalb Informationen über das Schmelzverhalten der kristallinen Spezies, die während des vorher beschriebenen Wärmebehandlungsprozesses entstanden waren. Die aus den DSC-Aufheiz- und DSC-Abkühlscans ermittelten  $T_c$  und  $T_m$  repräsentieren die entsprechenden Peaktemperaturen. In allen Aufheiz- und Abkühlritten wurde eine Rate von 10 °C/min verwendet.

Zur thermischen Charakterisierung des doppelkristallinen PE-*b*-PEO DBCP und des PE-*b*-PEO Blockooligomers wurden DSC-Aufschmelz- und DSC-Kristallisationsexperimente durchgeführt. Die entsprechenden Proben wurden zuerst in der DSC auf 120 °C aufgeheizt, um die thermische Vorgeschichte des Polymers zu löschen. Anschließend wurden die Proben in der DSC auf 0 °C abgekühlt. Die entsprechenden DSC-Abkühlscans liefern Informationen über das Kristallisationsverhalten der beiden doppelkristallinen Polymere. Anschließend werden die Proben auf 120 °C aufgeheizt, um sämtliche entstandenen Kristalle zu schmelzen. Die entsprechenden DSC-Aufheizscans liefern deshalb Informationen über das Schmelzverhalten dieser Kristalle. Die aus den DSC-Aufheiz- und DSC-Abkühlscans

ermittelten  $T_c$  und  $T_m$  repräsentieren die jeweiligen Peaktemperaturen. In allen Aufheiz- und Abkühlritten wurde eine Rate von 10 °C/min verwendet.

### 3.2.3. Morphologische Charakterisierung mit *in-situ* Röntgenstreuung

An dem P-10954-BdEO wurden Kleinwinkelröntgenstreuexperimente (SAXS) an einer Bruker Nanostar (Bruker, Karlsruhe, Germany) bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von 1,542 Å (Cu K $\alpha$ ) und einer Belichtungszeit von 5 – 10 Minuten durchgeführt. Der Abstand zwischen Probe und dem 2D-Detektor wurde mittels Silberbehenat auf 107,5 cm bestimmt. Zuerst wurden die SAXS-Proben mittels einer Netzsch DSC 204 F1 Phoenix - CC 200 F1 (Netzsch, Selb, Deutschland) auf 80 °C aufgeheizt und für 15 min gehalten, um die Temperaturvorgeschichte zu löschen. Danach wurde die Probe auf 0 °C mit einer Rate von 10 °C/min abgekühlt und dort für 10 min gehalten. Durch die beschriebene Wärmebehandlung wurde, ähnlich wie im Bulk-SNE, ein kristalliner Standard eingestellt. Die KS Proben wurden zuerst bei Raumtemperatur mit SAXS untersucht, um Rückschlüsse auf deren Morphologie ziehen zu können. Anschließend wurden *in-situ* SAXS Messungen bei  $T_s = 46$  °C und 48 °C durchgeführt. Die  $T_s$  wurden auf Basis des dazugehörigen Bulk-SNE ausgewählt. Die KS Proben wurden mit einer Rate von 10 °C/min auf  $T_s$  erwärmt und dort für ca. 5000 min gehalten. Während der Wärmebehandlung wurden zu den Zeitpunkten  $t = 5$  min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 420 min, 720 min, 1250 min und ca. 5000 min SAXS-Messungen durchgeführt. Nach der Wärmebehandlung wurden die Proben auf Raumtemperatur mit einer Rate von 10 °C/min abgekühlt und eine abschließende SAXS-Messung durchgeführt. Die resultierenden 2D-SAXS-Muster wurden mittels ImageJ hinsichtlich der Belichtungszeit und der Hintergrundstreuung korrigiert. Die Daten wurden azimuthal integriert und in der Lorentz-Darstellung aufgetragen (Streuvektor  $q$  vs.  $Iq^2$ ). Die mittlere Langperiode wurde anhand der Reflexmaxima im Lorentz-Plot bestimmt.<sup>54</sup> Dabei ist  $q$  der Betrag des Streuvektors, welcher wie folgt definiert ist:<sup>54</sup>

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta = \frac{2\pi}{l_0}, \quad (\text{Formel 1})$$

wobei  $2\theta$  der Streuwinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $l_0$  die lamellare Periodizität der zu messenden Mikrodomänenstruktur ist.

### 3.3. Herstellung von Dünnschichten

#### 3.3.1. Substrate und Oberflächenmodifizierung

Als Substrate für die Dünnschichten der PB-*b*-PEO DBCP, des PE-*b*-PEO DBCP und des PE-*b*-PEO Blockooligomeren wurden chemisch modifizierte Goldoberflächen verwendet. Die Goldsubstrate wurden durch elektronenstrahlgestützte Gasphasenabscheidung von Gold auf die Oberfläche eines Siliziumwafers mit einer Rate von 0,4 nm/s hergestellt. Die Dicke der Goldschicht betrug 200 nm.

Die goldbeschichteten Siliziumwafer wurden in Stücke der Größe von etwa 1 cm × 1 cm gebrochen. Anschließend wurden die Goldsubstrate für 5 min in Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt und mit Druckluft getrocknet. Danach wurden sie in einem zweiten Schritt für 5 min mit Argonplasma behandelt. Die Oberflächenmodifikation erfolgte mit Methyl-3-mercaptopropionat (M3M). Dazu wurden die gereinigten Goldsubstrate für 2 Stunden in eine 5 mM M3M-Ethanol-Lösung eingelegt. Nach der Entnahme aus der M3M-Lösung wurden die modifizierten Substrate mit Druckluft getrocknet, mit Ethanol abgespült und anschließend wieder mit Druckluft getrocknet. Zur Ausprägung des SAM wurden die modifizierten Substrate für 1 Stunde bei 80 °C in einem Ofen gelagert.

#### 3.3.2. Erzeugung von Dünnschichten auf Substratoberflächen

Die Dünnschichten der beiden PB-*b*-PEO DBCP (Herstellerbezeichnung: P-10954-BdEO und P-3403-BdEO) wurden mittels *Spin Coating* verdünnter Polymerlösungen hergestellt. Als Lösungsmittel wurde destilliertes Chloroform verwendet. Die Konzentration der Lösungen wurde auf 0,5 Gew.-% eingestellt. Um die Homogenität der Polymerlösungen zu gewährleisten, wurden diese für 1 Stunde gerührt. Beim *Spin Coating* wurden jeweils 20 µl der jeweiligen PB-*b*-PEO-Lösung bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 4000 rpm auf ein rotierendes M3M-modifiziertes Goldsubstrat getropft und gewartet bis das Lösungsmittel komplett verdunstet war.

Auch die Dünnschichten des PE-*b*-PEO DBCP (die am ITUC FSU Jena hydrierte Version des P-3403-BdEO) wurden mittels *Spin Coating* hergestellt. Dazu wurde das PE-*b*-PEO DBCP in einer Konzentration von 1 Gew.-% in Toluol gelöst und für 4 Stunden gerührt. Anschließend wurden die PE-*b*-PEO DBCP Dünnschichten mittels *Spin Coating* bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2000 rpm auf M3M-Goldsubstraten hergestellt.

Die Dünnschichten des PE-*b*-PEO Blockcopolymeren (525901) wurden mittels *Drop Casting* hergestellt. Dazu wurde das PE-*b*-PEO Blockcopolymer in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% in Ethanol gelöst und für 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden 20 µl der Blockcopolymerlösung auf M3M-modifizierte Goldsubstrate getropft und gewartet bis das Lösungsmittel verdunstet ist.

### 3.3.3. Wärmebehandlung der Dünnschichten

Die Dünnschichten des P-3403-BdEO wurden nach dem *Spin Coating* für 1 h bei 80 °C im Ofen wärmebehandelt und somit die Temperaturvorgeschichte gelöscht. Danach wurden sie sofort in einen Kühlschrank mit einer Temperatur von 6 °C überführt und dort für 30 min gelagert, um einen KS-Dünnschicht zu erstellen. Die Abkühlrate konnte dabei nicht genau bestimmt werden. Der Zeitraum, in dem der für die Kristallisation relevante Temperaturbereich durchschritten wird, liegt im Bereich von wenigen Minuten. Unter der Annahme, dass im DSC-Experiment die Kristallisation in einem 10 - 20 °C breiten Temperaturbereich bei einer Abkühlrate von 10 °C/min stattfindet, werden bei der Erstellung der KS-Dünnschichtproben im Vergleich zum DSC-Experiment keine großen Unterschiede im Kristallisationsverhalten erwartet.

Die KS-Dünnschichtproben wurden für das Dünnschicht-SNE genutzt und vorher mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) hinsichtlich ihrer Oberflächenmorphologie charakterisiert. Das Dünnschicht-SNE wurde durchgeführt, um den Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur  $T_s$  auf die Dünnschichtoberflächenmorphologie zu untersuchen. Gemäß des Bulk-SNE wurden KS-Dünnschichtproben bei ausgewählten  $T_s$  (36 °C, 40 °C, 44 °C, 46 °C und 48 °C) für 96 h wärmebehandelt. Alle wärmebehandelten Dünnschichten wurden anschließend für 30 min in einem Kühlschrank bei 6 °C gelagert und anschließend mittels AFM untersucht. Dieser Temperaturzyklus des Dünnschicht-SNE ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt.

Die Dünnschichten des P-10954-BdEO wurden nach dem *Spin Coating* für 1 h bei 100 °C im Ofen wärmebehandelt und somit die Temperaturvorgeschichte gelöscht. Anschließend wurden die wärmebehandelten Dünnschichten aus dem Ofen entfernt und schnell auf Raumtemperatur (23 °C) abgekühlt. Derartig kristallisierte Dünnschichten wurden als KS-Dünnschicht für das *in-situ* AFM-Experiment zur Untersuchung der Verdickung kristalliner Lamellen verwendet.

Die Dünnschichten des PE-*b*-PEO DBCP wurden nach dem *Spin Coating* für eine 1 h bei 120 °C im Ofen wärmebehandelt und danach sofort in einen Kühlschrank mit einer Temperatur von 6 °C überführt. Dort wurden die Filme für 30 min gelagert und anschließend mittels AFM hinsichtlich der Oberflächenmorphologie untersucht.

Die Dünnschichten des PE-*b*-PEO Blockooligomers wurden nach dem *Drop Casting* im Vakuumofen auf 120 °C erwärmt. Nach dem Erreichen der Endtemperatur wurde der Ofen abgeschaltet und den Proben erlaubt, langsam auf Raumtemperatur abzukühlen. Die Blockooligomerdünnschichten wurden vor und nach der Wärmebehandlung charakterisiert.

### **3.4. Charakterisierung der Dünnschichten**

#### **3.4.1. Makroskopische Charakterisierung der Dünnschichtenoberfläche mit Lichtmikroskopie**

Es wurden ausschließlich die Dünnschichten des PE-*b*-PEO Blockooligomers nach dem *Drop Casting* und nach der Vakuumwärmebehandlung mittels Lichtmikroskopie (LM) mit einem Axio Imager M2 von Carl Zeiss (Carl Zeiss, Göttingen, Deutschland) untersucht. Dabei wurde eine 200-fache Vergrößerung verwendet. Ziel der lichtmikroskopischen Messung war es die makroskopische Homogenität der *Drop Casting* Filme und den Entnetzungsprozess nach der Vakuumwärmebehandlung zu dokumentieren.

#### **3.4.2. Morphologische Charakterisierung mit Rasterkraftmikroskopie**

Sämtliche PB-*b*-PEO DBCP, PE-*b*-PEO DBCP und PE-*b*-PEO Blockooligomer Dünnschichten wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) im Tapping-Modus charakterisiert. Für die AFM-Messungen wurde ein AFM Dimension 3100 (Veeco Metrology, Santa Barbara, CA, USA), welches mit einem Nanoscope Controller IV ausgerüstet ist, verwendet. Zwei verschiedenen Cantilever, von der Olympus (Olympus, Tokyo, Japan) und Veeco (Veeco Metrology, Santa Barbara, CA, USA) mit ähnlichen Eigenschaften wurden bei den AFM Messungen eingesetzt.

Die Cantilever von Olympus (Olympus, Tokyo, Japan) Modell OMCL-AC160TS-W besitzen eine Resonanzfrequenz von ca. 300 ( $\pm$  100) kHz, eine Federkonstante von 30 ( $\pm$  10) N/m und einen Spitzendurchmesser von typischerweise weniger als 10 nm. Die Cantilever von Veeco

(Veeco Metrology, Santa Barbara, CA, USA) Modell RTESP weisen eine Resonanzfrequenz im Bereich von  $300 (\pm 100)$  kHz, eine Federkonstante im Bereich von  $40 (\pm 20)$  N/m und einen Spitzendurchmesser von ca. 8 nm auf.

Die Messung der Filmdicke erfolgte direkt nach dem *Spin Coating* beziehungsweise *Drop Casting* sowie nach der jeweiligen Wärmebehandlung an Löchern im Dünnsfilm oder an vorsichtig eingebrachten Kratzern.

Die AFM-Messungen wurden insbesondere hinsichtlich des Phasenkontrastes optimiert. Durch den Phasenkontrast lassen sich laterale Steifigkeitsunterschiede auf heterogenen Polymeroberflächen abbilden.<sup>55</sup> Der Phasenkontrast hängt dabei von den zwischen Cantilever und dem polymeren Material wirkenden Kräften ab. Diese Kräfte zwischen Spitze und Probe können dabei über die freie Schwingungsamplitude ( $A_0$ ) und die Set-Point-Amplitude ( $A_{sp}$ ) variiert werden und erhöhen sich mit steigendem  $A_0$  und/oder der Differenz,  $A_0 - A_{sp}$ . Für Polymere wurde festgestellt, dass es für  $0,8 > A_{sp}/A_0 > 0,3$  („moderate Tapping“) bei härteren polymeren Domänen zu einer größeren Phasenverschiebung kommt als bei weicheren Domänen. Aufgrund der Darstellung erscheinen die härteren Domänen im AFM-Phasenbild deshalb heller als die weicheren Domänen. Bei den Dünnsfilmen der PB-*b*-PEO, PE-*b*-PEO DBCP und PE-*b*-PEO Blockooligomeren kann dieser Effekt ausgenutzt werden, um weiche nicht kristalline Domänen von härteren kristallinen Domänen zu unterscheiden.

Die *in-situ* AFM-Messungen an PB-*b*-PEO DBCP Dünnsfilmen wurden mit einem Multimode (Veeco Metrology, Santa Barbara, CA, USA), welches mit einem Nanoscope Controller IV ausgerüstet ist, durchgeführt. Das Gerät wurde mit einem Heizelement, welches über einen Eurotherm Controller (Invensys Systems GmbH, Limburg an der Lahn, Germany) gesteuert wurde, modifiziert. Für die *in-situ* AFM-Messungen wurden dieselben Cantilever wie bei den normalen AFM-Messungen verwendet.

Ziel der *in-situ* AFM Messungen bei den P-10954-BdEO Dünnsfilmen war es, die Verdickung der kristallinen Lamellen im Rahmen der Wärmebehandlung durch das AFM-Heizelement zu untersuchen. Vor der eigentlichen *in-situ* Messung bei  $T_s$  wurde eine Referenzmessung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die KS-Dünnsfilme wurden bei  $T_s$  von  $46\text{ °C}$  und  $48\text{ °C}$  wärmebehandelt und gleichzeitig mittels AFM Oberflächenmorphologie untersucht. Dazu wurden die Proben mittels des AFM-Heizelementes erwärmt. Da das Heizelement aufgrund großer Aufheizraten zum Übersteuern neigt, wurde vor dem Einstellen der eigentlichen Temperatur ( $T_s$ ) erst eine um  $2\text{ °C}$  niedrigere Temperatur eingestellt. Erst danach wurden die

Dünnschichtproben auf die eigentliche Zieltemperatur erwärmt. Über einen Zeitraum von mehreren Stunden wurden dabei kontinuierlich Bilder derselben Stelle aufgenommen. Laterale Probendrifts wurden dabei im Rahmen des Möglichen korrigiert.

Bei den AFM-Höhenbildern wurde, wenn nötig, eine Ebenenkorrektur erster oder zweiter Ordnung durchgeführt. Zur Bestimmung der Periodizität und der einzelnen Phasenbreiten lamellarer Oberflächenmorphologien wurden Linienprofile ausgewertet, welche aus den Phasenbildern senkrecht Lamellenrichtung gewonnen wurden. Für die Berechnung eines Mittelwertes der Periodizität wurden mindesten 100 Lamellen ausgewertet. Aus den Linienprofilen wurden außerdem mithilfe der Methode der halben Höhe die einzelnen Phasenbreiten bestimmt.<sup>56</sup> Der entsprechende Algorithmus wurde im Programm MATLAB implementiert und ermöglichte eine automatisierte Auswertung der Linienprofile. Für die Berechnung von Mittelwerten der Phasenbreiten wurden mindestens jeweils 100 Lamellen ausgewertet.

### **3.4.3. Morphologische Charakterisierung mittels Röntgenbeugung unter streifendem Einfall**

Um Aussagen über die Kristallstruktur und Kristallorientierung in den Dünnschichten des PE-*b*-PEO Blockcopolymeren zu erhalten, wurden diese mittels Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXRD) untersucht. Das verwendete Gerät war ein Rigaku Ultima IV type III Diffraktometer (Rigaku, Tokyo, Japan), welches mit einer Kreuzstrahloptik und einer Dünnschichthalterung mit drei Freiheitsgraden ausgerüstet war. Die Röntgenbeugungsmessungen wurden bei einer Wellenlänge von 1,542 Å (Cu K $\alpha$ ) durchgeführt. Um eine Defokussierung des einfallenden Röntgenstrahls zu vermeiden wurde ein Soller-Spalt mit einem Winkel von 5° in den Strahlengang eingebaut. Der gebeugte Strahl passiert anschließend einen zweiten Soller-Spalt der im Winkel von 0,5° horizontal oder vertikal angeordnet ist, je nachdem ob in-plane oder out-of-plane gemessen werden soll. Bei der in-plane-Messung bewegt sich der Detektor in 2 $\theta$  Stellung parallel zur Substratebene und bei der out-of-plane-Messung senkrecht zur Substratebene. Um Beugungseffekte vom Substrat zu unterdrücken, wurde ein Einstrahlwinkel von 0,3°, welcher kleiner als der kritische Winkel für die Totalreflektion ist, angewendet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Chemische Charakterisierung der amphiphilen semi- und doppelkristallinen Diblockcopolymeren/Blockooligomere

In dieser Arbeit wird die Bildung der Nanostrukturen auf die Kettendimensionen der DBCP beziehungsweise des Blockooligomers zurückgeführt. Daher ist eine möglichst genaue Kenntnis der jeweiligen molekularen Struktur wichtig. Folglich wurden alle in dieser Arbeit verwendeten DBCP sowie das Blockooligomer mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie charakterisiert. Auf Basis der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten wurden die Polymerisationsgrade ( $N_{PB}$ ,  $N_{PE}$ ,  $N_{PEO}$ ) der verwendeten DBCP und die Molekulargewichte ( $M_n^{PB}$ ,  $M_n^{PE}$ ,  $M_n^{PEO}$ ) der jeweiligen Blöcke berechnet. Bei den beiden PB-*b*-PEO wurde darüber hinaus der Anteil an Butadien-1,2-Verknüpfungen ( $A_{1,2-PB}$ ) bestimmt. Für das PE-*b*-PEO DBCP wurde außerdem der Hydrierungsgrad ( $A_{Hydr.}$ ) sowie der Anteil an Ethylenverzweigungen ( $A_{Verzw.}$ ) berechnet. Die genauen Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen sowie eine Beschreibung der Berechnung der jeweiligen Größe finden sich im Anhang.

Die Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der jeweiligen Blöcke der beiden PB-*b*-PEO, des hydrierten PB-*b*-PEO und des PE-*b*-PEO Blockooligomers sind in Tabelle 2 zusammengefasst aufgelistet.

Block	PB			PEO		PE (hydriertes PB)			
Polymer	$M_n^{PB}$ in [g/mol]	$N_{PB}$	$A_{1,2-PB}$ in [%]	$M_n^{PEO}$ in [g/mol]	$N_{PEO}$	$M_n^{PE}$ in [g/mol]	$N_{PE}$	$A_{Verzw.}$ in [%]	$A_{Hydr.}$ in [%]
P-10954-BdEO	5200*	96	94	3960	90	-	-	-	-
P-3403-BdEO	5000*	93	12	2508	57	-	-	-	-
P-3403-BdEO hydriert	216	4	0	2508	57	4984	178	6,1	96
525901	-	-	-	2068	47	420	15	2,4	-

Tabelle 2: In der Tabelle sind die Molekulargewichte ( $M_n^r$ ) und Polymerisationsgrade ( $N_r$ ) der jeweiligen Blöcke ( $r = \text{PB, PEO oder PE}$ ) der beiden PB-*b*-PEO DBCP, des PE-*b*-PEO DBCP und PE-*b*-PEO Blockooligomers zusammengefasst. Es wurde zusätzlich der Anteil an 1,2-Verknüpfungen ( $A_{1,2-PB}$ ) berechnet. Für das PE-*b*-PEO DBCP ist zusätzlich der Anteil an Ethylenverzweigungen ( $A_{Verzw.}$ ) und der Hydrierungsgrad ( $A_{Hydr.}$ ) angegeben.

Für eine bessere Übersichtlichkeit wird für die jeweiligen DBCP und das Blockcooligomer eine Bezeichnung basierend auf dem Polymerisationsgrad der jeweiligen Blöcke eingeführt. Im Folgenden wird das P-10954-BdEO als „**B96EO90**“, das P-3403-BdEO als „**B93EO57**“, das hydrierte P-3403-BdEO als „**E178EO57**“ und das PE-*b*-PEO Blockcooligomer (525901) als „**E15EO47**“ bezeichnet.

Auf Basis der Blockmolekulargewichte wurden die Zusammensetzung der DBCP und des Blockcooligomers, das heißt die jeweiligen Volumenanteile von deren Blöcken, berechnet. Durch die Kenntnis der Zusammensetzung lässt sich die aus der Mikrophasenseparation resultierende Bulkmorphologie des jeweiligen Polymers auf Basis des allgemeinen DBCP Phasendiagramms (Abbildung 1) abschätzen und mit experimentellen Ergebnissen vergleichen. Die Berechnung der Volumenanteile der jeweiligen Blöcke erfolgte über das molare Volumen. Dabei muss beachtet werden, dass sowohl der PE-Block als auch der PEO-Block im amorphen oder kristallinen Zustand vorliegen können, während der PB-Block ausschließlich amorph ist. Im Folgenden wurde zuerst das molare Volumen  $V_{mol}^{PB}$  des amorphen PB-Blockes nach folgender Gleichung berechnet:<sup>49</sup>

$$V_{mol}^{PB} = \frac{M_n^{PB}}{\rho^{PB} N_A} \quad \text{(Formel 2)}$$

Dabei ist  $\rho^{PB}$  die Dichte des amorphen PB-Homopolymers, welche 0,86 g/cm<sup>3</sup> beträgt,  $M_n^{PB}$  die molare Masse des jeweiligen PB-Blockes und  $N_A$  die Avogadro-Konstante. Anschließend wird das molare Volumen  $V_{mol}^{x,i}$  des jeweiligen kristallinen Blockes im amorphen oder kristallinen Zustand nach folgender Gleichung berechnet:<sup>49</sup>

$$V_{mol}^{x,i} = \frac{M_n^x}{\rho^{x,i} N_A} \quad \text{mit } x = \text{PEO, PE und } i = a, k. \quad \text{(Formel 3)}$$

Dabei sind  $\rho^{x,i}$  die Dichten der jeweiligen Homopolymere (PE, PEO) im amorphen oder kristallinen Zustand und  $M_n^x$  die molaren Massen des jeweiligen PE- oder PEO-Blockes. Die Dichten von amorphen und kristallinem PEO beziehungsweise PE sind  $\rho^{PEO,a} = 1,13 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho^{PEO,k} = 1,23 \text{ g/cm}^3$  beziehungsweise  $\rho^{PE,a} = 0,856 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho^{PE,k} = 1,004 \text{ g/cm}^3$ .<sup>49,57</sup> Mit Hilfe der molaren Volumen kann anschließend mit der folgenden Gleichung der Volumenanteil des amorphen oder kristallinen PEO-Blockes ( $f^{PEO,a}$  beziehungsweise  $f^{PEO,k}$ ) berechnet werden:<sup>49</sup>

$$f^{PEO,i} = \frac{V_{mol}^{PEO,i}}{V_{mol}^{PEO,i} + V_{mol}^b} \quad \text{mit } b = \text{PB, PE und } i = a, k. \quad (\text{Formel 4})$$

Zum Abschluss kann der Volumenanteil des anderen Blockes ( $f^{PB,a}, f^{PE,a}$  beziehungsweise  $f^{PE,k}$ ) mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$f^{b,i} = 1 - f^{PEO,i} \quad \text{mit } b = \text{PB, PE und } i = a, k. \quad (\text{Formel 5})$$

In Tabelle 3 sind die Volumenanteile der jeweiligen Blöcke der PB-*b*-PEO DBCP, des PE-*b*-PEO DBCP und des PE-*b*-PEO Blockcooligomers aufgelistet.

PB- <i>b</i> -PEO	$f^{PEO,a}$ ( $f^{PEO,k}$ )	$f^{PB}$ ( $f^{PB}$ )	erwartete Morphologie	PE- <i>b</i> -PEO	$f^{PEO,a}$ ( $f^{PEO,k}$ )	$f^{PE,a}$ ( $f^{PE,k}$ )	erwartete Morphologie
<b>B96EO90</b>	0,37 (0,35)	0,63 (0,65)	lamellar	<b>E176EO57</b>	0,27 (0,28)	0,73 (0,72)	zylindrisch
<b>B93EO57</b>	0,28 (0,26)	0,72 (0,74)	zylindrisch	<b>E15EO47</b>	0,87 (0,86)	0,13 (0,14)	zylindrisch

Tabelle 3: Volumenanteile ( $f^{b,i}$ ) der jeweiligen Blöcke ( $b = \text{PB, PEO oder PE}$ ) im amorphen und kristallinen Zustand ( $i = a, k$ ) sowie die erwartete Morphologie (bestimmt anhand des allgemeinen Phasendiagramms für amorphe DBCP) der verwendeten DBCP und des Blockcooligomers für den Fall, dass beide Blöcke im amorphen Zustand vorliegen.

## 4.2. Dünnschichtstrukturen amphiphiler semikristalliner Diblockcopolymere

### 4.2.1. Einführung - semikristalline PB-*b*-PEO Diblockcopolymere

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war es, die durch die Kristallisation beeinflusste Bildung von Dünnschichtoberflächennanostrukturen semikristalliner amphiphiler PB-*b*-PEO DBCP zu untersuchen.

Für PB-*b*-PEO DBCP ist  $T_{ODT} > T_{c,PEO} > T_{g,PB}$ .<sup>13</sup> Das bedeutet, dass die Schmelze beim Abkühlen zuerst mikrophasensepariert bevor das PEO kristallisiert. Da  $T_{c,PEO}$  größer ist als  $T_{g,PB}$ , wird die in den Mikrodomänen beginnende PEO-Kristallisation durch die im entropieelastischen Zustand vorliegende PB-Phase geometrisch schwach beschränkt. Je nach Kristallisationsverlauf kann die Kristallisation in der beschränkten Geometrie der mikrophasenseparierten Domänen stattfinden oder diese durch *break out* Kristallisation überschreiben (Abbildung 2). Für ein niedrigmolekulares PB-*b*-PEO DBCP wurde durch Reiter *et al.* beobachtet, dass beim Abkühlen aus der Schmelze die lamellare Periode von  $T_c$

abhängig ist und mit steigendem  $T_c$  zunimmt. Anhand des Vergleichs zwischen den lamellaren Perioden und der Länge der ausgestreckten PEO-Kette wurde geschlussfolgert, dass die entstehenden kristallinen PEO-Lamellen mit steigendem  $T_c$  aus einfach gefalteten, zweidrittel gefalteten oder ausgestreckten PEO-Ketten gebildet wurden.

In diesem Abschnitt wird mit zwei unterschiedlichen semikristallinen PB-*b*-PEO DBCP, dem B93EO57 und dem B96EO90, gezeigt, dass sich die gezielte Kristallisation des PEOs zur Erzeugung von definiert einstellbaren Nanostrukturen auf der Oberfläche von PB-*b*-PEO DBCP Dünnsfilmen nutzen lässt. Im Gegensatz zu Reiter *et al.* wurde in dieser Arbeit die Dicke kristalliner Lamellen ausgehend von einem kristallinen Standard durch eine nachfolgende Wärmebehandlung, welche je nach Wärmebehandlungstemperatur eine Verdickung induziert, eingestellt. Dieser experimentelle Ansatz wird als Selbstnukleationsexperiment (SNE) bezeichnet und wurde in der Literatur bisher ausschließlich für die Untersuchung von DBCP-Bulkeigenschaften genutzt.

Im ersten Teil des Kapitels werden deshalb erstmals ein SNE an Dünnsfilmen des B93EO57 durchgeführt. Dabei wird zum einen die Hypothese getestet, dass sich im Rahmen eines zweiteiligen SNE, im Bulk und im Dünnsfilm, die kalorimetrischen Bulkeigenschaften eines B93EO57 mit seinen Oberflächennanostrukturen in Beziehung setzen lassen. Zum anderen wird die Hypothese getestet, dass sich das SNE zu Herstellung von einstellbaren lamellaren Nanostrukturen an Dünnsfilmoberflächen nutzen lässt.

Dazu wurden die kalorimetrischen Eigenschaften des B93EO57 in einem Bulk-SNE mittels DSC bestimmt und mit den Oberflächennanostrukturen von B93EO57 Dünnsfilmen, welche über ähnliche Wärmebehandlungen hergestellt und mittels AFM charakterisiert wurden, verglichen. Die beobachtete Verdickung kristalliner Lamellen wird anschließend im Rahmen einer theoretischen Analyse auf Basis der Hoffmanschen Nukleationstheorie diskutiert.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden erstmals die morphologischen Umordnungsprozesse an der Oberfläche von B96EO90 Dünnsfilmen während der Verdickung kristalliner Lamellen *in-situ* untersucht und diskutiert. Dabei wird zum einen die Hypothese getestet, dass es im Zuge der Wärmebehandlung zum Aufschmelzen einzelner Lamellen kommt, was erst die Verdickung benachbarter Lamellen ermöglicht. Zum anderen wird die Hypothese getestet, dass sich im Zuge der thermisch aktivierten Verdickung aus zwei einzelnen kristallinen Lamellen eine kristalline Doppellamelle bilden kann.

Auch für diese Untersuchung wurden zuerst die kalorimetrischen Bulkeigenschaften B96EO90 in einem Bulk-SNE mittels DSC bestimmt, um die idealen Wärmebehandlungstemperaturen für die Verdickung kristalliner Lamellen zu ermitteln. Anschließend wurden die bei diesen Temperaturen stattfindenden Verdickungs- und Umordnungsprozesse mittels *in-situ* SAXS-Messungen im Bulk und mittels *in-situ* AFM-Messungen an B96EO90 Dünnschichten untersucht und anschließend diskutiert.

#### **4.2.2. Zusammenhang zwischen kalorimetrischen Bulkeigenschaften und Dünnschichtnanostrukturen eines semikristallinen PB-*b*-PEO Diblockcopolymeres**

##### ***Vorüberlegung***

Basierend auf der theoretischen Berechnung der Zusammensetzung bildet das B93EO57 im mikrophasenseparierten Zustand für  $T_{ODT} > T > T_{c,PEO}$  eine zylindrische Morphologie aus.<sup>13,25,26,49</sup> Bei diesen Temperaturen liegen sowohl der PB-Block als auch der PEO-Block im amorphen Zustand vor. Da  $T_{c,PEO} > T_{g,PB}$  ist, bildet das PB im mikrophasenseparierten Zustand eine schwache Beschränkung für die Kristallisation des PEO-Blockes.<sup>13,25,26,49</sup> Wird die mikrophasenseparierte Schmelze unterhalb von  $T_{c,PEO}$  abgekühlt, kommt es zur Kristallisation und damit zur Bildung kristalliner PEO-Lamellen. Je nach Kristallisationsverlauf kann die Mikrophasenseparation durch die lamellenbildende Kristallisation überschrieben werden oder in den mikrophasenseparierten Domänen ablaufen.

Von niedermolekularen kristallinen PE-<sup>58,59,60</sup> und PEO-Homopolymeren<sup>61,62,63</sup> sowie von niedermolekularen semi-<sup>25</sup> und doppelkristallinen<sup>28,29,30</sup> DBCP ist bekannt, dass die kristallinen Lamellen von gefalteten oder ausgestreckten Ketten gebildet werden. Durch gezielte Kristallisation können dünnere oder dickere kristalline Lamellen erzeugt werden, wobei sich der Faltungszustand der Ketten mit zunehmender Dicke verringert.<sup>25</sup> Für den Vergleich der kristallinen Lamellendicke mit der Länge des kristallinen Blockes wurde letzterer mit Hilfe des Polymerisationsgrades berechnet. Bei dem hier betrachteten B93EO57 DBCP kann ausschließlich das PEO kristallisieren. Die kristalline Einheitszelle des PEO ist monoklin, wobei die PEO-Kette eine  $7_2$  Helix-Konformation entlang der *c*-Achse annimmt.<sup>28</sup> Die Länge einer derartigen  $7_2$  Helix beträgt  $c_{PEO} = 1,948$  nm.<sup>28</sup> Mit folgender Gleichung kann die ausgestreckte Kettenlänge ( $D_{ext,PEO}$ ) eines kristallinen PEO-Blockes über dessen Polymerisationsgrad ( $N_{PEO}$ ) abgeschätzt werden:<sup>28</sup>

$$D_{ext,PEO} = N_{PEO} \times \frac{c_{PEO}}{7} \quad \text{(Formel 6)}$$

Kristalline Lamellen des B93EO57 DBCP die aus ausgestreckten PEO-Ketten gebildet werden, würden eine Dicke von 15,9 nm aufweisen. Kristalline PEO-Lamellen, welche aus einfach gefalteten Ketten gebildet werden, würden demnach eine Dicke von rund 8,0 nm besitzen. Die Dicke der größtmöglichen kristallinen PEO-Lamellen, bestehend aus doppelt gestapelten ausgestreckten PEO-Ketten, würde theoretisch 31,8 nm betragen.

### ***Kalorimetrische Eigenschaften des B93EO57 im Bulk***

Zuerst wurden die kalorimetrischen Bulkeigenschaften des B93EO57 DBCP im Rahmen eines Bulk-SNE mittels DSC bestimmt. Dabei wurde ein KS des B93EO57 Bulks bei verschiedenen  $T_s$  wärmebehandelt. Vor dem eigentlichen Beginn des Bulk-SNE wurde der KS kalorimetrisch charakterisiert (Abbildung 6 untere Kurven), wobei eine Kristallisationstemperatur  $T_c$  von 19,47 °C (Abbildung 6 A) und eine Schmelztemperatur  $T_m$  von 47,9 °C (Abbildung 6 B) ermittelt wurde. Der Schmelzbereich des KS, zwischen Beginn des Schmelzens bei 36,0 °C und dem Schmelzpeakoffset bei 51,3 °C, legt das Intervall der  $T_s$  für das Bulk-SNE fest.

Die Ergebnisse des Bulk-SNE in Abbildung 6 sind in Abkühlscans (Abbildung 6 A) und Aufheizscans (Abbildung 6 B) unterteilt. In Abhängigkeit von  $T_s$  können dabei drei unterschiedliche Wärmebehandlungsregime (WR) unterschieden werden:

**WR 1:** Für steigende  $T_s$  im Bereich von 36 °C bis 44 °C werden in den Abkühlscans keine Kristallisationspeaks beobachtet. In den dazugehörigen Aufheizscans verschieben sich die Schmelzpeaks zu höheren Temperaturen im Vergleich zum Schmelzen des KS, wobei  $T_m$  konstant von 50,3 °C auf 50,9 °C ansteigt.

**WR 2:** Für  $T_s$  von 45 °C und 46 °C wird in dem jeweiligen Abkühlscan ein kleiner Kristallisationspeak beobachtet. Die dazugehörigen Aufheizscans weisen jeweils zwei ausgeprägte Schmelzpeaks auf.

**WR 3:** Für  $T_s$  im Bereich von 47 °C bis 52 °C werden in Abkühlscans breite Kristallisationspeaks beobachtet, wobei das  $T_c$  mit steigendem  $T_s$  von 32,2 °C auf 24,0 °C sinkt. In den dazugehörigen Aufheizscans ist jeweils ein breiter Schmelzpeak zu erkennen. Die  $T_m$  verbleiben konstant bei 48 °C, mit Ausnahmen von  $T_s = 47$  °C wo  $T_m = 47,6$  °C beträgt.

Alle  $T_c$  und  $T_m$  sind in Tabelle 4 zusammengefasst und hinsichtlich der WR klassifiziert.

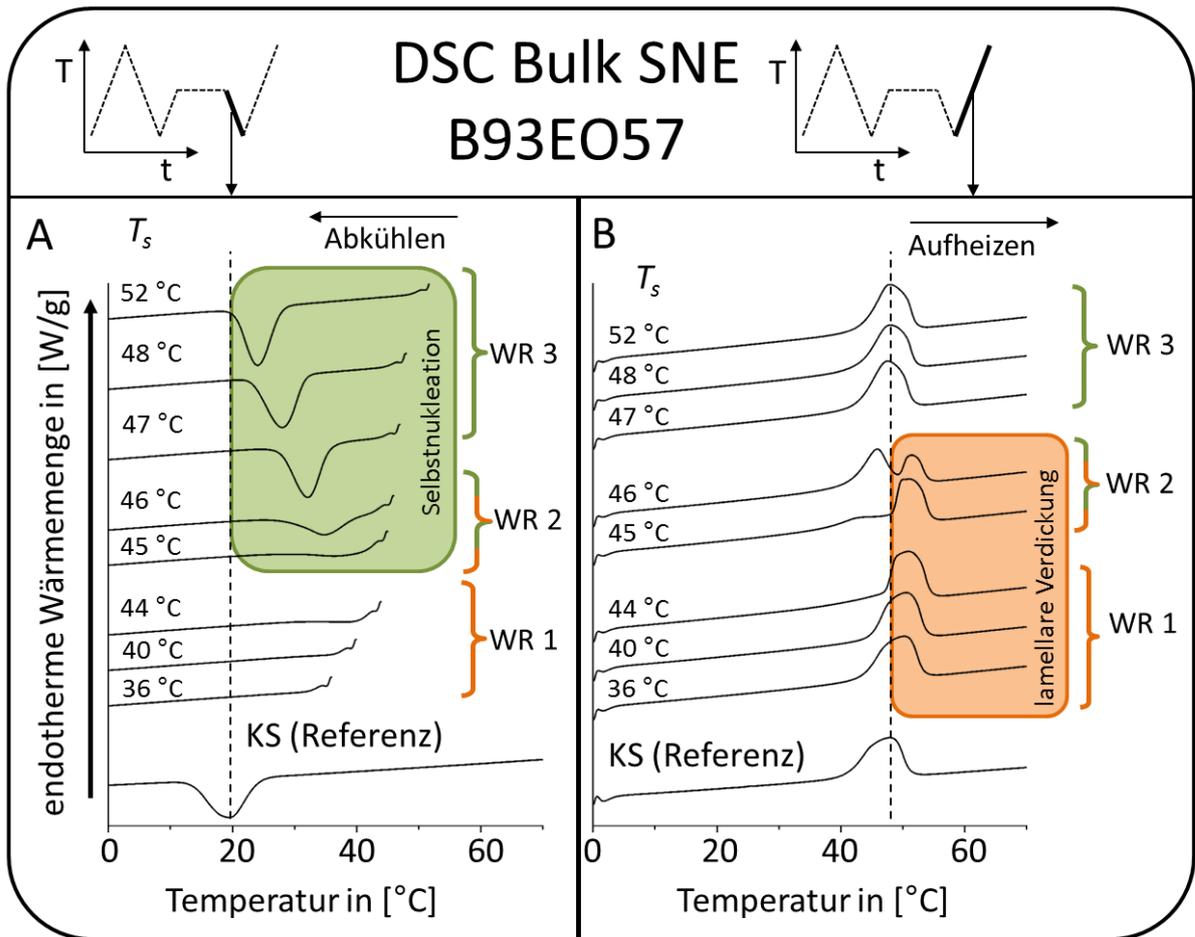


Abbildung 6: DSC-Abkühlscans (A) und DSC-Aufheizscans (B) von B93EO57 als kristalliner Standard und nach erfolgtem Selbstnukleationsexperiment. WR 1-3 kennzeichnen die verschiedenen Wärmebehandlungsregime (WR).

Probe	$T_s$ in [°C]	$T_c$ in [°C]	$T_{m,1}$ in [°C]	$T_{m,2}$ in [°C]	Wärmebehandlungs- regime (WR)
KS	n/a	19,47	47,93	-	nicht wärme- behandelt
wärme- behandelt bei $T_s$	36	n/a	50,27	-	WR 1
	40	n/a	50,54	-	
	44	n/a	50,90	-	
	45	36,40	43,33	51,07	WR 2
	46	34,73	45,92	51,47	
	47	32,20	47,60	-	WR 3
	48	28,00	48,00	-	
52	24,03	47,97	-		

Tabelle 4: Kristallisations- ( $T_c$ ) und Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) des B93EO57 Bulk-SNE (Abbildung 6).

In WR 1 ( $36\text{ °C} \leq T_s \leq 44\text{ °C}$ ) wurden in den Abkühlscans keine Kristallisationspeaks und in den Aufheizscans Schmelzpeaks mit im Vergleich zum KS erhöhten  $T_m$  beobachtet. Dies wird damit erklärt, dass die Wärmebehandlung bei diesen  $T_s$  zur Bildung dickerer PEO-Kristalle mit weniger Kristalldefekten führt.<sup>31,32,33,34</sup> Das impliziert, dass die PEO-Kristalle während der Wärmebehandlung in WR 1 ausschließlich erwärmt, aber nicht geschmolzen wurden. Die Beobachtung, dass sich  $T_m$  mit steigendem  $T_s$  erhöht, erklärt sich dadurch, dass die Dicke der kristallinen Lamellen mit steigendem  $T_s$  zunimmt. Dieser Effekt wird in einem späteren Kapitel noch einmal ausführlich diskutiert.

In WR 2 ( $45\text{ °C} \leq T_s \leq 46\text{ °C}$ ) wurden kleine Kristallisationspeaks mit im Vergleich zum KS erhöhten  $T_c$  beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass (i) während der Wärmebehandlung ein partielles Schmelzen der PEO-Kristalle und (ii) während des Abkühlens Kristallisation stattfand. Die Tatsache, dass dies bei geringeren Unterkühlungen im Vergleich zum KS geschah, lässt annehmen, dass Selbstnukleation hier eine tragende Rolle spielte.<sup>31,32,33,34</sup> Im partiell geschmolzenen Zustand koexistieren geschmolzene und unaufgeschmolzene PEO-Kristalle. Bei den unaufgeschmolzenen PEO-Kristallen induzierte die Wärmebehandlung ein Wachstum, eine Verdickung sowie eine Verringerung der Defektanzahl, was die Schmelzpeaks mit den im Vergleich zum KS erhöhten  $T_m$  ( $T_{m,2}$ ) erklärt.<sup>31,32,33,34</sup> Hingegen wurden die dünneren PEO-Lamellen in WR 2 aufgeschmolzen, wobei in diesen Bereichen eine kurzreichweitige Ordnung zurückblieb. Während des folgenden Abkühlens führt diese verbleibende kurzreichweitige Ordnung zur Selbstnukleation, wodurch die Kristallisation bei höheren  $T_c$  stattfand.<sup>31,32,33,34</sup> Die Schmelzpeaks mit den im Vergleich zum KS erniedrigten  $T_m$  werden dem Schmelzen dieser selbstnukleierten PEO-Lamellen zugeordnet. Die niedrigeren  $T_m$  sind damit zu erklären, dass diese kristallinen Lamellen dünner sind. Während des Kristallisationsprozesses standen der selbstnukleierten Kristallisation nur die kürzeren PEO-Ketten zur Verfügung, da die längeren PEO-Ketten bereits während der Wärmebehandlung in den dicken Kristallen verbaut wurden.

In WR 3 ( $47\text{ °C} \leq T_s \leq 52\text{ °C}$ ) wurden während des Abkühlens breite Kristallisationspeaks mit im Vergleich zum KS erhöhten  $T_c$  beobachtet. Während des folgenden Aufschmelzens zeigten sich einzelne Schmelzpeaks, die im Vergleich zum KS nicht verschoben waren. Daraus lässt sich ableiten, dass keine Verdickungsprozesse stattfanden. Folglich kam es während der Wärmebehandlung zu einem Aufschmelzen aller kristallinen Lamellen des KS. Allerdings

verblieb auch in WR 3 kurzreichweitige Ordnung in der Schmelze, welche die Selbstnukleation und damit die Kristallisation bei höheren  $T_c$  ermöglichen.  $T_c$  fällt mit steigendem  $T_s$ , aufgrund dessen, dass der Grad an kurzreichweiti ger Ordnung in der Schmelze mit steigendem  $T_s$  abnimmt. Die beobachteten Schmelzpeaks werden deshalb ausschließlich dem Schmelzen von kristallinen Lamellen zugeordnet, die durch Selbstnukleation während des Abkühlprozesses entstanden sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Rahmen des Bulk-SNE je nach Wärmebehandlungstemperatur  $T_s$  unterschiedliche Kristallisationseffekte beobachtet wurden. Es ist zu erwarten, dass diese Kristallisationseffekte einen entscheidenden Einfluss auf die Bulk- und Dünnsfilmm nanostrukturen haben. In der Literatur wurden bisher nur drei Bulk-SNE an DBCP, dem semikristallinen Polystrol-*block*-Polyethylen<sup>33,51</sup> und dem Poly(p-dioxanon)-*block*-Poly( $\epsilon$ -caprolacton),<sup>52</sup> beschrieben. Ähnlich kalorimetrische Charakteristika für die PEO-Kristallisation und Selbstnukleation wurden hingegen bisher nur bei der Wärmebehandlung von Polyethylenoxid/Poly(3-hydroxybutyrat) Blends beobachtet.<sup>64</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein SNE an einem amphiphilen DBCP durchgeführt, welches potentiell interessant für Anwendungen im Bereich der Biomedizintechnik ist.<sup>35,42,65</sup>

### ***B93E057-Dünnsfilmm nanostruktur des kristallinen Standards***

Für das Dünnsfilm-SNE muss, wie beim Bulk-SNE, ein KS erstellt werden. Der KS-Dünnsfilm wurde durch schnelles Abkühlen eines B93E057 *Spin Coating* Films von 80 °C auf 6 °C hergestellt. Die verwendeten Dünnsfilme besaßen eine Filmdicke von durchschnittlich 60 nm, welche anhand von AFM-Höhenbildern (Daten sind nicht abgebildet) entlang von vorsichtig eingebrachten Kratzern bestimmt wurde.

Das AFM-Phasenbild in Abbildung 7 A zeigt die Oberfläche des B93E057 KS-Dünnsfilms. Im AFM-Phasenbild sind zwei unterschiedliche Phasen in der Form mäandernder Lamellen zu erkennen, welche auf der gesamten Probenoberfläche beobachtet wurden. Die helle Phase stellt dabei das kristalline PEO und die dunkle Phase das amorphe PB dar. Der AFM Phasenkontrast kommt dabei durch Steifigkeitsunterschiede an der Filmoberfläche zustande.<sup>55</sup> Die lamellare Periode  $l_0$  ( $l_{PB} + l_{PEO}$ ) dieser Struktur wurde mit Hilfe von Linienprofilen  $l_0$  zu  $21,0 \pm 3,1$  nm bestimmt. Zusätzlich wurden aus den Phasen-Linienprofilen mit Hilfe der Halben-Höhenmethode die Breiten der amorphen PB- und der kristallinen PEO-Phase zu  $l_{PB} = 12,8 \pm 1,8$  nm beziehungsweise  $l_{PEO} = 8,2 \pm 1,3$  nm berechnet.

Unter der Annahme, dass sich diese lamellare Struktur von der Filmoberfläche bis zum Substrat erstreckt, lässt sich ein PEO-Volumenanteil von  $21 \text{ nm}/8 \text{ nm} = 0,39$  berechnen. Dieser Wert stimmt allerdings nicht mit dem, über Formel 5 berechneten, theoretischen PEO-Volumenanteil des B93EO57 von 0,26 überein. Deshalb wird vermutet, dass es sich bei der lamellaren Oberflächenstruktur um oberflächenparallele PEO-Zylinder handelt, welche von einer PB-Matrix umgeben sind. Damit diese Struktur entsteht, muss die PEO-Kristallisation innerhalb des Zylinders, welcher durch die weiche PB-Phase beschränkt ist, stattgefunden haben. Dieses Verhalten ist bereits aus der Literatur von Dünnschichten niedermolekularer zylindrischer Poly(ethylen-*co*-butylen)-*block*-Polyethylenoxid und PB-*b*-PEO DBCP bekannt.<sup>50</sup>

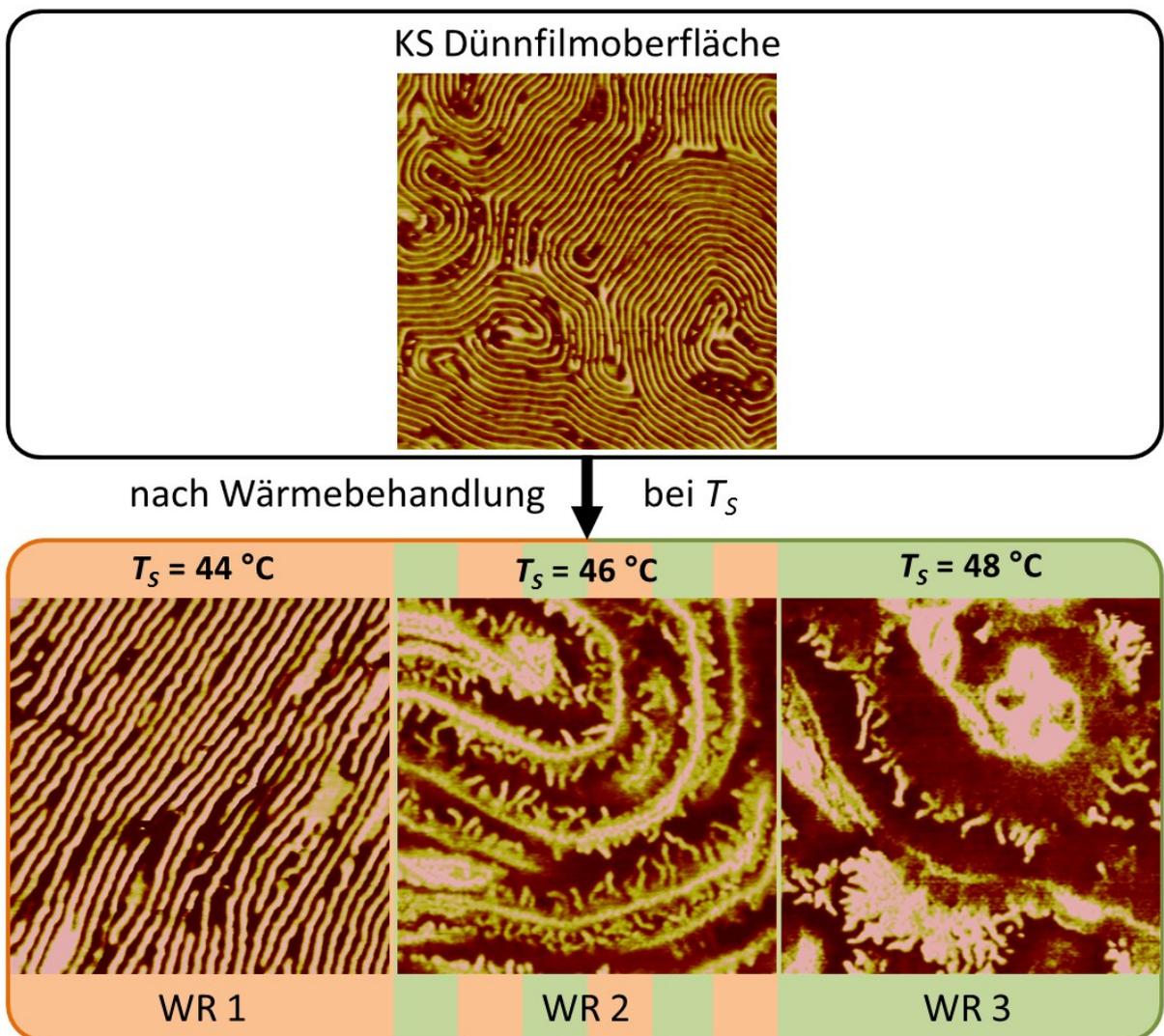


Abbildung 7: AFM-Phasenbilder [Bildgröße  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , maximaler Phasenwert  $10^\circ$ ] von B93EO57 Dünnschichten, Oberfläche des KS-Dünnschichtfilms vor (A) sowie nach der Wärmebehandlungen bei  $T_s$  von  $44 \text{ °C}$  in WR 1 (B),  $46 \text{ °C}$  in WR 2 (C) und  $48 \text{ °C}$  in WR 3 (D).

In dieser Studie fand die PEO-Kristallisation bei hohen Unterkühlungen in der beschränkten Geometrie des Zylinders statt, was damit erklärt wurde, dass die PEO-Ketten in metastabilen Zuständen, wie zum Beispiel Kettenfaltungskristallen, vorliegen.

Diese lamellare Oberflächenstruktur wurde homogen auf der gesamten KS-Dünnsfilmoberfläche beobachtet und ist ein Resultat des schnellen Abkühlens beim Erstellen des KS-Dünnsfilms. Langsameres Abkühlen würde im konkreten Fall zu lateraler *break out* Kristallisation führen.<sup>46,47,48</sup> Schnelles Abkühlen erzeugt eine hohe Anzahl an Kristallisationskeimen und unterdrückt somit laterales Kristallwachstum aufgrund eingeschränkter Diffusion.

Die Breite der PEO-Phase von  $l_{PEO} = 8$  nm ist dabei in guter Übereinstimmung mit der Länge der einfach gefalteten PEO-Kettenlänge von 8,0 nm. Dies kann damit erklärt werden, dass sowohl die Nukleation als auch das Kristallwachstum auf das Innere eines PEO-Zylinders beschränkt war, der einen kleineren Durchmesser als die Länge der ausgestreckte PEO-Ketten (15,9 nm) aufweist. Kristalline Lamellen aus einfach gefalteten Ketten wurden bereits für niedrigmolekulare Homopolymere,<sup>58,59,60,61,62,63</sup> semikristalline DBCP<sup>25</sup> und doppelkristalline DBCP<sup>29,30</sup> im Bulk und Dünnsfilm nachgewiesen.

### ***Vergleich zwischen Dünnsfilm-SNE und Bulk-SNE des B93EO57***

Um den Einfluss der verschiedenen Wärmebehandlungsregionen auf die Entwicklung von KS-Dünnsfilmoberflächennanostrukturen zu untersuchen, wurden diese bei  $T_s$  von 44 °C, 46 °C und 48 °C welche in WR 1, WR 2 beziehungsweise WR 3 liegen, wärmebehandelt. Nach einem anschließenden schnellen Abkühlen wurden Proben durch AFM-Phasenkontrastmessungen charakterisiert. Die entsprechenden AFM-Phasenbilder sind in Abbildung 7 B, C und D dargestellt.

**WR 1:** Abbildung 7 B zeigt die Oberflächenstruktur des B93EO57 Dünnsfilms nach einer Wärmebehandlung bei  $T_s = 44$  °C. Die lamellare Struktur des KS-Dünnsfilms ist auch nach der Wärmebehandlung erhalten geblieben. Allerdings hat sich die lamellare Periode  $l_0$  im Vergleich zum nicht wärmebehandelten KS-Dünnsfilm vergrößert.

**WR 2:** Nach der Wärmebehandlung des KS-Dünnsfilms bei  $T_s = 46$  °C weist die Filmoberfläche eine Struktur auf, die aus dicken mäandernden kristallinen Lamellen und dazwischenliegenden kleinen Kristalliten besteht (Abbildung 7 C).

**WR 3:** In Abbildung 7 D ist die Oberflächenstruktur des KS-Dünnsfilms nach der Wärmebehandlung bei  $T_s = 48$  °C dargestellt. Die lamellare Struktur des KS-Dünnsfilms ist

nach der Wärmebehandlung verschwunden. Dafür sind substratparallele plattenförmige Kristalle entstanden, die an ihren Rändern einzelne konzentrisch angeordnete kleine kristalline Lamellen aufweisen.

Resultierend aus diesen Beobachtungen konnte im Rahmen des Dünnsfilm-SNE gezeigt werden, dass sich für die drei Wärmebehandlungsregionen drei charakteristische Dünnsfilmoberflächenstrukturen ausbildeten.

Nach der Wärmebehandlung in WR 1 bei  $T_s = 44\text{ °C}$  blieb die lamellare Struktur erhalten, allerdings wurde eine vergrößerte lamellare Periode beobachtet. Diese Beobachtung wird dadurch erklärt, dass sich die kristallinen PEO-Lamellen durch die Wärmebehandlung verdicken. Parallel dazu wurden in dem dazugehörigen DSC-Aufheizscan erhöhte  $T_m$ , welche ein Kennzeichen für dickere Kristallite darstellen, gefunden. Der entsprechende DSC-Abkühlscan wies keinen Kristallisationspeak auf, was bedeutet, dass sich das kristalline PEO während der Wärmebehandlung nur auf lokaler Ebene reorganisierte aber nicht schmolz. Die temperaturabhängige Verdickung kristalliner Lamellen in WR 1 wird im nächsten Kapitel (4.2.3) detailliert diskutiert.

Nach der Wärmebehandlung des KS-Dünnsfilms in WR 2 bei  $T_s = 46\text{ °C}$  bestand die Filmoberflächennanostruktur aus verschiedenen Kristallspezies: (i) dicken, mäandernden kristallinen Lamellen und (ii) kleinen Kristalliten. Dementsprechend zeigt auch der DSC-Aufheizscan zwei Schmelzpeaks mit  $T_{m,1} = 45,9\text{ °C}$  und  $T_{m,2} = 51,5\text{ °C}$ . Außerdem wurde im Vergleich zum KS im dazugehörigen DSC-Abkühlscan ein Kristallisationspeak mit einem  $T_c = 36,4\text{ °C}$  beobachtet, was auf Selbstnukleation während des Abkühlens hindeutet.

Die verbleibenden dicken mäandernden kristallinen Lamellen werden mit  $T_{m,2}$  in Verbindung gesetzt und die kleinen Kristallite mit  $T_c$  und  $T_{m,1}$ . Die Mäanderform der dicken kristallinen Lamellen deutet darauf hin, dass sie sich bei der Erstellung des KS durch beschränkte Kristallisation innerhalb der mäandernden Zylinder bildeten und nachträglich durch die Wärmebehandlung verdickt wurden. Dabei wird vermutet, dass die dicken kristallinen Lamellen aus den längsten PEO-Blöcken gebildet werden und deshalb die höchsten Schmelztemperaturen ( $T_{m,2}$ ) aufweisen. Im nächsten Unterpunkt wird durch eine theoretische Analyse nachgewiesen, dass diese dicken PEO-Lamellen kristalline Doppellamellen darstellen, die aus *zwei* ausgestreckten Ketten gebildet werden. Die kürzeren PEO-Blöcke bilden während der Wärmebehandlung keine Kristallite aus, da ihre

Schmelztemperatur unter der verwendeten Temperatur der Wärmebehandlung von  $T_s = 46\text{ °C}$  liegt. Der *PDI* des B93EO57 von 1,06 deutet auf diese Blocklängenverteilung von kürzeren und längeren PEO-Blöcken hin, insbesondere wenn man das niedrige Molekulargewicht des B93EO57 berücksichtigt.

In der Schmelze der kurzen PEO-Blöcke verbleibt ein hoher Anteil an kurzreichweitiger Ordnung. Diese kurzreichweitige Ordnung ermöglicht die selbstnukleierte Kristallisation während des folgenden Abkühlens, welche im DSC-Abkühlscan durch den erhöhten  $T_c$  nachgewiesen wurde. Das laterale Wachstum dieser selbstnukleierten Kristalle wurde durch das schnelle Abkühlen wiederum unterdrückt. Allerdings wurde die ursprüngliche lamellare KS-Dünnsfilmstruktur durch die selbstnukleierte Kristallisation partiell überschrieben, welche dadurch eine Form von *break out* Kristallisation darstellt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die beiden kristallinen Spezies auf der wärmebehandelten Dünnsfilmoberfläche aus einem partiellen Schmelzen der KS-Dünnsfilmlamellen resultieren, was die Verdickung kristalliner Lamellen und Kristallisation durch Selbstnukleation während des Abkühlens beinhaltet.

**WR 3:** Nach der Wärmebehandlung bei  $T_s = 48\text{ °C}$  verschwand die ursprünglich lamellare KS-Dünnsfilmoberflächenstruktur komplett und es erschienen substratparallele plattenförmige Kristalle, die an ihrem Rand einzelne konzentrisch angeordnete kleine kristalline Lamellen aufwiesen. Die runde Form deutet auf ein oberflächenparalleles radiales Wachstum hin und legt nahe, dass bei diesem Wachstum eine sphärolithische Überstruktur entsteht.

Im dazugehörigen DSC-Abkühlscan wurde Selbstnukleation beobachtet, da sich  $T_c$  im Vergleich zum KS erhöhte. Zusätzlich zeigte der entsprechende DSC-Aufheizscan nur einen Schmelzpeak mit einem  $T_m$  von  $48\text{ °C}$  ähnlich dem des KS. Aufgrund der Ähnlichkeit der Schmelzpeaks des ursprünglichen und des wärmebehandelten KS wird vermutet, dass die Dicken der kristallinen Lamellen der beiden Proben identisch sind. Die resultierende Dünnsfilmstruktur wird dadurch erklärt, dass es während der Wärmebehandlung zu einem Schmelzen aller kristallinen Lamellen des KS-Dünnsfilms und während des folgenden Abkühlens zur Kristallisation durch Selbstnukleation kam.

Im wärmebehandelten Dünnsfilm fand die Selbstnukleation bei höheren Temperaturen statt als die homogene Nukleation bei der Bildung des KS-Dünnsfilms. Unter identischen Abkühlbedingungen haben die selbstnukleierten Kristalle deshalb mehr Zeit für laterales Wachstum als homogen nukleierte Kristalle, weshalb es zur Bildung der oberflächenparallelen

radial wachsenden Sphärolithe kam. Folglich wird vermutet, dass die PEO-Ketten in den Sphärolithen senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind. Wären die PEO-Ketten parallel zur Oberfläche orientiert, würde man eine mikrophasenseparierte lamellare Filmoberflächenstruktur beobachten, was allerdings nicht der Fall ist.

Das Sphärolithwachstum kann als *break out* Kristallisation interpretiert werden, da die ursprüngliche lamellare KS-Dünnschichtstruktur zerstört wurde. In der Literatur wurde laterale Oberflächenkristallisation, welche eine Form der *break out* Kristallisation darstellt, bereits an der Oberfläche von zylindrischen Dünnschichten eines hydrierten PB-*b*-PEO nach isothermaler Kristallisation bei 40 °C und nach längerfristiger Lagerung von Polyisopren-*block*-Polyethylenoxid Dünnschichten bei Raumtemperatur beobachtet.<sup>48,49</sup>

Zusammenfassend können die wärmebehandlungsbedingten Änderungen der KS-Dünnschichtoberflächenstrukturen mit folgenden unterschiedlichen Ereignissen, welche aus dem Bulk-SNE interpretiert wurden, erklärt werden: (i) kein Schmelzen und die Verdickung kristalliner Lamellen in WR 1, (ii) partielles Schmelzen, was die Verdickung kristalliner Lamellen und selbstnukleierte *break out* Kristallisation während des Abkühlens beinhaltet, in WR 2 und (iii) Aufschmelzen aller kristalliner Lamellen und selbstnukleierte *break out* Kristallisation während des Abkühlens in WR 3.

Die Kristallisation und Selbstnukleation von Homopolymeren wurde in vorherigen Studien unter Verwendung des SNE detailliert untersucht.<sup>31,32,34</sup> Allerdings haben nur wenige Studien das SNE an DBCP durchgeführt.<sup>33,51,52</sup> Keine dieser Studien hat dabei die Verbindung zwischen kalorimetrischen Bulkigenschaften mit resultierenden Oberflächenmikro- und Nanostrukturen untersucht.

Die vorliegende Studie verbindet deshalb erstmals die kalorimetrischen Bulkigenschaften von DBCP mit Dünnschichtoberflächenstrukturen. Im Rahmen der Studie wurden eine gute Korrelation zwischen kalorimetrischen Bulkigenschaften [ $T_m(T_s)$ ,  $T_c(T_s)$  und ihre Änderungen relativ zu den Werten des KS], welche mittels DSC bestimmt wurden, und individuellen Dünnschichtoberflächenstrukturen (kristalline Lamellen, Sphärolithe sowie deren Dicke und Orientierung), welche mittels AFM bestimmt wurden, gefunden.

Auf den ersten Blick überrascht die relativ gute Übereinstimmung in der Lage der charakteristischen Temperaturen im Bulk und den morphologischen/geometrischen Eigenschaften der Dünnschichtnanostrukturen. Allerdings misst die DSC das Schmelz-,

Kristallisations- und Mikrophasenseparationsverhalten von Nanostrukturen.<sup>66</sup> Diese Nanostruktur ist es, die mittels AFM auf der Oberfläche von Dünnschichten beobachtet wird.

Man kann drei Abweichungen von Struktur und/oder Eigenschaften zwischen Bulk und Dünnschicht erwarten: (i) Unterschiede in  $T_g$  aufgrund des Wechsels von Bulk- zu Oberflächendiffusion, (ii) beschränkte Orientierungsmöglichkeiten von Kristallen aufgrund der geometrischen Beschränkungen im Dünnschicht und (iii) Unterschiede in der Oberflächenenergie der Kristalle zwischen Bulk und Dünnschicht. Der erste Effekt (i) würde dabei an den Dünnschichtgrenzflächen zu höheren  $T_g$  Werten führen,<sup>67</sup> wodurch sich die Steifigkeit und damit die geometrische Beschränkung durch die amorphe PB-Phase erhöht. Dies könnte bei den hier verwendeten Dünnschichten, die eine Dicke  $< 60$  nm aufweisen, relevant sein. Allerdings sollte dieser Effekt aufgrund der extra langen Wärmebehandlungszeiten von 96 h im Dünnschicht-SNE keinen Einfluss auf die PEO-Kristallisation haben. Darüber hinaus haben die Unterschiede in der Kristallorientierung (ii) zwischen Bulk und Dünnschicht keinen Einfluss auf die DSC-Ergebnisse. Bereits Hoffman *et al.* haben konstatiert, dass hinsichtlich des Schmelzpunktes nur sehr kleine Unterschiede zwischen nanometergroßen Polymereinkristallen und Polymerkristallen im Bulk existieren.<sup>20</sup> Da die Kristallstrukturen an der Dünnschichtoberfläche nachweislich nicht bis zur Substratoberfläche reichen und die Luftgrenzfläche nur einen geringen Einfluss hat, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Oberflächenenergien der Kristalle im Bulk und Dünnschicht nur geringfügig unterscheiden (iii).

#### **4.2.3. Einstellen lamellarer Dünnschichtnanostrukturen eines semikristallinen PB-*b*-PEO Diblockcopolymers durch Verdickung**

Nachdem für WR 1 die Verdickung kristalliner Lamellen an der Dünnschichtoberfläche beobachtet wurde, wird dieser Effekt im Folgenden durch kleinere Variationen von  $T_s$  detailliert untersucht. Dazu wurden KS-Dünnschichtproben bei  $T_s$  von 36 °C, 40 °C und 44 °C in WR 1 wärmebehandelt. Abbildung 8 zeigt die AFM-Phasenbilder und die dazugehörigen Linienprofile der wärmebehandelten Dünnschichten. Für alle drei  $T_s$ -Werte wurden lamellare Oberflächenstrukturen beobachtet. Die lamellare Periode  $l_0$  dieser Strukturen sowie die jeweiligen Breiten der PEO- und PB-Phase ( $l_{PEO}$  und  $l_{PB}$ ) sind in Tabelle 5 aufgelistet. Dabei ist klar erkennbar, dass sowohl  $l_0$  als auch  $l_{PEO}$  und  $l_{PB}$  mit steigendem  $T_s$  in WR 1 im Vergleich zum KS-Dünnschicht ansteigt.

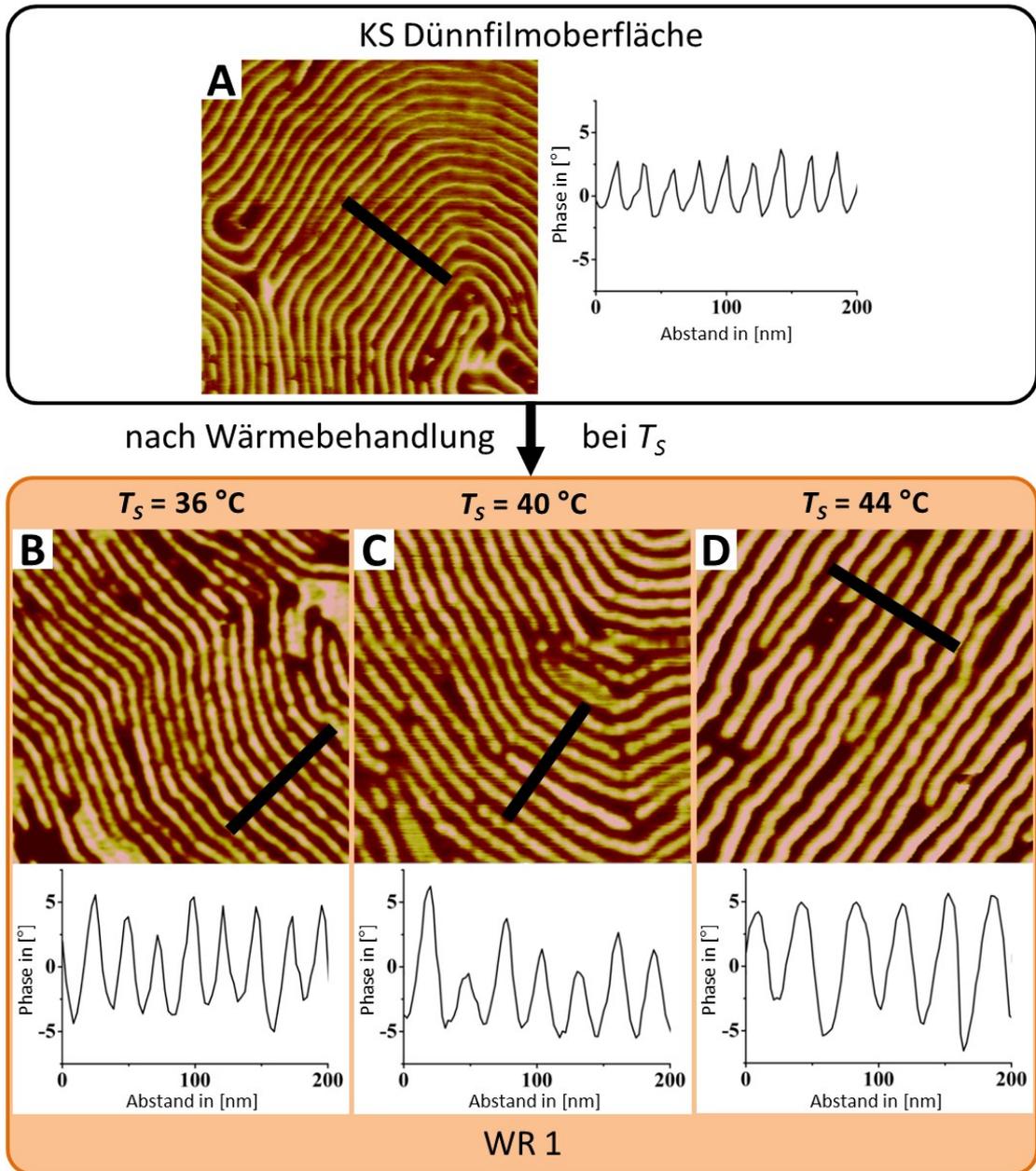


Abbildung 8: AFM-Phasenbilder [Bildgröße 500 nm × 500 nm, maximaler Phasenwert 10°] von B93E057 Dünnschichten sowie die dazugehörigen Linienprofile, Oberfläche des KS-Dünnschichtfilms vor (A) sowie nach der Wärmebehandlungen bei  $T_s$  von 36 °C (B), 40 °C (C) und 44 °C (D).

Probe	$l_0$ in [nm]	$l_{PEO}$ in [nm]	$l_{PB}$ in [nm]
KS-Dünnschicht	$21,0 \pm 3,1$	$8,2 \pm 1,3$	$12,8 \pm 1,8$
$T_s = 36\text{ °C}$	$24,3 \pm 3,6$	$10,8 \pm 1,6$	$13,5 \pm 2,0$
$T_s = 40\text{ °C}$	$27,8 \pm 4,2$	$12,4 \pm 1,8$	$15,4 \pm 2,4$
$T_s = 44\text{ °C}$	$34,2 \pm 4,3$	$16,1 \pm 2,2$	$18,1 \pm 2,0$

Tabelle 5: In der Tabelle sind die lamellaren Perioden ( $l_0$ ) sowie die Breiten der PEO- ( $l_{PEO}$ ) und der PB-Phase ( $l_{PB}$ ), welche mit Hilfe von Linienprofilen berechnet wurden, in Abhängigkeit von  $T_s$  aufgelistet.

Für  $T_s = 36 \text{ °C}$  stimmt  $l_{PEO} = 10,8 \pm 1,6 \text{ nm}$  mit der theoretisch berechneten zweidrittel gefalteten PEO-Kettenlänge von  $10,7 \text{ nm}$  überein (Abbildung 8 B). Dies legt nahe, dass die kristallinen Lamellen auf der Dünnschichtoberfläche hauptsächlich aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten zweidrittel gefalteten PEO-Ketten bestehen. Nach einer Wärmebehandlung bei  $T_s = 44 \text{ °C}$  erhöhte sich  $l_{PEO}$  auf  $16,1 \pm 2,2 \text{ nm}$ , was ziemlich genau der theoretisch berechneten ausgestreckten PEO-Kettenlänge von  $15,9 \text{ nm}$  entspricht (Abbildung 8 D).

Im Folgenden wird ein Modell (Abbildung 9) für die Verdickung kristalliner Lamellen in Abhängigkeit von  $T_s$  präsentiert, das auf einem Vergleich zwischen den gemessenen  $l_{PEO}$  und den theoretischen Kettenkonformationen beruht. Das Modell basiert auf zwei Annahmen:

(i) Die  $c$ -Achse der PEO-Kristalle und damit die PEO-Ketten selber sind parallel zur Substratoberfläche orientiert. Wäre die  $c$ -Achse senkrecht zur Substratoberfläche orientiert, würde man ein Kristallwachstum parallel zur Oberfläche beobachten, was allerdings nicht der Fall war. Dieser Kettenorientierungseffekt wird im weiteren Verlauf der Arbeit an Dünnschichten des doppelkristallinen PE-*b*-PEO Blockcopolymers mittels GIXRD-Messungen nachgewiesen.

(ii) Kristalline PEO-Lamellen, welche eine geringere Dicke als die Länge der ausgestreckten Kette aufweisen, bestehen aus nach dem Reißverschlussprinzip aufgebauten, gefalteten PEO-Ketten des B93EO57.<sup>25</sup> Kristalline Lamellen, die eine größere Dicke als die Länge der ausgestreckten Kette aufweisen, sind kristalline Doppellamellen. In diesen kristallinen Doppellamellen sind die PEO-Ketten nicht nach dem Reißverschlussprinzip angeordnet,<sup>68</sup> was eine maximale Lamellendicke von zwei ausgestreckten PEO-Ketten ermöglicht.

Für die kristallinen Lamellen des KS-Dünnschichtfilms (Abbildung 8 A) wurde eine  $l_{PEO} = 8,2 \pm 1,3 \text{ nm}$  berechnet, welche mit der Länge der einfach gefalteten PEO-Kette von  $8,0 \text{ nm}$  übereinstimmt. Deshalb wird angenommen, dass die kristallinen Lamellen des KS-Dünnschichtfilms aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten einfach gefalteten PEO-Ketten bestehen (Abbildung 9 A). Nach einer Wärmebehandlung bei  $T_s = 36 \text{ °C}$  stimmt die experimentell ermittelte kristalline Lamellenbreite  $l_{PEO} = 10,8 \pm 1,6 \text{ nm}$  (Abbildung 8 B) mit der Länge der zweidrittel gefalteten PEO-Kette von  $10,7 \text{ nm}$  überein. Dies impliziert, dass die kristallinen Lamellen nach der Wärmebehandlung bei  $T_s = 36 \text{ °C}$  aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten zweidrittel gefalteten PEO-Ketten bestehen (Abbildung 9 B).

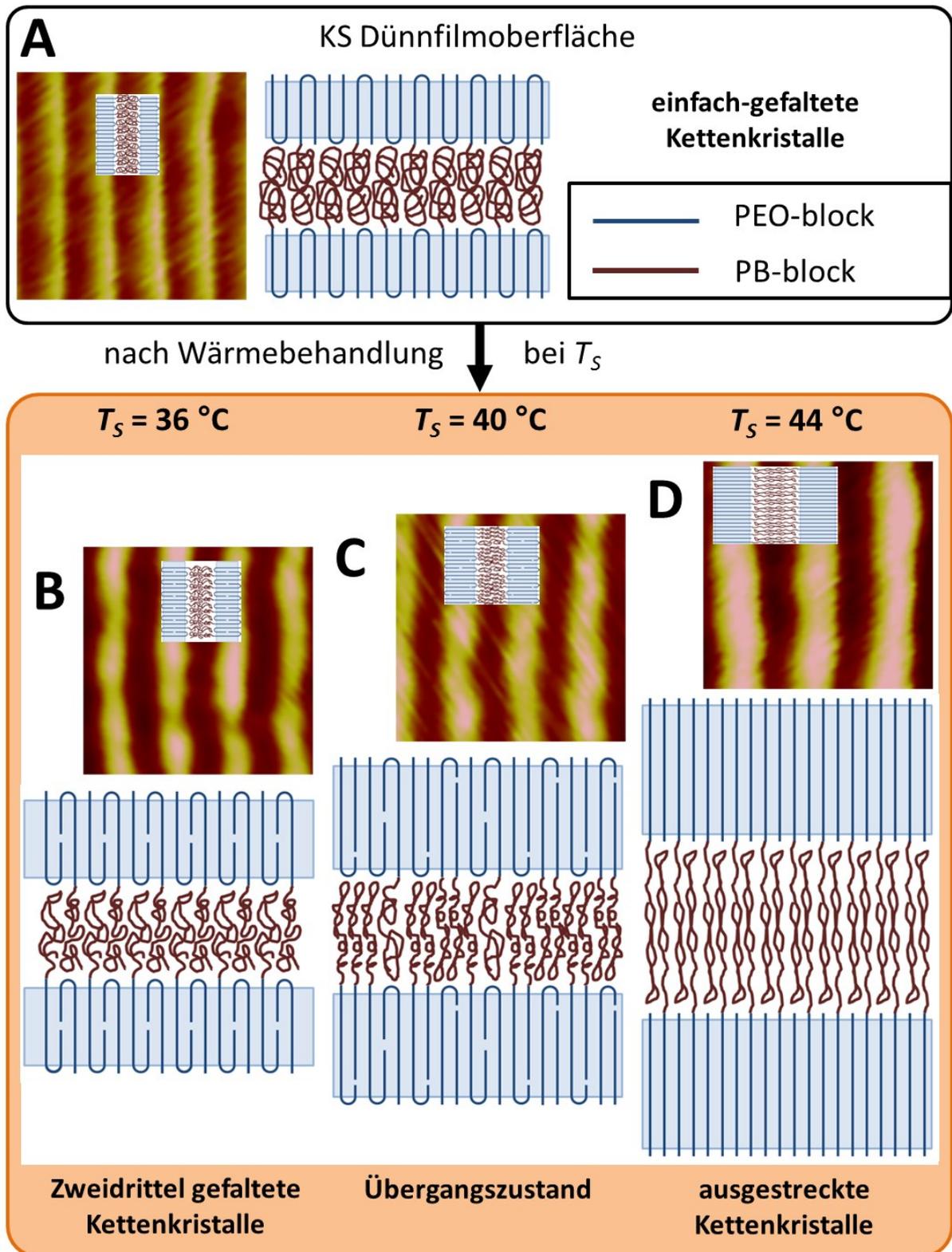


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Modells der Verdickung der kristallinen PEO-Lamellen. Die gezeigten AFM-Phasenbilder [Bildgröße 100 nm × 100 nm, maximaler Phasenwert 10°] sind Vergrößerungen der AFM-Phasenbilder aus Abbildung 8. Die dazugehörigen Modelle (nicht maßstabsgetreu) zeigen die kristalline PEO-Phase und einen Teil der amorphen PB-Phase. Bild (A) zeigt die kristallinen Lamellen aus einfach gefalteten PEO-Ketten des KS-Dünnsfilms. Die Bilder B,C und D zeigen die Kettenkonformationen in den kristallinen Lamellen nach der Wärmebehandlung in WR 1 bei  $T_s = 36\text{ °C}$ ,  $40\text{ °C}$  und  $44\text{ °C}$ . Dabei ist zu beachten, dass die Polydispersität der PEO-Ketten wegen der Übersichtlichkeit nur in Modell (C) gezeigt ist und in (A, B, D) ausgelassen wurde.

Für  $T_s = 44 \text{ °C}$  wurde  $l_{PEO}$  experimentell zu  $16,1 \pm 2,2 \text{ nm}$  bestimmt (Abbildung 8 D), was im Rahmen der Abweichung der Länge der ausgestreckten PEO-Kette von  $15,9 \text{ nm}$  entspricht. Folglich wird angenommen, dass die kristallinen Lamellen nach der Wärmebehandlung bei  $T_s = 44 \text{ °C}$  aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten PEO-Ketten bestehen (Abbildung 9 D).

Ausgehend von den kristallinen Lamellen des KS-Dünnsfilms, die aus einfach gefalteten PEO-Ketten gebildet werden, wird durch die Wärmebehandlung in WR 1 das Wachstum von kristallinen Lamellen aus zweidrittel gefalteten und ausgestreckten PEO-Ketten durch Konformationsänderungen, die dadurch eine Verdickung induzieren, ermöglicht.

Basierend auf einer theoretischen Analyse mittels eines Hoffman-Weeks- und Gibbs-Thomson-Plots wird im Folgenden ein funktioneller Zusammenhang zwischen  $l_{PEO}$  und  $T_s$  eingeführt. Dieser Zusammenhang ermöglicht es ein  $T_s$  für eine bestimmtes  $l_{PEO}$  vorherzusagen.

Die Verdickung kristalliner Lamellen in Homopolymeren ist in der Literatur hinreichend untersucht und kann mit der Hoffman-Weeks-Gleichung beschrieben werden:<sup>20</sup>

$$T_m = T_m^\infty \times \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \left(\frac{T_c^i}{\gamma}\right), \quad \text{(Formel 7)}$$

Dabei ist  $T_m$  die Schmelztemperatur der Kristalle, die durch isothermale Kristallisation bei  $T_c^i$  erstellt wurden.  $T_m^\infty$  stellt die Schmelztemperatur der thermodynamisch stabilsten Kristalle, das heißt der dicksten Kristalle ohne Kettenfaltungen, dar.  $\gamma$  ist der Faktor für die Verdickung der Kristalle, welcher durch das Verhältnis der ursprünglichen Dicke der Kristalle zu der Dicke der Kristalle am Ende des Kristallisationsprozesses berechnet werden kann.

Für die vorliegende Betrachtung wird Formel 7 dahingehend modifiziert, dass  $T_c^i$  durch  $T_s$  ersetzt wird. Dies ist dadurch möglich, dass nur kleine Unterschiede zwischen isothermal kristallisierten Lamellen aus der Schmelze und wärmebehandelten Lamellen eines definierten KS existieren. Sämtliche kristallinen Lamellen, die bei der nicht-isothermalen Kristallisation bei  $T < T_s = T_c^i$  gebildet wurden, schmelzen auf, ausgenommen ein kleiner Anteil an kristallinen Lamellen, die bei  $T$  knapp unterhalb von  $T_s$  kristallisiert wurden, was daraus resultiert das  $T_m \geq T_s$  ist. Nicht geschmolzene Lamellen werden wärmebehandelt, weshalb ihre Dicke mindestens der der isothermal kristallisierten kristallinen Lamellen entspricht. Des Weiteren muss nicht zwischen kristallinen Lamellen identischer Dicke unterschieden werden, wenn sie sich durch isothermale Kristallisation aus der Schmelze

oder durch Verdickung kristalliner Lamellen des KS gebildet haben. Da das B93EO57 ein niedriges Molekulargewicht aufweist, wird  $T_m^\infty$  durch  $T_m^0$  ersetzt, welches die Schmelztemperatur der dicksten Kristallspezies (kristalliner Doppellamellen aus zwei ausgestreckten Ketten) repräsentiert. Das impliziert, dass  $T_m^0$  mit dem Schmelzpunkt kristalliner Doppellamellen bestehend aus zwei ausgestreckten Ketten identisch ist. Durch Einfügen dieser Annahme lautet die modifizierte Hoffman-Weeks-Gleichung wie folgt:

$$T_m = T_m^0 \times \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \left(\frac{T_s}{\gamma}\right), \quad \text{(Formel 8)}$$

Mit dieser Gleichung lassen sich nun die Daten des Bulk-SNE analysieren. Durch die Einführung der Gibbs-Thomson-Gleichung, welche eine Grundlage der Hoffman-Weeks-Gleichung darstellt, kann anschließend die Kombination aus Bulk und Dünnsfilm-SNE diskutiert werden, da sie sowohl DSC-Schmelztemperaturen als auch die per AFM bestimmten kristallinen Lamellendicken enthält:

$$T_m = T_m^0 \times \left(1 - \left(\frac{K}{l_{PEO}}\right)\right), \quad \text{(Formel 9)}$$

Dabei ist K eine polymerspezifische Konstante, welche das Produkt aus Oberflächenenthalpie der Kettenfaltungsflächen und der Änderung der Volumenenthalpie bei einer Änderung der Lamellendicke beinhaltet. Das  $l$  ist die Dicke des Kristalls. Für das kurzkettige B93EO57 muss Formel wie folgt korrigiert werden:

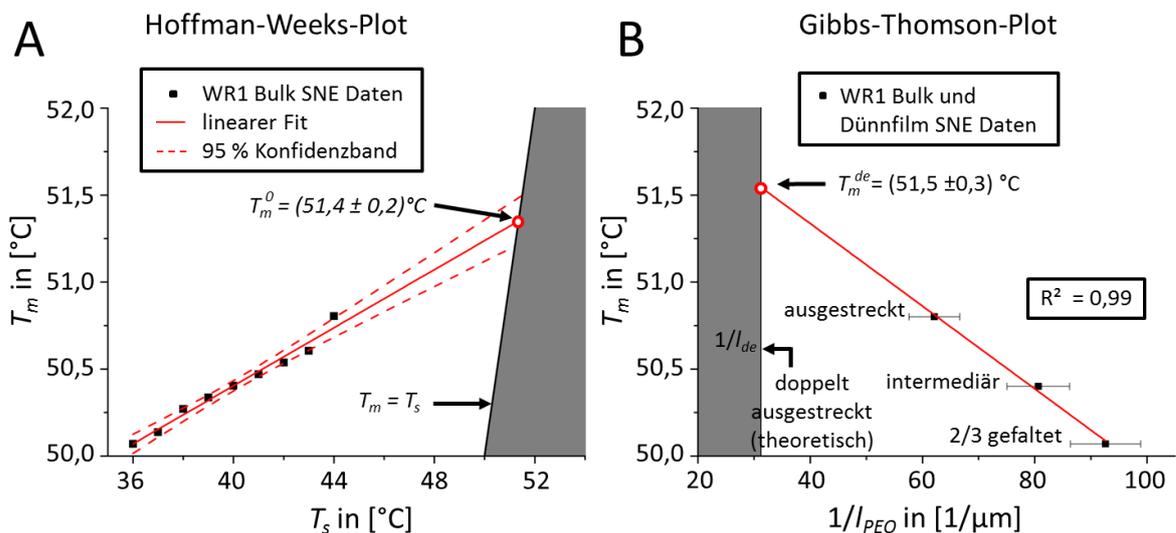
$$T_m = T_m^{de} \times \left(1 - K \left(\frac{1}{l_{PEO}} - \frac{1}{l_{de}}\right)\right), \quad \text{für } l_{PEO} \leq l_{de} \quad \text{(Formel 10)}$$

Der Grund dafür ist, dass die aus zwei gestreckten Ketten bestehende kristalline Doppellamelle die höchst mögliche Schmelztemperatur  $T_m^{de}$  aufweist, welche erreicht wird, wenn die Dicke eines PEO-Kristalls dem Maximalwert der Länge der zweifach ausgestreckten Kette von  $l_{de} = 31,8$  nm entspricht.

Die Formeln 7-10 sagen aus, dass eine Temperaturerhöhung in einer kristallinen Lamelle entweder zu einem Schmelzen oder einer Verdickung führt. Folglich kann die Existenz verdickter kristalliner PEO-Lamellen in WR 1 im Dünnsfilm-SNE (Abbildung 8) mit erhöhten Schmelztemperaturen, die im Bulk-SNE beobachtet wurden (Abbildung 6, Tabelle 4), verifiziert werden.

Im Folgenden wurden die  $T_m$  und  $T_s$  Daten aus dem Bulk-SNE in WR 1 dazu genutzt, um einen Hoffman-Weeks-Plot zu erstellen (Abbildung 10 A). Anhand von Formel 8 lässt sich theoretisch ein  $T_m^0 = 51,4 \text{ °C}$  berechnen. Das bedeutet, dass die stabilsten kristallinen PEO-Lamellen des B93EO57 bei dieser Temperatur schmelzen. Interessanterweise stimmt das  $T_m^0$  ziemlich genau mit  $T_{m,2} = 51,5 \text{ °C}$  überein, welches nach einer Wärmebehandlung bei  $T_s = 46 \text{ °C}$  in WR 2 beobachtet und dem Schmelzen der dicksten mäandernden Lamellen (Abbildung 7 C) zugeordnet wurde.

Im Folgenden wurden darüber hinaus die  $T_m$  und  $l_{PEO}$  Daten des Bulk-SNE und des Dünnsfilm-SNE in WR 1 genutzt, um eine Kurve (Abbildung 10 B) entsprechend der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung (Formel 10) zu erstellen. Durch Anpassen von Gleichung 10 an die Gibbs-Thomson-Kurve kann der Schmelzpunkt der kristallinen Doppellamellen bestehend aus zwei ausgestreckten PEO-Ketten zu  $T_m^{de} = 51,5 \pm 0,3 \text{ °C}$  bestimmt werden. Wie erwartet, stimmt dieser Wert mit  $T_m^0$  überein. Mit  $T_m^0$  kann eine mittels DSC bestimmte Eigenschaft direkt die Struktur der Kristalle voraussagen, da die stabilsten kristallinen Spezies nur die kristallinen Doppellamellen, die aus zwei ausgestreckten Ketten bestehen, sein können.



**Abbildung 10:** Dargestellt ist die theoretische Analyse der Daten des Bulk- und des Dünnsfilm-SNE. (A) zeigt den Hoffman-Weeks-Plot der nach Formel 8 gefittet wurde. (B) illustriert den Gibbs-Thomson-Plot der nach Formel 10 gefittet wurde. Die grauen Regionen sind experimentell „unzugängliche“ Bereiche, da immer  $T_m \geq T_s$  und  $l_{PEO} \leq l_{de}$  gilt.

Die Übereinstimmung der individuell bestimmten  $T_m^0$  und  $T_m^{de}$  führt zu zwei Schlussfolgerungen. (i) Die Existenz von kristallinen Doppellamellen in WR 2 ist bestätigt. (ii)

Der Vergleich zwischen Bulk-SNE und Dünnsfilm-SNE ist durchführbar und richtig, da kombinierte Daten aus beiden SNEs, Bulk und Dünnsfilm, dieselbe Schmelztemperatur für die dicksten Kristalle vorhersagen. Daraus kann geschlossen werden, dass alle Abweichungen in der Probenpräparation sowie der SNEs zwischen Bulk und Dünnsfilm die Kristallisation des PEO nur geringfügig beeinflussen, ohne dass dies zu signifikanten Abweichungen zwischen  $T_m^0$  und  $T_m^{de}$  führt.

Durch Gleichsetzen von Formel 8 und 10 sowie durch Einfügen der Fitparameter der entsprechenden Hoffman-Weeks- und Gibbs-Thomson-Plots kann eine Beziehung zwischen  $l_{PEO}$  und  $T_s$  aufgestellt werden:

$$l_{PEO} = \frac{\alpha}{\beta - T_s}, \text{ für } T_s \leq T_m^0 = T_m^{de} \quad \text{(Formel 11)}$$

Wobei  $\alpha = (2,4 \pm 0,3) 10^{-7} \text{ m } ^\circ\text{C}$  und  $\beta = 58,9 \pm 2,0 \text{ } ^\circ\text{C}$  ist. Der Fehler der Parameter ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung, wobei für den Fit des Gibbs-Thomson-Plots (Abbildung 10 B) als viertes Wertepaar  $T_m^0 = T_m^{de}$  und  $l_{de}$  genutzt wurde, um die Aussagekraft des Fits zu erhöhen. Eine Erhöhung der Datenpunkte des Gibbs-Thomson-Plots würde die Aussagekraft weiter verbessern. Die maximal erreichbare kristalline PEO-Lamellendicke ist  $l_{PEO} = l_{de} = 31,8 \text{ nm}$ . Allerdings sind derartig dicke Lamellen nur in WR 2 vorzufinden, wobei die Dünnsfilmoberfläche keine homogene Bedeckung mit diesen Lamellen aufwies (Abbildung 7 C). Aus Sicht der Anwendung, wo eine homogene Bedeckung der Oberfläche gefordert ist, ergibt sich deshalb eine Begrenzung für die Voraussagbarkeit der kristallinen Lamellendicken bis zu einer maximalen Dicke, welche einer Länge der ausgestreckte PEO-Kette entspricht. Dennoch kann zusammengefasst werden, dass basierend auf einem kombinierten Bulk- und Dünnsfilm-SNE die Dicke kristalliner PEO-Lamellen durch spezifische Wärmebehandlungstemperaturen  $T_s$  eingestellt werden kann.

Simultan zu der Verarbeitung der kristallinen PEO-Phase wurde mit steigendem  $T_s$  auch eine Verbreiterung der amorphen PB-Phase beobachtet (Tabelle 5). Diese Verbreiterung der PB-Phase kann durch eine erhöhte Kettenstreckung der PB-Ketten erklärt werden. Diese Kettenstreckung ist ein Resultat der Bildung kristalliner Lamellen aus weniger gefalteten Ketten, da es in der Grenzfläche zwischen der PB- und der PEO-Phase zu einer Erhöhung der Dichte der Verbindungstellen zwischen den Blöcken kommt.

Kristalline Lamellen aus gefalteten und gestreckten Ketten sowie deren thermisch induzierter Übergang wurden erstmals bei niedrigmolekularen PE<sup>-58,59,60</sup> und PEO-

Homopolymeren<sup>61,62,63</sup> beobachtet. Reiter *et al.* beobachteten, dass die kristallinen PEO-Lamellen eines hydrierten PB-*b*-PEO DBCP mit steigender Kristallisationstemperatur (38 °C bis 48 °C) aus einfach gefalteten, zweidrittel gefalteten oder ausgestreckten PEO-Ketten bestehen.<sup>25</sup> In dieser Studie wurden die kristallinen Lamellen direkt aus der Schmelze bei unterschiedlichen Unterkühlungen erzeugt. Über die Existenz von Übergangsstadien zwischen kristallinen Lamellen bestehend aus zweidrittel gefalteten und ausgestreckten PEO-Ketten wurde dabei nicht berichtet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde hingegen zum ersten Mal ein Übergangszustand beobachtet. Für eine Wärmebehandlung von 40 °C in WR 1 wurde  $l_{PEO}$  zu  $12,4 \pm 1,8$  bestimmt, was zwischen der Länge einer zweidrittel gefalteten und der Länge einer aus ausgestreckten PEO-Kette liegt (Abbildung 8 C, Abbildung 9 C). Dieser Übergangszustand wurde auch für die Verschiebung des Schmelzpeaks im Bulk-SNE nach einer Wärmebehandlung bei  $T_s = 40$  °C beobachtet. Die Existenz dieses Übergangszustandes kann mit der Kettenlängenverteilung des PEO-Blockes, welcher durch den *PDI* dokumentiert ist, erklärt werden. Der Aufbau der kristallinen Lamellen wurde bisher immer auf die Länge des im statistischen Mittel am häufigsten vorkommenden PEO-Blockes bezogen. Allerdings existieren sowohl kürze als auch längerer PEO-Blöcke. Eine mittlere Dicke ist aus zwei Gründen denkbar: (i) Es findet Kettenlängenselektion durch Segregation statt. Das hat zur Folge, dass ein Teil dieser kristallinen Lamellen aus ausgestreckten Ketten einer kürzeren PEO-Blockspezies oder zweidrittel gefalteten Ketten einer längeren PEO-Blockspezies gebildet wird. (ii) Zum anderen ist denkbar, dass der andere Teil der kristallinen Lamellen durch unterschiedlich lange PEO-Ketten gebildet wird. Dies könnte beispielweise so realisiert werden, indem in die kristalline Lamelle kurze PEO-Blöcke in Form von ausgestreckten Ketten integriert werden, deren Länge allerdings kleiner ist als die Lamellendicke. Das fehlende Stück wird anschließend durch längere PEO-Blöcke, die in gefalteter Konformation vorliegen, ausgeglichen. Wie bei kristallinen Lamellen aus zweidrittel gefalteten Ketten, weist diese kristalline Lamelle innenliegende Kettenenden auf. Die Existenz von kristallinen Lamellen, die aus unterschiedlich langen Ketten gebildet werden, wurde erstmals für binäre Mixturen aus n-Alkanen nachgewiesen.<sup>60</sup> Der im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Übergangszustand könnte es ermöglichen Nanostrukturen herzustellen, deren Lamellenbreite kontinuierlich einstellbar ist. Dies würde die bisher bekannte Limitation der stufenweisen Vergrößerung (einfach gefaltet, zweidrittel gefaltet, ausgestreckt) ersetzen.

#### 4.2.4. *In-situ* Untersuchung der Umordnungsprozesse bei der Verdickung kristalliner Lamellen eines semikristallinen PB-*b*-PEO Diblockcopolymers

##### *Vorüberlegung*

Für das B93EO57 wurde gezeigt, dass sich im Rahmen eines kombinierten Bulk- und Dünnselbstnukleationsexperiments die kalorimetrischen Bulkeigenschaften mit dessen Dünnselbstnanostrukturen in Beziehung setzen lassen, was die Herstellung von in ihrer Dicke kontinuierlich einstellbaren lamellaren Nanostrukturen ermöglicht. Die Einstellung der Lamellendicke erfolgte dabei über eine Wärmebehandlung, bei der eine Verdickung kristalliner Lamellen induziert wurde.

Im zweiten Teil war es das Ziel, den durch die Wärmebehandlung induzierten Verdickungsprozess kristalliner Lamellen und die damit verbundenen Umordnungsprozesse auf der Oberfläche von Dünnschichten eines PB-*b*-PEO mittels *in-situ* AFM-Messungen zu untersuchen. Da das B93EO57 nicht in ausreichenden Mengen verfügbar war, wurde für diese Untersuchung das nächst ähnliche, verfügbare PB-*b*-PEO (B96EO90) ausgewählt.

Das B96EO90 besitzt einen längeren PEO-Block als das B93EO57 und weist deshalb eine andere Zusammensetzung auf. Basierend auf der theoretischen Berechnung der Zusammensetzung bildet das B96EO94 DBCP im mikrophasenseparierten Zustand eine lamellare Morphologie aus. Des Weiteren weist das B96EO90 im Vergleich zum B93EO57 (*PDI* 1,06) einen höheren *PDI* von 1,12 auf.

Ein weiterer Unterschied im Vergleich zum B93EO57 liegt darin, dass der PB-Block des B96EO94 zu 95 % aus 1,2-Verknüpfungen besteht. Bei PB-Homopolymeren wurden mit steigendem Anteil an 1,2-Verknüpfungen steigende  $T_g$  beobachtet.<sup>69</sup> Allerdings liegt deren  $T_g$  noch immer deutlich unterhalb der Kristallisationstemperatur des PEO. Unter Berücksichtigung des niedrigen Molekulargewichts wird durch den höheren Anteil an 1,2-Verknüpfungen beim B96EO90 kein deutlicher Einfluss auf die PEO-Kristallisation im Vergleich zum B93EO57 erwartet.

Es ist auch bei dem B96EO94 zu erwarten, dass die Dicke kristalliner Lamellen mit der Länge der ausgestreckten beziehungsweise ganzzahlig gefalteten PEO-Kette korreliert. Anhand des Polymerisationsgrades wurde nach Formel 6 die Länge des ausgestreckten PEO-Blockes des B96EO90 zu 25,0 nm berechnet. Kristalline PEO-Lamellen, welche aus ausgestreckten PEO-Ketten aufgebaut sind, würden demnach eine identische Dicke aufweisen, während kristalline PEO-Lamellen, welche aus einfach gefalteten Ketten gebildet werden, eine Dicke

von rund 12,5 nm besitzen. Da der PEO-Block im Vergleich zum B93EO57 länger ist, wäre es theoretisch möglich, dass er eine zweifach gefaltete Konformation annimmt. Eine kristalline Lamelle aus zweifach gefalteten Ketten würde eine Breite von 8,5 nm aufweisen. Die größtmögliche Dicke für eine kristalline Doppellamelle aus zwei gestreckten PEO-Ketten würde theoretisch 50 nm betragen.

Für die *in-situ* Untersuchung der Verdickung kristalliner Lamellen des B96EO94 musste zuerst der optimale Temperaturbereich für die Wärmebehandlungen bestimmt werden. Dazu wurde das B96EO94 im Rahmen eines Bulk-SNE mittels DSC thermisch charakterisiert. Basierend auf den Ergebnissen des Bulk-SNE wurden zwei  $T_s$  ausgesucht, bei denen aufgrund einer Verschiebung der Schmelzpeaks zu höheren Temperaturen eine Verdickung kristalliner Lamellen zu erwarten war. Anschließend wurden B96EO94 Dünnschichten, bei denen vorher ein definierter KS eingestellt wurde, während einer Wärmebehandlung bei diesen  $T_s$  mittels *in-situ* AFM untersucht. Das gleiche Experiment wurde parallel dazu an B96EO94 Bulkproben wiederholt, wobei eine Charakterisierung mit *in-situ* SAXS erfolgte.

### ***Kalorimetrische Eigenschaften des B96EO90 im Bulk***

Der Temperaturbereich, in dem die Verdickung der kristallinen Lamellen des B96EO90 stattfindet, wurde im Rahmen eines Bulk-SNE mittels DSC bestimmt. Auch hier wurde, wie schon beim Bulk-SNE am B93EO57, zuerst ein KS erzeugt, charakterisiert und anschließend bei verschiedenen  $T_s$  wärmebehandelt. Der KS des B96EO90 (Abbildung 11 untere Kurven) weist einen  $T_c$  von 22,1 °C (Abbildung 11 A). Der Schmelzbereich des KS zwischen dem Beginn des Schmelzens bei ca. 30,0 °C und dem Schmelzpeakoffset bei 54,4 °C legt das Intervall der  $T_s$  für das B96EO90 Bulk-SNE fest.

Die Form der Schmelzpeaks (Abbildung 11 B) impliziert, dass aus einer Überlagerung mehrerer Einzelpeaks bestanden, weshalb eine entsprechende Peakanalyse durchgeführt wurde. Es wurden jeweils drei verschiedenen Peaks aus dem jeweiligen Schmelzpeak herausgefittet. Die dazugehörigen Peaktemperaturen werden als  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  angegeben.

Ausgesuchte Ergebnisse des B96EO90 Bulk-SNE sind in Abbildung 11 dargestellt und in DSC-Abkühlscans (Abbildung 11 A) und DSC-Aufheizscans (Abbildung 11 B) unterteilt. In Abhängigkeit von  $T_s$  können dabei wieder drei unterschiedliche Wärmebehandlungsregime (WR) unterschieden werden:

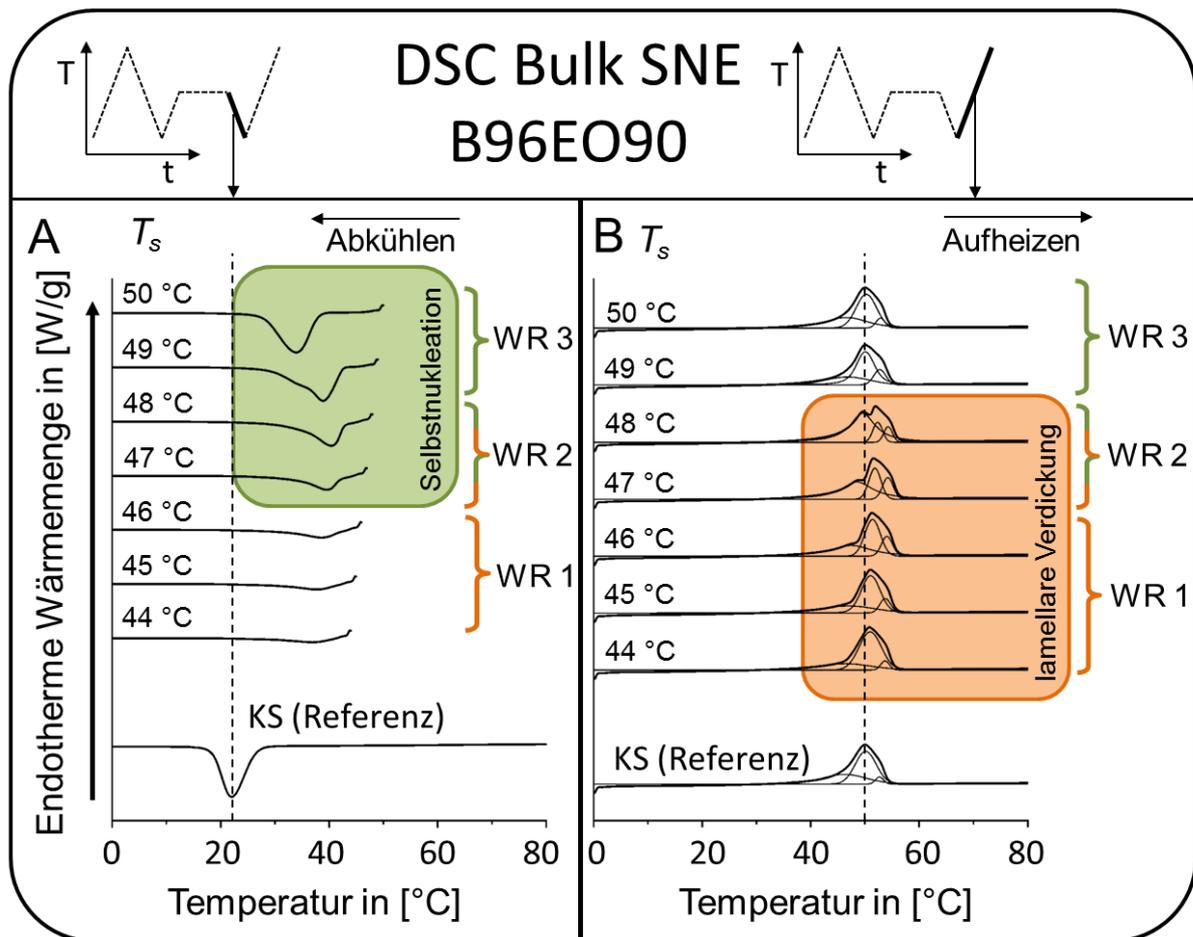


Abbildung 11: Abkühlscans (A) und Aufheizscans (B) des B96EO90 Bulk-SNE gemessen mittels DSC, verschiedenen Wärmebehandlungsregime (WR) sind markiert.

**WR 1:** Für steigende  $T_s$  im Bereich von 30 °C bis 46 °C werden in DSC-Abkühlscans keine Kristallisationspeaks beobachtet. In den dazugehörigen DSC-Aufheizscans verschieben sich die Schmelzpeaks zu höheren Temperaturen im Vergleich zum Schmelzen des KS.  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  steigen mit  $T_s$  an.

**WR 2:** Für  $T_s$  von 47 °C und 48 °C wird in dem jeweiligen DSC-Abkühlscan ein kleiner Kristallisationspeak beobachtet. Die dazugehörigen DSC-Aufheizscans weisen jeweils Schmelzpeaks auf, die im Vergleich zum Schmelzen des KS zu höheren Temperaturen verschoben sind.  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  steigen mit  $T_s$  an.

**WR 3:** Für  $T_s$  im Bereich von 49 °C bis 55 °C werden in DSC-Abkühlscans breite Kristallisationspeaks beobachtet, wobei das  $T_c$  mit steigendem  $T_s$  von 32,2 °C auf 24,0 °C sinkt. Der in den dazugehörigen DSC-Aufheizscans erkennbare Schmelzpeak ist im Vergleich zum KS nicht zu höheren Temperaturen verschoben.  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  sind mit steigendem  $T_s$  konstant und ähnlich denen des KS.

Alle  $T_c$  und  $T_m$  sind in Tabelle 6 zusammengefasst und hinsichtlich der WR klassifiziert.

Probe	$T_s$ in [°C]	$T_c$ in [°C]	$T_{m,1}$ in [°C]	$T_{m,2}$ in [°C]	$T_{m,3}$ in [°C]	Wärmebehandlungs- regime (WR)
KS	n/a	19,47	46,2	50,1	52,7	nicht wärme- behandelt
wärme- behandelt bei $T_s$	44	n/a	46,8	51,0	53,7	WR 1
	45	n/a	47,0	51,1	53,8	
	46	n/a	47,8	51,4	54,0	
	47	39,6	48,6	51,9	54,2	WR 2
	48	40,4	49,6	52,3	54,3	
	49	38,9	46,8	50,1	52,7	WR 3
	50	33,9	46,8	50,2	52,8	

Tabelle 6: Kristallisations- ( $T_c$ ) und Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) des B96EO90 Bulk-SNE (Abbildung 11).

In WR 1 ( $30\text{ °C} \leq T_s \leq 46\text{ °C}$ ) wurden in den DSC-Abkühlscans keine Kristallisationspeaks und in den DSC-Aufheizscans überlagerte Schmelzpeaks mit im Vergleich zum KS erhöhten  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  beobachtet. Die Beobachtung, dass sich  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  mit steigendem  $T_s$  erhöhen, wird damit erklärt, dass die Dicke der PEO-Kristalle mit steigendem  $T_s$  zunimmt.<sup>31,32,33,34</sup> Während der Wärmebehandlung in WR 1 wurde das kristalline PEO ausschließlich erwärmt aber nicht geschmolzen.

In WR 2 ( $47\text{ °C} \leq T_s \leq 48\text{ °C}$ ) wurden kleinen Kristallisationspeaks mit im Vergleich zum KS erhöhten  $T_c$  beobachtet. Das bedeutet, dass während der Wärmebehandlung ein partielles Schmelzen stattfand. Im anschließenden Abkühlvorgang kam es zur Kristallisation durch Selbstnukleation.<sup>31,32,33,34</sup>

Durch die Wärmebehandlung kommt es bei den unaufgeschmolzenen PEO-Lamellen zu einem Wachstum, einer Verdickung sowie einer Verringerung der Defektanzahl, was die Schmelzpeaks mit der im Vergleich zum KS erhöhten  $T_m$  erklärt.<sup>31,32,33,34</sup> Im Gegensatz zum B93EO57 Bulk-SNE wurden allerdings beim B96EO90 Bulk-SNE keine Schmelzpeaks beobachtet, die geringere Schmelztemperaturen aufweisen, als der KS. Das bedeutet, dass auch die selbstnukleierten Kristalle eine höhere Dicke aufweisen als die des KS. Dieser Effekt kann durch die unterschiedliche mikrophasenseparierte Domänenstruktur des B96EO90 im Vergleich zum B93EO57 (lamellar statt zylindrisch) und den damit verbundenen unterschiedlichen geometrischen Beschränkungen erklärt werden. In der geometrischen

Beschränkung eines Zylinders steht der PEO-Kristallisation eine Dimension weniger zur Verfügung und ist damit stärker beschränkt, als in der geometrischen Beschränkung einer Lamelle. Deshalb können sich unter Umständen beim B96EO90 durch Selbstnukleation dickere Keime bilden als bei B93EO57.

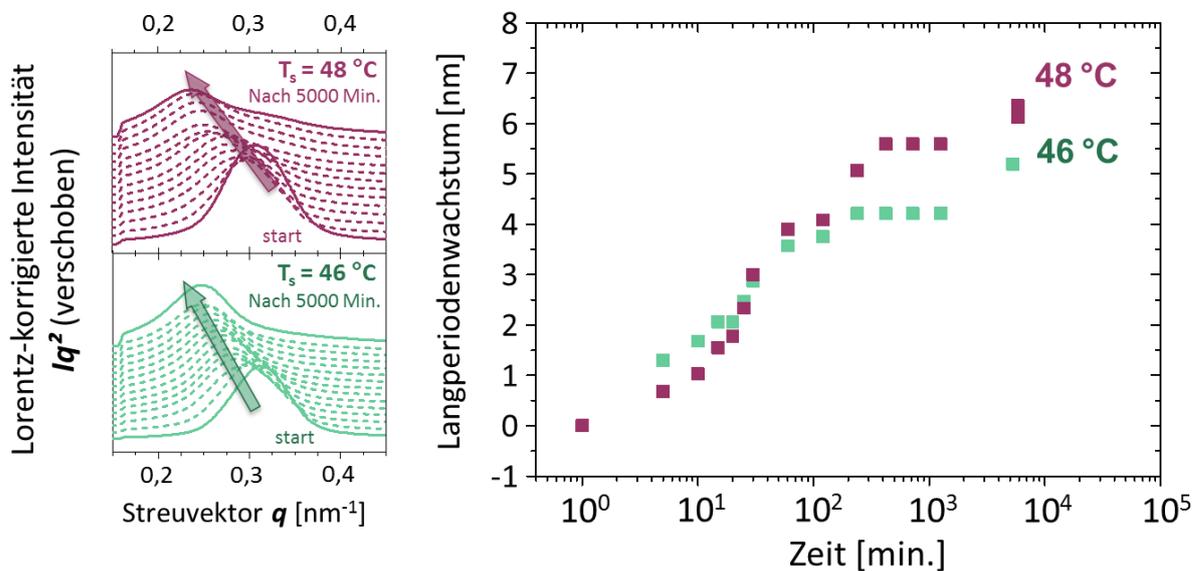
In WR 3 ( $49\text{ °C} \leq T_s \leq 55\text{ °C}$ ) wurden während des Abkühlens breite Kristallisationspeaks mit im Vergleich zum KS erhöhten  $T_c$  beobachtet. Während des folgenden Aufschmelzens zeigten sich wieder überlagerte Schmelzpeaks deren  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  im Vergleich zum KS ähnliche Werte aufwiesen. Ausschließlich die  $T_{m,1}$  waren mit  $46,8\text{ °C}$  im Vergleich zum  $T_{m,1}$  des KS mit  $46,3\text{ °C}$  leicht erhöht. Daraus lässt sich ableiten, dass es während der Wärmebehandlung zu einem Aufschmelzen aller Kristalle des KS kam und deshalb keine Verdickungsprozesse stattfanden. Die höheren  $T_c$  im Vergleich zum KS deuten, wie schon beim B93EO57 Bulk-SNE, auf eine selbstnukleierte Kristallisation während des Abkühlens hin. Die Abnahme von  $T_c$  mit steigendem  $T_s$ , resultiert wieder daraus, dass die kurzreichweitige Ordnung in der Schmelze mit steigendem  $T_s$  abnimmt. Die beobachteten Schmelzpeaks werden deshalb ausschließlich dem Schmelzen von Kristallen zugeordnet, die durch Selbstnukleation während des Abkühlprozesses entstanden sind. Die im Vergleich zum KS erhöhten  $T_{m,1}$ -Werte werden, wie schon in WR 2, damit erklärt, dass die Selbstnukleation beim B96EO90 zu dickeren Kristallen führt, als die homogene Nukleation beim Erstellen des KS.

Für das B96EO90 wurden im Bulk-SNE in Abhängigkeit von  $T_s$  dieselben Kristallisationseffekte beobachtet, wie beim B93EO57 Bulk-SNE. Die im Vergleich zum B93EO57 ( $T_{m,2} = 51,4\text{ °C}$ ) höheren maximalen Schmelztemperaturen des B96EO90 ( $T_{m,3} = 54,3\text{ °C}$ ) werden damit erklärt, dass sich aufgrund des längeren PEO-Blockes dickere Kristalle bildeten.

Für die *in-situ* Untersuchung der Umordnungsprozesse während der Verdickung kristalliner Lamellen wurden für das SAXS Bulk- und AFM-Dünnschichtexperiment zwei  $T_s$ ,  $46\text{ °C}$  und  $48\text{ °C}$ , gewählt.  $T_s = 46\text{ °C}$  wurde ausgesucht, weil bei dieser Temperatur kaum Schmelzprozesse stattfanden und trotzdem eine signifikante Verschiebung von  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  beobachtet wurde.  $T_s = 48\text{ °C}$  wurde ausgewählt, weil bei dieser Temperatur die größte Erhöhung von  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  beobachtet wurde.

### ***In-situ* Bulkuntersuchung des B96E090 mittels Kleinwinkelröntgenstreuung**

Die Untersuchung der B96E090 Bulkmorphologie erfolgte mittels *in-situ* SAXS. Dazu wurde, wie beim Bulk-SNE, jeweils zuerst ein KS erstellt und charakterisiert. Anschließend wurde der KS auf die jeweilige  $T_s$ , 46 °C beziehungsweise 48 °C, erwärmt und gleichzeitig die Veränderung der lamellaren Periode ( $l_0$ ) in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsdauer untersucht. In Abbildung 12 sind die Lorentz-korrigierten Intensitäten der SAXS-Messungen bei  $T_s = 46$  °C (Abbildung 12 A) und  $T_s = 48$  °C (Abbildung 12 B) sowie die Veränderung der  $l_0$  in Abhängigkeit von  $T_s$  und der Wärmebehandlungsdauer (Abbildung 12 C) dargestellt.



**Abbildung 12:** Lorentz-Plots (Streuvektor  $q$  vs. Lorentz-korrigierte Intensität  $Iq^2$ ) der *in-situ* SAXS-Messungen des B96E090 Bulks bei  $T_s = 46$  °C (A) und  $T_s = 48$  °C (B). Die erste vordergründige, durchgezogene Linie in dem jeweiligen Diagramm repräsentiert die SAXS-Messung des KS bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Linien stellen die zeitabhängigen Messungen bei  $T_s$  dar. Die Abstände zwischen den einzelnen Zeitpunkten wurden logarithmisch gewählt. Die letzte Messung, welche nach ca. 5000 min nach erfolgter Abkühlung auf 23 °C durchgeführt wurde, ist wiederum als durchgezogene Linie dargestellt. Diagramm (C) zeigt das Wachstum der lamellaren Periode in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsdauer bei den unterschiedlichen  $T_s$ . Die lamellare Periode wurde anhand der Reflexmaxima bestimmt.

Für den KS, wurde über Formel 1, ein mittlerer Wert für  $l_0$  von 20,5 nm berechnet. Die Onsets und Offsets der Reflexe des KS von ca.  $0,24 \text{ nm}^{-1}$  beziehungsweise ca.  $0,38 \text{ nm}^{-1}$  deuten auf eine relative Verteilung der Langperioden zwischen 16 und 26 nm hin.

Eine Wärmebehandlung bei  $T_s = 46$  °C führt zu einer systematischen Verschiebung des Reflexes zu niedrigeren Streuvektoren mit steigender Wärmebehandlungsdauer (Abbildung 12 A). Das bedeutet, dass sich  $l_0$  mit zunehmender Dauer vergrößert. Im Vergleich zum Ausgangszustand des KS steigt  $l_0$  nach ca. 5000 min bei  $T_s = 46$  °C um 5,2 nm auf ca. 25 nm.

Auch bei der Wärmebehandlung von  $T_s = 48\text{ °C}$  wird mit zunehmender Wärmebehandlungsdauer eine Verschiebung des Reflexes zu niedrigeren Streuvektoren beobachtet (Abbildung 12 B). Die Verschiebung ist bei  $T_s = 48\text{ °C}$  ausgeprägter als bei  $T_s = 46\text{ °C}$ . Im Vergleich zum Ausgangszustand des KS steigt  $l_0$  nach ca. 5000 min bei  $T_s = 48\text{ °C}$  um ca. 6,1 nm auf etwa 27 nm. Im Vergleich zur Messung bei  $T_s = 46\text{ °C}$  wird der Reflex bei der  $T_s = 48\text{ °C}$  mit zunehmender Wärmebehandlungszeit kleiner und breiter. Dies deutet auf eine breiter werdende Verteilung von  $l_0$  im Vergleich zur Messung bei  $T_s = 46\text{ °C}$  hin. Die große Dickenverteilung von  $l_0$  des KS, welche anhand der Breite der SAXS Reflexe festgestellt wurde, wird durch den DSC-Aufheizscan des KS bestätigt (Abbildung 11 B). In dem Aufheizscan wurde ein breiter Schmelzpeak, der aus einer Überlagerung von drei einzelnen Schmelzpeaks resultiert, beobachtet. Die drei überlagerten Schmelzpeaks mit unterschiedlichen  $T_m$  deuten ebenfalls auf eine breite Dickenverteilung der kristallinen PEO-Lamellen und der durch sie beeinflussten lamellaren Periode hin. Diese Dickenverteilung hat ihren Ursprung im Abkühlprozess bei der Erstellung des jeweiligen KS.

Die Verbreiterung von  $l_0$  in Folge der Wärmebehandlung kann dadurch erklärt werden, dass bei  $T_s = 46\text{ °C}$  und  $T_s = 48\text{ °C}$  eine Verdickung der kristallinen PEO-Lamellen im Vergleich zum KS stattfindet. In den entsprechenden B96EO90 DSC-Aufheizscans (Abbildung 11 B) wurden für beide  $T_s$  höhere  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  beobachtet, welche eine Verdickung der kristallinen Lamellen belegen. Dabei wurden für  $T_s = 48\text{ °C}$  höhere  $T_{m,1}$ ,  $T_{m,2}$  und  $T_{m,3}$  beobachtet, als bei  $T_s = 46\text{ °C}$ . Dies deutet darauf hin, dass durch die Wärmebehandlung bei  $T_s = 48\text{ °C}$  dickere kristalline PEO-Lamellen entstanden sind als bei  $T_s = 46\text{ °C}$ . Auch dies deckt sich mit der Beobachtung der *in-situ* SAXS Messung, wo eine größere Veränderung von  $l_0$  während der Wärmebehandlung bei  $T_s = 48\text{ °C}$  ermittelt wurde. Zusammenfassend konnte für beide  $T_s$  anhand der Ergebnisse aus Bulk-SNE und *in-situ* SAXS für B96EO90 Bulk Proben eine Verdickung der kristallinen PEO-Lamellen sowie eine dadurch hervorgerufene Vergrößerung der Langperiode nachgewiesen werden.

### ***B96EO90 Dünnschichtnanostruktur des kristallinen Standards***

Um die Umordnungsprozesse während der Verdickung kristalliner Lamellen mittels *in-situ* AFM untersuchen zu können, muss wie beim Bulk-SNE und der *in-situ* SAXS Untersuchung ein KS-Dünnschichtfilm erstellt werden. Dazu wurden mittels *Spin Coating* hergestellte B96EO90 Filme bei  $100\text{ °C}$  vollständig aufgeschmolzen und anschließend schnell auf  $23\text{ °C}$  abgekühlt.

Die im Vergleich zum Bulk-SNE und *in-situ* SAXS Experiment erhöhte Aufschmelz- und Kristallisationstemperatur bei der Erstellung des KS wurde deshalb gewählt, da bei derartig behandelten Proben eine höhere Orientierung der Lamellen an der Dünnschichtoberfläche beobachtet wurde. Die verwendeten Dünnschichten besaßen wieder eine Schichtdicke von durchschnittlich  $35 \pm 5$  nm, welche anhand von AFM-Höhenbildern (Daten sind nicht abgebildet) entlang von vorsichtig eingebrachten Kratzern bestimmt wurde.

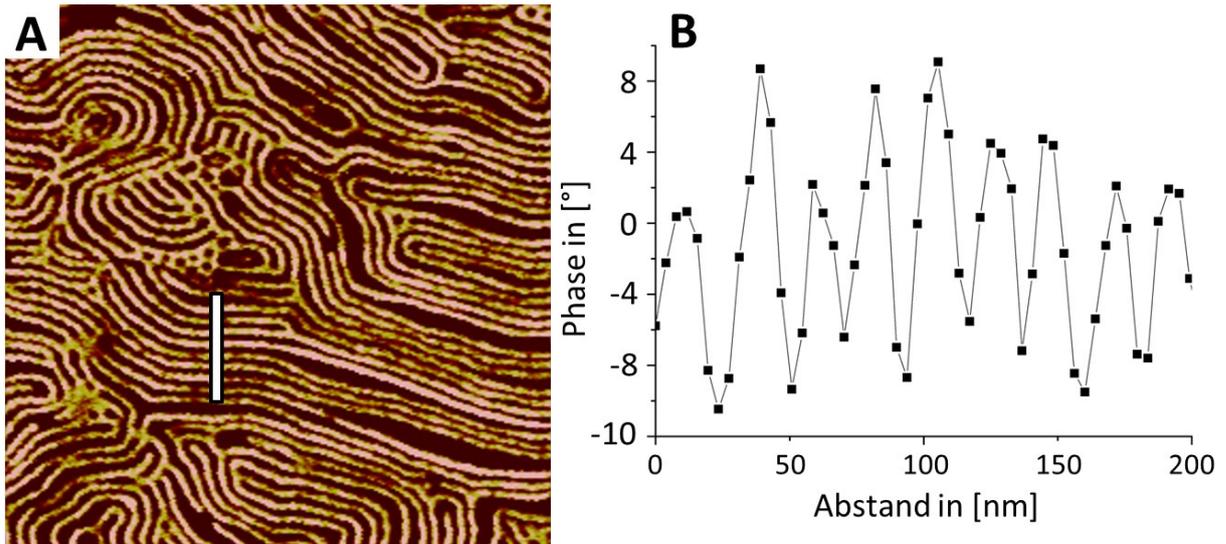


Abbildung 13: (A) AFM-Phasenbild [Bildgröße  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , maximaler Phasenwert  $10^\circ$ ] und (B) Linienprofil eines B96EO90 KS-Dünnschichtfilms.

Das AFM-Phasenbild in Abbildung 13 A zeigt die mäandrierende lamellare Struktur der Oberfläche des B96EO90 KS-Dünnschichtfilms. Die lamellare Periode  $l_0$  ( $l_{PB} + l_{PEO}$ ) dieser lamellaren Struktur wurde mit Hilfe von Linienprofilen zu  $22,9 \pm 2,3$  nm bestimmt. Die Breite der amorphen PB- und der kristallinen PEO-Phase wurde mit Hilfe der Halben-Höhenmethode zu  $l_{PB} = 14,6 \pm 1,5$  nm beziehungsweise  $l_{PEO} = 8,3 \pm 1,3$  nm berechnet.

Unter der Annahme, dass sich diese lamellare Struktur von der Filmoberfläche bis zum Substrat erstreckt, lässt sich ein PEO-Volumenanteil von  $8 \text{ nm} / 23 \text{ nm} = 0,35$  berechnen, welcher mit dem theoretisch berechneten PEO-Volumenanteil des B96EO90 von 0,35 übereinstimmt. Deshalb wird davon ausgegangen, dass es sich beim B96EO90 KS-Dünnschichtfilm um eine senkrecht zum Substrat orientierte lamellare Morphologie handelt.

Dies deutet zum einen darauf hin, dass weder der PB- noch der PEO-Block eine bevorzugte Affinität zum Substrat hat. Wäre dies der Fall, so wären die Lamellen parallel zur Substratoberfläche orientiert und man würde keine lamellare Struktur an der Oberfläche

beobachten. Stattdessen würde der Dünnsfilm dann eine terrassenartige Topographie aufweisen.<sup>35,36,37</sup> Oberflächensenkrechte und -parallele lamellare Morphologien von Dünnsfilmen symmetrischer PB-*b*-PEO DBCP wurden bereits von Reiter *et al.*<sup>25</sup> und Opitz *et al.*<sup>70</sup> in der Literatur beschrieben.

Zum anderen deutet die Anwesenheit dieser senkrecht stehenden mäanderförmigen Lamellen darauf hin, dass die PEO-Kristallisation in der Beschränkung einer lamellaren mikrophasenseparierten Morphologie stattgefunden hat. Dabei beschränkt die lamellare PB-Phase die Kristallisation in der angeschlossenen lamellaren PEO-Phase. Die mikrophasenseparierte mäanderförmige lamellare Morphologie bildete sich während des kompletten Aufschmelzens bei der Erstellung des B96E090 KS-Dünnsfilms aus. Während des anschließenden schnellen Abkühlens kommt es in der geometrischen Beschränkung der lamellaren Mikrodomänen zur PEO-Kristallisation. Das schnelle Abkühlen verhindert dabei, wie schon bei dem B93E057 KS-Dünnsfilm, laterale *break out* Kristallisation.<sup>46,47,48</sup>

Die Breite der PEO-Phase von  $l_{PEO} = 8,3$  nm korreliert mit der zweifach gefalteten PEO-Kette des B96E090 von 8,7 nm. Deshalb wird vermutet, dass die kristallinen PEO-Lamellen aus zweifach gefalteten Ketten gebildet werden. Dies ist im Vergleich zum B93E057 möglich, da der PEO-Block länger ist. Bereits bei niedermolekularen PEO-Homopolymeren wurde beobachtet, dass mit steigender Blocklänge die Faltungszahl aus entropischen Gründen zunimmt.<sup>61,62,63</sup> Zum anderen hat auch die Größe der lamellaren Mikrodomänen, in denen die Kristallisation stattfindet, einen Einfluss. Ist deren Breite kleiner als die Länge der einfach gefalteten Ketten, so ist es wahrscheinlich, dass es zur Bildung kristalliner Lamellen aus mehrfach gefalteten Ketten kommt.<sup>50</sup> Die Bildung derartiger kristalliner Lamellen aus mehrfach gefalteten Ketten wurde bereits an semikristallinen DBCP<sup>70</sup> und doppelkristallinen DBCP<sup>29,30</sup> im Bulk und Dünnsfilm nachgewiesen.

Anhand der überlagerten Schmelzpeaks, die im DSC-Aufheizscan des KS beobachtet wurden, wäre außerdem zu erwarten gewesen, dass sich unterschiedlich dicke kristalline Lamellen beobachten lassen. Da dies nicht der Fall war, wird damit erklärt, dass die mittels AFM untersuchten Bereiche der Dünnsfilmoberfläche zu klein waren, um Rückschlüsse auf die Gesamtheit aller Kristalle des Dünnsfilms ziehen zu können.

Die im Vergleich zur *in-situ* SAXS Messung ( $l_0 = 20,5$  nm) größere lamellare Periode von ca. 23 nm auf der Oberfläche der Dünnsfilme wird durch die höhere Kristallisationstemperatur beim Erstellen des B96E090 KS-Dünnsfilm erklärt.

## ***In-Situ rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Verdickung kristalliner Lamellen des B96EO90 im Dünnsfilm***

Im vorherigen Kapitel wurde der B96EO90 KS-Dünnsfilm charakterisiert und gezeigt, dass sich an der Filmoberfläche kristalline Lamellen, welche aus zweifach gefalteten Ketten bestehen, bildeten. Ziel dieses Kapitels ist es nun, die Umordnungsprozesse, welche bei der Verdickung dieser kristallinen Lamellen stattfinden, zu untersuchen und zu diskutieren. Dazu wurde der B96EO90 KS-Dünnsfilm während der Wärmebehandlung bei  $T_s = 46\text{ °C}$  im Rahmen von *in-situ* AFM-Messungen untersucht.

Abbildung 14 zeigt die AFM-Phasenbilder eines B96EO90 KS-Dünnsfilms an einer ausgewählten Stelle vor und während der Wärmebehandlung bei  $T_s = 46\text{ °C}$  über einen Zeitraum von 350 min.

Das erste AFM-Phasenbild stellt den Ausgangszustand bei Raumtemperatur dar. Zu erkennen ist die lamellare Morphologie des KS-Dünnsfilms, wie sie im vorhergehenden Kapitel diskutiert wurde. Für das AFM-Bild wurde im Bereich der lila gefärbten Linie  $l_{0,KS} = 23,1 \pm 2,5\text{ nm}$ ,  $l_{PB,KS} = 13,6 \pm 2,0\text{ nm}$  und  $l_{PEO,KS} = 9,5 \pm 1,6\text{ nm}$  bestimmt. Der B96EO90 KS-Dünnsfilm wurde anschließend auf  $T_s = 46\text{ °C}$  erwärmt.

Zum Zeitpunkt  $t = 0\text{ min}$ , an dem das erste AFM-Bild aufgenommen wurde, zeigt sich bereits, dass im Vergleich zum Ausgangszustand erste Veränderungen an der Dünnsfilmoberfläche stattfanden. Die mit dem blauen Pfeil markierte kristalline PEO-Lamelle ist über den gesamten Bildausschnitt aufgeschmolzen und hinterlässt einen amorphen Bereich. Nach weiteren 6 min ist dieser amorphe Bereich wieder verschwunden, und die umgebenden kristallinen Lamellen haben diesen Platz eingenommen. Gleiches passiert mit der durch einen roten Pfeil markierten kristallinen Lamelle, bei der nach  $t = 6\text{ min}$  bereits im Vergleich zum Zustand  $t = 0\text{ min}$  ein langsames Schrumpfen in Richtung des unteren Bildrandes zu beobachten war. Zum Zeitpunkt  $t = 12\text{ min}$  war auch diese Lamelle komplett aufgeschmolzen. Nach weiteren 4 min nahmen die benachbarten kristallinen Lamellen den Platz der aufgeschmolzenen Lamelle ein. Das Aufschmelzen dieser dünnen kristallinen Lamellen fand folglich innerhalb eines AFM-Bildaufnahmezyklus, welcher ohne Driftkorrektur ca. 4 min dauert, statt. Bereits in diesem kurzen Zeitraum von 12 min kann dabei eine merkliche Verdickung der kristallinen Lamellen beobachtet werden. Die Dicke der kristallinen PEO-Lamellen im Bereich der lila gefärbten Linie (Abbildung 14,  $t = 12\text{ min}$ ) wurde zum Zeitpunkt  $t = 12\text{ min}$  zu  $l_{PEO,t12} = 12,1 \pm 1,6\text{ nm}$  berechnet.

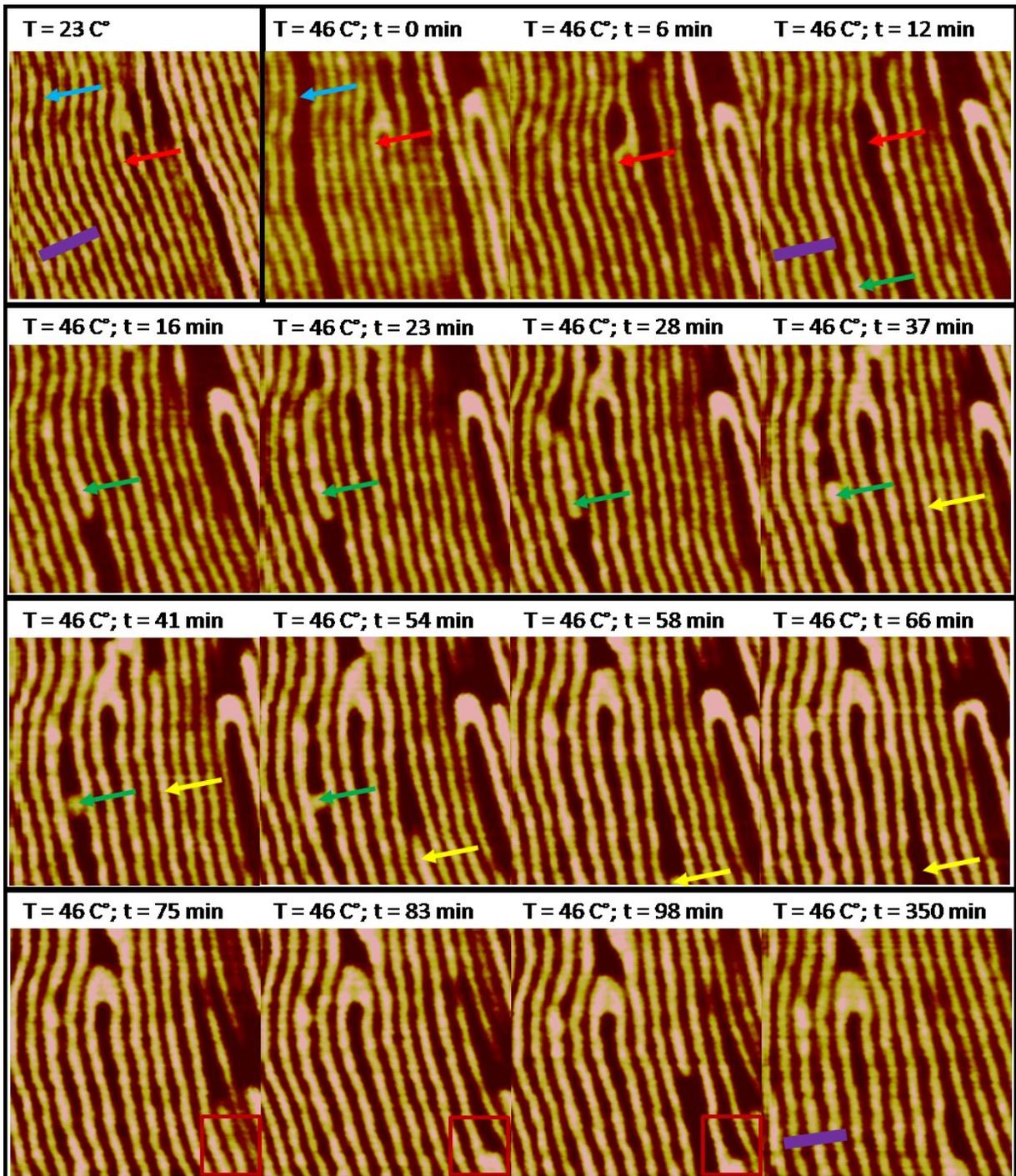


Abbildung 14: AFM-Phasenbilder [Bildgröße 400 nm × 400 nm, maximaler Phasenwert 10°] an einer ausgewählten Stelle des B96EO90 KS-Dünnsfilm vor und während einer Wärmebehandlung bei  $T_s = 46$  °C. Interessante Bereiche wurden farblich markiert.

Eine dieser verdickten kristallinen Lamellen (markiert durch den grünen Pfeil) begann, wie anhand des AFM-Phasenbildes zum Zeitpunkt  $t = 16$  min zuerkennen ist, im Folgenden zu schmelzen. Anhand des AFM-Phasenbildes zum Zeitpunkt  $t = 23$  min (Abbildung 14,  $t = 23$  min) lässt sich erkennen, dass der Schmelzprozess am oberen und unteren Ende der Lamelle gleichzeitig stattfand. Der gesamte Aufschmelzprozess erstreckte sich über einen

Zeitraum von ca. 40 min (Abbildung 14,  $t = 12$  min bis  $t = 58$  min). Da der Anfang und das Ende des Schmelzens zwischen zwei AFM-Bild Aufnahmezyklen liegt, kann der Zeitraum nicht näher eingegrenzt werden. Es ist dabei deutlich zu erkennen, dass auch hier wieder die benachbarten kristallinen Lamellen den Platz der aufgeschmolzenen Lamelle einnehmen.

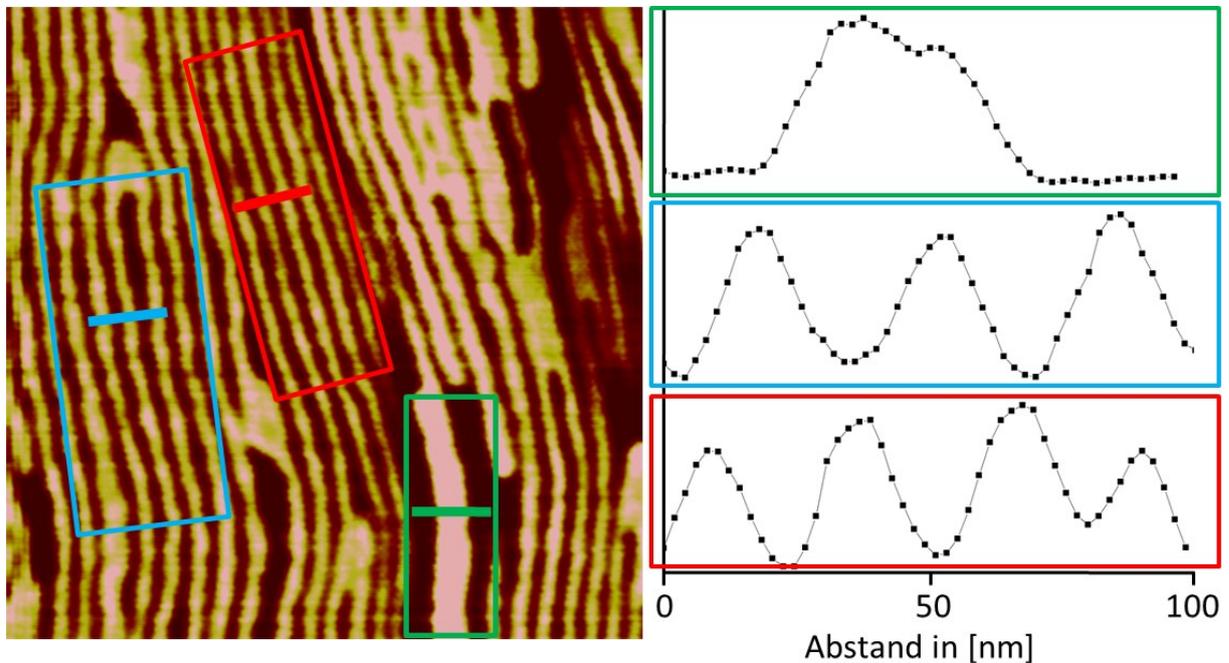
Zum Zeitpunkt  $t = 41$  min begann anschließend auch die gelb markierte kristalline Lamelle zu schmelzen. Im oberen Teil der aufgeschmolzenen Zone ist zu erkennen, dass die benachbarten kristallinen Lamellen den Platz der geschmolzenen Lamelle einnehmen.

Das rote Quadrat markiert einen Bereich (Abbildung 14,  $t = 75$  min bis  $t = 98$  min) in dem sich aus zwei kristallinen Lamellen, eine sehr dicke Lamelle ausbildete. Das letzte AFM-Phasenbild (Abbildung 14) zeigt die lamellare Struktur am Ende der *in-situ* AFM-Messung nach 350 min. Im Bereich des lila gefärbter Balkens wurde  $l_{PEO,t350} = 16,7 \pm 1,8$  nm berechnet. Beim Vergleich zwischen Anfangsbild bei RT und dem letzten Bild bei  $T_s = 46$  °C nach 350 min fällt auf, dass sich im Zuge der Umordnungsprozesse während der Verdickung der kristallinen Lamellen auch deren Orientierung verändert hat.

Abbildung 15 zeigt einen größeren Bereich des B96EO90 Dünnsfilms während der Wärmebehandlung bei  $T_s = 46$  °C zum Zeitpunkt  $t = 350$  min. In dem AFM-Phasenbild sind durch unterschiedlich gefärbte Rechtecke Bereiche mit unterschiedlichen PEO-Lamellendicken markiert. Das rote Rechteck markiert den Bereich, in dem sich die kristallinen Lamellen befinden, die die geringste Dicke aufweisen. Die lamellare Periodizität ( $l_{0,1}$ ) beträgt in diesem Bereich  $28,3 \pm 1,5$  nm. Entsprechend wurde mit Hilfe der Halben-Höhen-Methode die Breite der PEO- und PB-Phase zu  $l_{PEO,1} = 13,7 \pm 0,7$  nm und  $l_{PB,1} = 14,6 \pm 1,1$  nm bestimmt. Das blaue Rechteck markiert einen Bereich mit dickeren kristallinen Lamellen. In diesem Bereich wurden  $l_{0,2} = 34,3 \pm 2,5$  nm,  $l_{PEO,2} = 16,7 \pm 1,8$  nm und  $l_{PB,3} = 17,6 \pm 1,7$  nm berechnet. Die dickste kristalline Lamelle, welche durch Verdickung entstand, ist durch das grüne Rechteck markiert. Aufgrund dessen, dass diese dicke Lamelle einzeln vorliegt, konnte  $l_{0,3}$  als auch  $l_{PB,3}$  nicht bestimmt werden. Die Breite dieser kristallinen PEO-Lamelle wurde zu  $l_{PEO,3} = 36,6 \pm 2,8$  nm berechnet.

Für den B96EO90 KS-Dünnsfilm wurde  $l_{PEO,KS}$  zu  $9,5 \pm 1,6$  nm bestimmt, was im Rahmen der Abweichung mit der Länge der zweifach gefalteten PEO-Kette von 8,3 nm korreliert. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die kristallinen Lamellen im KS-Dünnsfilm aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten zweifach gefalteten Ketten gebildet werden. Nach der letzten Messung (Abbildung 14,  $t = 350$  min beziehungsweise blau markierter Bereich in

Abbildung 15) wurde  $l_{PEO}$  zu  $16,7 \pm 1,8$  nm bestimmt, was der Länge der zweidrittel gefaltet PEO-Kette entspricht. Folglich kam es zu einer Verdickung der kristallinen Lamellen basierend auf einer Verringerung der Faltungsperiode der PEO-Ketten.



**Abbildung 15:** AFM-Phasenbild [Bildgröße  $800 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$ , maximaler Phasenwert  $10^\circ$ ] des *in-situ* bei  $T_s = 46 \text{ }^\circ\text{C}$  wärmebehandelten B96EO90 KS-Dünnsfilms zum Zeitpunkt  $t = 350 \text{ min}$ , die Linienprofile gleicher Länge stammen aus den farblich markierten Bereichen.

Die Bilderfolge, in der die entsprechende Verdickung beobachtet wurde, suggeriert, dass die Verdickung kristalliner Lamellen komplexe Umordnungsprozesse erfordert, die sich auch auf benachbarte Lamellen auswirken. Eine wesentliche Beobachtung ist dabei, dass kontinuierlich einige kristalline Lamellen aufschmelzen und dadurch Platz für die Verdickung der benachbarten Lamellen schaffen. Interessant ist, dass nicht nur das Aufschmelzen der dünnsten kristallinen Lamellen sondern auch das Aufschmelzen von verdickten Lamellen beobachtet wurde. Daraus lässt sich ableiten, dass die Verdickung nicht in einem Schritt, sondern kontinuierlich über einen längeren Zeitraum stattfindet. Es findet folglich kein direkter Übergang von kristallinen Lamellen aus zweifach gefalteter Ketten zu kristallinen Lamellen aus zweidrittel gefalteten Ketten statt, sondern es bilden sich Übergangszustände aus. Ein erster Übergangszustand ist der von der kristallinen Lamelle aus zweifach gefalteten zu der aus einfach gefalteten Ketten. Dieser Übergangszustand wird durch AFM-Daten zum Zeitpunkt  $t = 12 \text{ min}$  (Abbildung 14,  $t = 12 \text{ min}$ ) belegt, wo für  $l_{PEO,t12}$  ein Wert von  $12,1 \pm 1,6 \text{ nm}$  berechnet wurde, was der Länge der einfach gefalteten PEO-Kette entspricht.

Im Folgenden wird nun ein mögliches Modell präsentiert, dass die thermisch aktivierten kontinuierlichen Umordnungs- und Verdickungsprozesse im B96EO90 Dünnsfilm erklärt. Durch die Verdickung kristalliner Lamellen kommt es aufgrund der Reduktion der Faltungsperiode des PEO-Blockes in der Grenzfläche zwischen beiden Phasen zu Erhöhung der Dichte der Verbindungsstellen zwischen den Blöcken, was zu einer Streckung des PB-Blockes führt. Da die kristallinen Lamellen die Verbreitung der PB-Phase allerdings behindern, baut sich in dieser eine Druckspannung auf, welche dem Verdickungsprozess entgegen wirkt. Jedoch wird durch den Verdickungsprozess auch Energie in Form von Wärme frei, die lokal an benachbarte Lamellen abgegeben wird. Bei einer kristallinen Lamelle mit einer erhöhten Zahl von Kristalldefekten kann dies dazu führen, dass diese aufschmilzt. Durch das Schmelzen werden die PEO-Blöcke beweglicher und können nun unter Umständen auch zu benachbarten kristallinen Lamellen diffundieren und in diese eingebaut werden. Dieser Umordnungsprozess führt dabei zu einem Abbau der Druckspannungen und ermöglicht die Verdickung benachbarter Lamellen. Ein derartiger Verdickungs- und Umordnungsprozess ist schematisch in Abbildung 16 für einen Übergang der zweifach gefalteten PEO-Ketten zu einfach gefalteten PEO-Ketten dargestellt.

Das vorgeschlagene Modell impliziert, dass die Umordnungsprozesse die zur Verdickung der kristallinen Lamellen führen, sehr langsam und damit stark zeitabhängig sind. Dies kann durch drei weitere Beobachtungen bestätigt werden: (i) Im Übersichtsbild der letzten *in-situ* AFM-Messung (Abbildung 15) wurden in anderen Bereichen sowohl dickere ( $l_{PEO,3} = 36,6 \pm 2,8$  nm) als auch dünnere kristalline Lamellen ( $13,7 \pm 0,7$  nm) beobachtet. Die Beobachtung von unterschiedlich dicken kristallinen Lamellen impliziert, dass das System noch nicht im Gleichgewicht und die Umordnungsprozesse damit noch nicht abgeschlossen waren. (ii) Der entsprechende DSC-Aufheizscan, wo die Wärmebehandlung bei  $T_s = 46$  °C nur für 10 min durchgeführt wurde, weist einen breiten Schmelzpeak, welcher aus drei einzelnen Peaks besteht, auf. Dies impliziert, dass nach der Wärmebehandlung parallel unterschiedlich dicke kristalline Lamellen vorlagen und somit auch im Bulk-SNE die Umordnungsprozesse noch nicht abgeschlossen waren. (iii) Im *in-situ* SAXS-Experiment war die Verbeitung von  $l_0$  in dem Zeitraum des *in-situ* AFM-Experiments ( $t = 350$  min) noch nicht abgeschlossen.

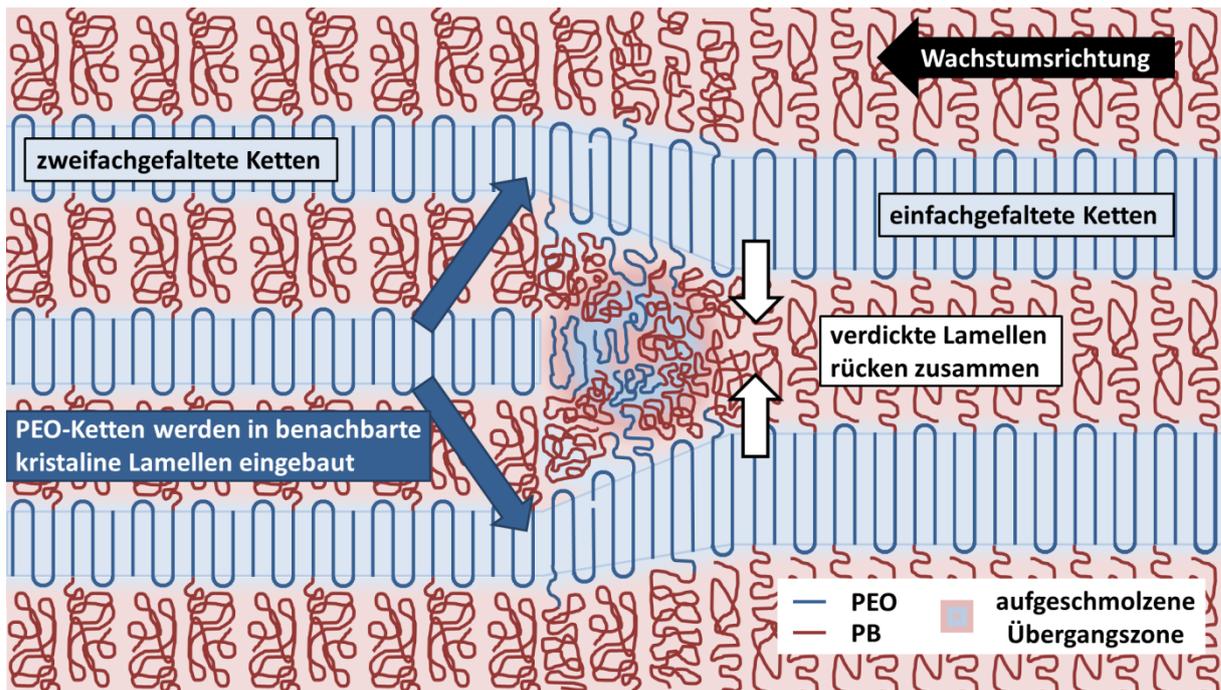


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Verdickungs- und Umordnungsprozesses kristalliner Lamellen des B96EO90.

Die Verdickung kristalliner Polymerlamellen wurde bereits mittels *in-situ* SAXS für n-Alkane,<sup>58</sup> niedrigmolekulares PEO,<sup>61,71</sup> hochfraktioniertes Polyethylen<sup>72</sup> und an Poly[(R)-hydroxybutyrat]-Einkristallen<sup>73</sup> nachgewiesen.

Bei *in-situ* AFM-Untersuchungen von n-Alkan-Einkristallen,<sup>74</sup> PE-Einkristallen<sup>75,76</sup> und an lamellaren Monolayern eines niedrigmolekularen PEO<sup>77,78</sup> wurde eine Verdickung parallel zum Substrat orientierter Kristalle beobachtet.

Alle *in-situ* AFM-Studien an kristallinen DBCP untersuchen ausschließlich die isothermale Kristallisation ausgehend von der Schmelze. So wurde mittels *in-situ* AFM die Kristallisation von PE in mikrophasenseparierten Domänen der Dünnschichten eines hydrierten Poly(1,4-butadien)-*block*-Poly(styrol-*random*-butadien) und eines Poly(1,4-butadien)-*block*-Poly-(3,4-isopren) nachgewiesen.<sup>79</sup> Die Verdickung von kristallinen Lamellen auf der Oberfläche von Dünnschichten kristalliner DBCP sowie die damit verbundenen Umordnungsprozesse wurden bisher noch nicht mittels *in-situ* AFM untersucht.

#### 4.2.5. Bildung von kristallinen Doppellamellen eines semikristallinen PB-*b*-PEO Diblockcopolymers

Im B96EO90 Bulk-SNE wurden bei  $T_s = 48\text{ °C}$  die kristallinen Spezies mit der höchsten Schmelztemperatur gefunden. Abbildung 17 zeigt die AFM-Phasenbilder eines B96EO90 KS-Dünnsfilms an einer ausgewählten Stelle vor und während der Wärmebehandlung bei  $T_s = 48\text{ °C}$  über einen Zeitraum von 128 min. Das erste AFM-Phasenbild zeigt wieder den Ausgangszustand bei Raumtemperatur. Zu erkennen ist die lamellare Morphologie des KS-Dünnsfilms, wie sie im vorhergehenden Kapitel diskutiert wurde (Abbildung 13). Die Breite der kristallinen PEO Lamellen wurde dabei zu  $l_{PEO} = 8,3 \pm 1,3\text{ nm}$  berechnet. Der B96EO90 KS-Dünnsfilm wurde anschließend auf  $T_s = 48\text{ °C}$  erwärmt und im Rahmen von *in-situ* AFM-Messungen untersucht.

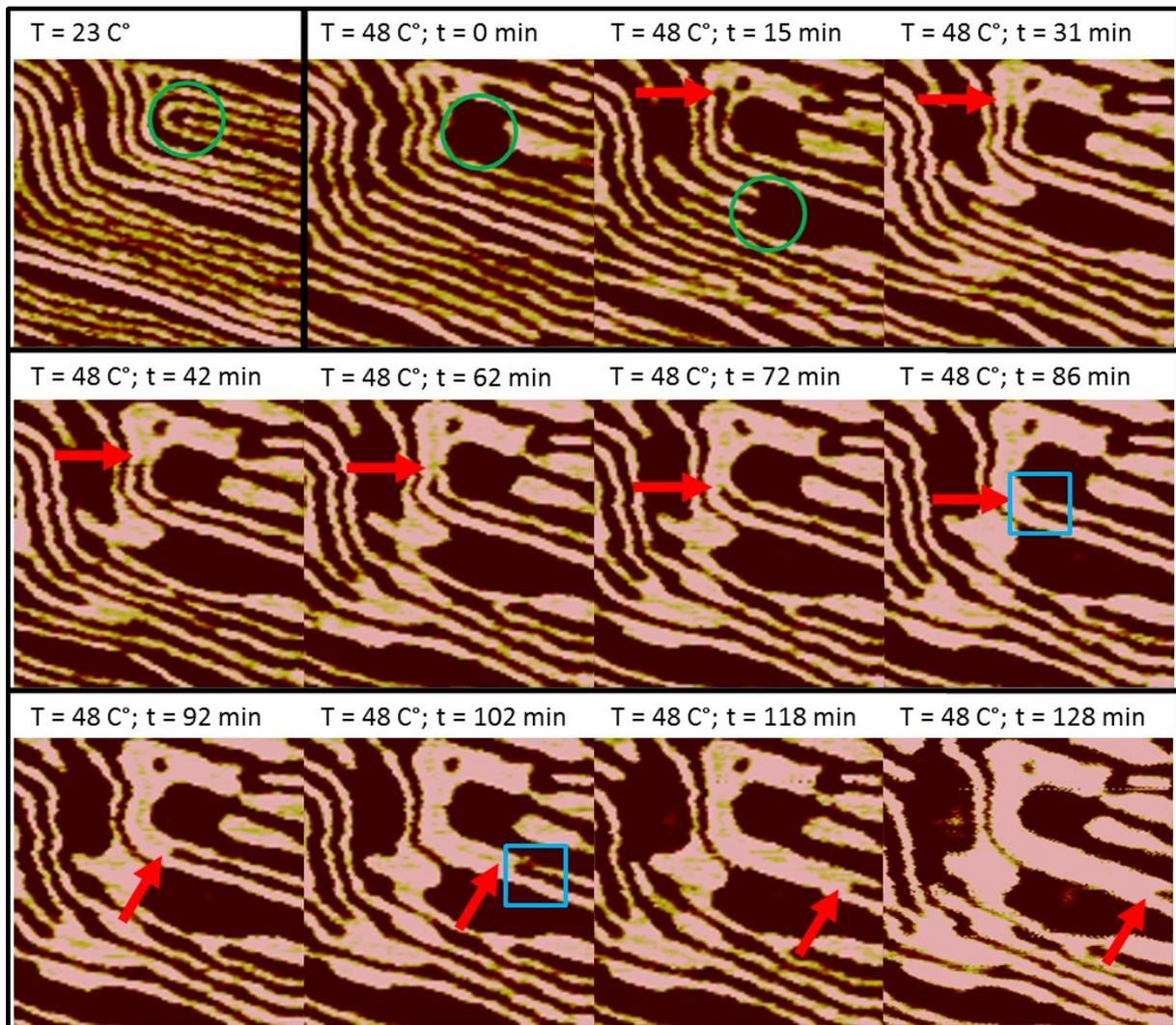


Abbildung 17: AFM-Phasenbilder [Bildgröße  $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$ , maximaler Phasenwert  $10^\circ$ ] an einer ausgewählten Stelle des B96EO90 KS-Dünnsfilms vor und während einer Wärmebehandlung bei  $48\text{ °C}$ . Interessante Bereiche wurden farblich markiert.

Beim Vergleich zwischen dem AFM-Phasenbild des Ausgangszustands bei RT (Abbildung 17, erstes Bild) und den ersten beiden AFM-Phasenbildern bei 48 °C (Abbildung 17,  $t = 0$  min und 15 min) fällt auf, dass es in den ersten Minuten der Wärmebehandlung lokal zum Schmelzen kristalliner Lamellen kommt (markiert durch den grünen Kreis).

Ab dem Zeitpunkt  $t = 31$  min beginnt aus zwei dünnen kristallinen Lamellen eine sehr dicke kristalline Lamelle zu wachsen (markiert durch einen roten Pfeil). Im AFM-Phasenbild zum Zeitpunkt  $t = 31$  min (Abbildung 17) ist erkennbar, dass sich die beiden kristallinen Lamellen im Vergleich zum Ausgangszustand bereits verdickt haben. Ihre Dicke wurde zum Zeitpunkt  $t = 31$  min zu  $l_{PEO,t31} = 16,5 \pm 3,0$  nm berechnet. Zum Zeitpunkt  $t = 128$  min (Abbildung 17) war aus diesen zwei kristallinen Lamellen schließlich über den ganzen Bildbereich eine sehr dicke Lamelle gewachsen. Während des Verdickungsprozesses wurde zu einigen Zeitpunkten (Abbildung 17,  $t = 86$  min und  $t = 102$  min) ein Aufschmelzen der oberen kristallinen Lamelle vor der Wachstumsfront (markiert durch ein blaues Rechteck) beobachtet. Die Breite dieser dicken kristallinen PEO-Lamelle wurde zu  $l_{PEO,t128} = 48,3 \pm 3,8$  nm berechnet.

Diese Beobachtung wird damit erklärt, dass sich aus zwei kristallinen Lamellen eine kristalline Doppellamelle bildete. Während des Wachstums der Doppellamelle weisen die betreffenden kristallinen Lamellen nicht mehr die Dicke des Ausgangszustandes auf, sondern sie haben sich in den ersten 30 min bereits verdickt. Im B96EO90 KS-Dünnsfilm betrug die Breite der beiden kristallinen Lamellen 8,3 nm, was im Rahmen des Fehlers der Länge einer zweifach gefalteten PEO-Ketten (8,5 nm) entspricht. Nach der ersten Verdickung wurde eine Breite von 16,5 nm berechnet, was der Länge der zweidrittel gefalteten PEO-Kette (16,7 nm) entspricht. Anschließend bildete sich aus den beiden kristallinen Lamellen die Doppellamelle die eine Breite von rund 48,3 nm aufwies, was im Rahmen der Abweichung der Länge von zwei ausgestreckten PEO-Ketten (50 nm) entspricht.

Dass es sich bei der beobachteten Struktur nicht um eine kristalline Doppellamelle handelt (zum Beispiel oberflächenparallele Kristallisation), wird aus zwei Gründen ausgeschlossen: (i) Die Struktur erwächst aus zwei einzelnen Lamellen, deren Ketten parallel zu Oberfläche orientiert sind. Die oberflächenparallele Orientierung der Ketten in diesen Lamellen wurde anhand des Verdickungsprozesses nachgewiesen. Für eine oberflächenparallele Kristallisation hätte es folglich zu einer Umorientierung der PEO-Ketten und damit der gesamten senkrecht stehenden lamellaren Mikrodomänenstruktur kommen müssen, was aus entropischen Gesichtspunkten unwahrscheinlich ist. (ii) Die mäanderförmige Struktur

der kristallinen Doppellamelle deutet darauf hin, dass die senkrecht stehende lamellare Mikrodomänenstruktur des B96EO90 KS-Dünnsfilms die Basis für deren Orientierung bildete und deshalb auch nicht überschrieben wurde.

Die kristalline Doppellamelle aus zwei ausgestreckten PEO-Ketten scheint somit einen noch energetisch günstigeren und damit thermisch stabileren Zustand darzustellen, als ein Kristall bestehend aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten PEO-Ketten. Das impliziert, dass die kristalline Doppellamelle, trotz der innen liegenden Kettenenden und der damit vorliegenden Grenzfläche, als ein Kristall und nicht als zwei einzelne kristalline Lamellen angesehen werden kann.

Die Bildung dieser kristallinen Doppellamelle aus zwei einzelnen kristallinen Lamellen setzt eine starke Umorientierung der B96EO90-Ketten auf molekularer Ebene voraus. Diese Überlegung resultiert daraus, dass die kristallinen Lamellen vorher aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten gefalteten PEO-Ketten bestehen und deshalb jeweils auf beiden Seiten von PB-Blöcken umgeben sind. Die Bildung der kristallinen Doppellamelle erfordert es, dass die zwischen beiden kristallinen Lamellen eingeschlossene PB-Phase verschwindet. Das bedeutet, dass die Hälfte aller B96EO90-Ketten der beteiligten Lamellen falsch orientiert ist. Da nachgewiesen wurde, dass sich die lamellare Struktur bis zur Substratoberfläche fortsetzt, wird davon ausgegangen, dass die entsprechenden Umordnungsprozesse, die zur Bildung der Doppellamelle führen, in lateraler Richtung, das heißt parallel zur Substratoberfläche, stattfinden müssen. Das setzt voraus, dass ein Teil der B96EO90-Ketten eine der beiden kristallinen Lamellen passiert.

Im Folgenden wird ein Modell (Abbildung 18) vorgeschlagen, das einen derartigen Prozess, der zu Bildung einer kristallinen Doppellamelle aus zwei einzelnen kristallinen Lamellen führt, erklären könnte.

Das Modell beinhaltet, dass eine der beiden kristallinen Lamellen vor der Wachstumsfront der Doppellamelle aufschmilzt. In der geschmolzenen Übergangszone sind diffusionskontrollierte Umordnungsprozesse möglich, die eine entsprechende Umorientierung der B96EO90-Ketten ermöglichen.

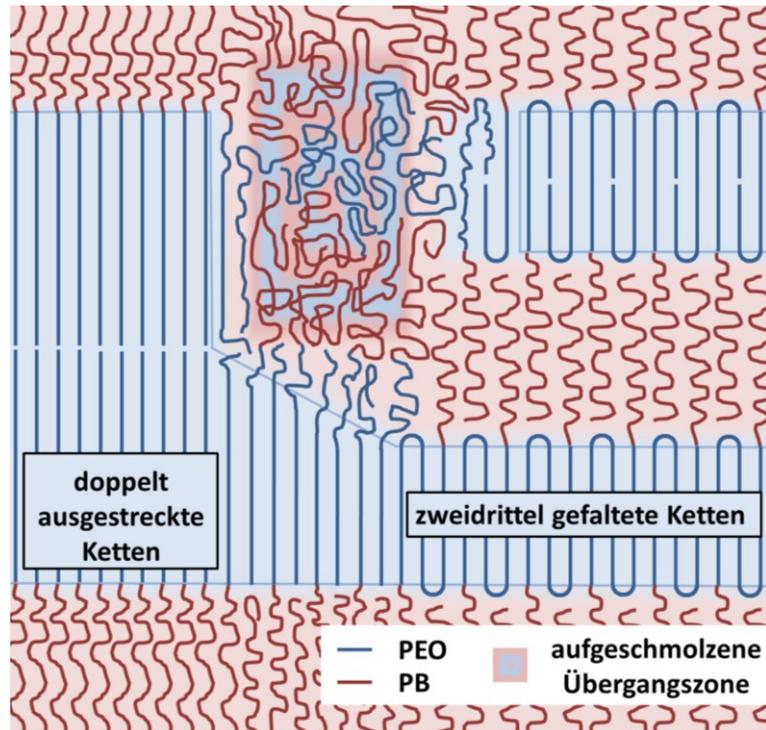


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Verdickungs- und Umordnungsprozesses kristalliner Lamellen des B96EO90 bei der Bildung einer kristallinen Doppellamelle.

Während des Wachstums der kristallinen Doppellamelle wird Energie in Form von Wärme frei, die lokal zum Aufschmelzen einer der beiden Lamellen führt. Dies wird in jedem Fall die thermodynamisch instabilere Lamelle sein. Eine derartige aufgeschmolzene Übergangszone deutet sich in einigen AFM-Phasenbildern von Abbildung 17 ( $t = 86$  min und  $t = 102$  min) an. Diese Zone scheint allerdings nur wenige Nanometer groß zu sein, weshalb sie aufgrund des größeren Spitzendurchmessers der AFM-Cantilever schlecht abzubilden und deshalb nicht auf allen AFM-Phasenbildern (Abbildung 17) beobachtet wurde. Eine derartige aufgeschmolzene Übergangszone würde allerdings theoretisch eine Umorientierung der B96EO90-Ketten ermöglichen, da sowohl die fehlorientierten B96EO90-Ketten der thermisch stabilen Lamelle als auch die der auf geschmolzenen Lamelle durch sie diffundieren könnten, was das Wachstum der kristallinen Doppellamelle sowie deren Wachstumsrichtung erklären würde.

Bereits bei der *in-situ* AFM-Messung bei  $T_s = 46$  °C wurde die Bildung einer dicken kristallinen Lamelle beobachtet, die mit  $l_{PEO,3} = 36,6 \pm 2,8$  nm eine Dicke aufwies, die kleiner als die von zwei ausgestreckten PEO-Ketten, aber größer war als die Länge einer ausgestreckten PEO-Kette. Auch diese Beobachtung wird dadurch erklärt, dass sich im Zuge der Wärmebehandlung eine kristalline Doppellamelle aus nicht nach dem

Reißverschlussprinzip angeordneten PEO-Ketten bildete. Dass deren Dicke allerdings im Vergleich zu *in-situ* AFM Messung bei  $T_s = 48$  °C nicht genau der zweifachen ausgestreckten Kettenlänge von 50 nm entspricht, wird sowohl mit dem niedrigeren  $T_s$  als auch mit der Polydispersität des B96EO90 erklärt. Aufgrund der niedrigeren  $T_s$  ist die Bildung von kristallinen Doppellamellen aus gestreckten Ketten für längere Blockspezies nicht möglich, allerdings möglicherweise für kürzere. In Folge der Wärmebehandlung könnte folglich Kettenlängensegregation stattfinden, die zur Bildung einer kristallinen Doppellamelle aus kürzeren PEO-Blöcken führt. Außerdem ist es theoretisch auch möglich, dass ein Teil dieser kristallinen Doppellamelle aus einfach gefalteten PEO-Ketten besteht. Beide Effekte könnten dazu führen, dass sich kristalline Doppellamellen bilden, die eine kleinere Dicke als 50 nm aufweisen.

Die Bildung kristalliner Doppellamellen bei Homopolymeren wurde erstmals von Cheng *et al.* für die Kristallisation von niedrig-molekularen PEO beschrieben.<sup>80</sup> Die kristallinen Doppellamellen werden dabei aus gefalteten PEO-Ketten gebildet, was damit begründet wurde, dass sich die Hydroxylendgruppen des PEO bevorzugt an der Kristalloberfläche anlagern und untereinander Wasserbrückenbindungen ausbilden.

Die Bildung kristalliner Doppellamellen in kristallinen DBCP wurde erstmals von Gallot *et al.* vermutet.<sup>81,82,83</sup> Diese Vermutung basierte auf einer theoretischen Auswertung lamellarer Periodizitäten verschiedener symmetrischer, semikristalliner DBCP, welche alle einen kristallinen PEO-Block enthielten. Die lamellare Periodizität der semikristallinen DBCP wurde dabei mittels Röntgenbeugung experimentell bestimmt. Anhand der Bruchflächen von Polystyrol-*block*-polyethylenoxid DBCP Bulkproben, deren Herstellung mittels Gefrierbruch erfolgte, wurde anschließend gezeigt, dass der Bruch in der Mitte der kristallinen PEO-Lamellen erfolgte.<sup>84</sup> Deshalb wurde auch für dieses Polymer vermutet, dass die kristalline PEO-Phase aus einer kristallinen Doppellamelle, welche aus gefalteten PEO-Ketten gebildet wurde, bestand. Zum direkten Nachweis dieser kristallinen Doppellamellen aus gefalteten PEO-Ketten verglichen Opitz *et al.* die kristalline Lamellenbildung eines PB-*b*-PEO DBCP mit Hydroxylendgruppen am PEO-Block mit der kristallinen Lamellenbildung desselben PB-*b*-PEO DBCP welches mit Methylendgruppen modifiziert wurde.<sup>70</sup> Sie beobachteten dabei keine Unterschiede und konnte das Modell der kristallinen Doppellamellen weder widerlegen noch bestätigen. Reiter *et al.* zeigten bei der Untersuchung von Dünnschichten eines semikristallinen

PB-*b*-PEO, dass die kristallinen Lamellen in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur aus einfach gefalteten, zweidrittel gefalteten oder ausgestreckten Ketten bestehen.<sup>25</sup> Bei der höchsten Kristallisationstemperatur wurde außerdem eine mäanderformige lamellare Struktur mit unregelmäßigen sehr großen Lamellenbreiten entdeckt. Die Bildung dieser Struktur wurde mit oberflächenparalleler Kristallisation erklärt. Trotzdem wurde dazu eine schematische Skizze präsentiert, die eine aus ausgestreckten Ketten bestehende kristalline Doppellamelle zeigt.<sup>25</sup> Die Bildung derartiger Doppellamellen wurde aber, aufgrund der immensen Streckung der dazugehörigen amorphen PB-Blöcke, als entropisch unwahrscheinlich angesehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *in-situ* AFM-Untersuchungen belegen die Existenz sowie die Bildung derartiger kristallinen Doppellamellen, erzeugt durch thermisch aktivierte Verdickung.

#### **4.2.6. Zusammenfassung - Dünnschichtnanostrukturen amphiphiler semikristalliner Diblockcopolymere**

Am Beispiel des B93EO57 wurde gezeigt, dass sich ein kombiniertes Bulk- und Dünnschicht-SNE zur Erzeugung von in ihrer Größe einstellbarer lamellarer Oberflächenstrukturen semikristalliner PB-*b*-PEO DBCP eignet. Die Grundlage dafür stellt die thermische aktivierte Verdickung der kristallinen Lamellen eines kristallinen Standards dar. Im kristallinen Standardzustand bestanden die kristallinen Lamellen an der Oberfläche der Dünnschichten aus einfach gefalteten Ketten, welche aus einer beschränkten Kristallisation in den zylindrischen Mikrodomänen des B93EO57 resultierten. Durch eine folgende Wärmebehandlung wurde der Faltungszustand der Ketten in den kristallinen Lamellen reduziert, wodurch deren Breite zunimmt. Bisher wurden den unterschiedlichen kristallinen Lamellenbreiten direkt unterschiedliche Faltungszustände der Ketten (mehrfach, einfach oder zweidrittel gefaltet beziehungsweise ausgestreckt) zugeordnet, was eine stufenweise Verdickung vermuten ließ. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete kontinuierliche Verschiebung der Schmelztemperaturen im Bulk-SNE sowie der Nachweis einer kristallinen Lamellenbreite, die einer Kettenkonformation zwischen der einer zweidrittel gefalteten und einer ausgestreckten Kette entspricht, implizieren, dass der Verdickungsprozess hingegen kontinuierlich stattfindet. Dies wurde durch die Polydispersität des kristallinen PEO-Blockes erklärt. Auf Basis einer theoretischen Analyse des Bulk- und Dünnschicht-SNE mit Hilfe der

Hoffmannschen Nukleationstheorie wurde ein mathematischer Zusammenhang zwischen kristalliner Lamellendicke und Wärmebehandlungstemperatur hergestellt. Dieser ermöglicht es, die Größe lamellarer Nanostrukturen in Abhängigkeit der Wärmebehandlungstemperatur vorherzusagen. Das SNE stellt somit eine Möglichkeit zur gezielten Untersuchung und Herstellung von Nanostrukturen semikristalliner DBCP dar.

Im Rahmen von *in-situ* Untersuchungen wurden die Umordnungsprozesse während der thermisch induzierten Verdickung kristalliner Lamellen erstmals an der Oberfläche von Dünnschichten eines semikristallinen PB-*b*-PEO DBCP (B96EO90) untersucht. Das B96EO90 besaß aufgrund der größeren PEO-Blocklänge eine lamellare Mikrodomänenstruktur. Die Breite der lamellaren Mikrodomänen war dabei kleiner als die einfach gefaltete Kettenlänge, weshalb es beim Erstellen des kristallinen Standards zur Bildung von kristallinen Lamellen aus zweifach gefalteten Ketten kam.

*In-situ* AFM-Messungen während der Wärmebehandlung zeigten eine kontinuierliche thermisch induzierte Verdickung der kristallinen Lamellen, mit der ein kontinuierliches Aufschmelzen einzelner Lamellen einhergeht. Letzteres wurde damit erklärt, dass sich während des Verdickungsprozesses Druckspannungen in den dazwischenliegenden PB-Phasen aufbauen. Durch das Aufschmelzen einzelner kristalliner Lamellen werden die Druckspannungen abgebaut, wobei die nun beweglichen PEO-Blöcke in die benachbarten kristallinen Lamellen eingebaut werden, welche sich dadurch verdicken. Dies bedeutet, dass die Umordnungsprozesse bei Verdickung kristalliner Lamellen stark zeitabhängig und sehr langsam sind.

Des Weiteren wurde bei den *in-situ* AFM-Untersuchungen eine neue Art kristalliner Doppellamellen beobachtet, die aus zwei einzelnen kristallinen Lamellen wachsen und deren Dicke der Länge von zwei ausgestreckten Ketten entspricht.

Zusammenfassend konnte somit demonstriert werden, dass die gezielte Kristallisation semikristalliner DBCP die Herstellung von lateral einstellbaren Nanostrukturen ermöglicht.

### **4.3. Dünnsfilmmnanostrukturen amphiphiler doppelkristalliner Diblockcopolymerer/Blockooligomere**

#### **4.3.1. Einführung - doppelkristalline PE-*b*-PEO Diblockcopolymerer/Blockooligomere**

Im vorherigen Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass sich mit amphiphilen semikristallinen PB-*b*-PEO DBCP durch gezielte Kristallisation einstellbare Dünnsfilmmnanostrukturen erzeugen lassen. In diesem Kapitel wird nun die kristallisationsinduzierte Dünnsfilmmmorphologiebildung ihrer doppelkristallinen Gegenstücke, eines PE-*b*-PEO DBCP und eines PE-*b*-PEO Blockooligomers, untersucht. Bei doppelkristallinen DBCP/Blockooligomeren können beide Blöcke kristallisieren, was potentiell ein noch breiteres Spektrum an kristallisationsinduzierten Nanostrukturen ermöglicht. Sämtliche aus der Literatur bekannten Studien an doppelkristallinen DBCP/Blockooligomeren beschränken sich auf die Untersuchung der kristallisationsinduzierten Nanostrukturen im Bulk.<sup>28,29,30</sup> Ein Ziel dieser Arbeit war es deshalb, erstmals die Bildung von Nanostrukturen doppelkristalliner DBCP/Blockooligomere an Dünnsfilmoberflächen zu untersuchen, welche besonders für biomedizinische Anwendungen potentiell interessant sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein doppelkristallines E178EO57 (hydrierte Variante des B93EO57) und ein doppelkristallines E15EO47 Blockooligomer untersucht. Für PE-*b*-PEO DBCP/Blockooligomere ist  $T_{ODT} > T_{c,PE} > T_{c,PEO}$ . Das bedeutet, dass die Schmelze beim Abkühlen zuerst phasensepariert und bevor der erste Block, das PE, kristallisiert.<sup>28,29,30</sup> Deshalb handelt es sich um eine beschränkte Kristallisation. Die anschließende Mikrodomänenbildung wird sowohl durch die Kristallisation des PE-Blockes als auch durch das nachfolgend kristallisierende PEO beeinflusst. Zusätzlich kann die Kristallisation des PE-Blockes die des PEO-Blockes beeinflussen.

Da alle bisher kommerziell erhältlichen PE-*b*-PEO DBCP, wie auch das E178EO57, durch Hydrierung von PB-*b*-PEO DBCP hergestellt werden, enthalten diese einen geringen Anteil an Ethylenverzweigungen. Im ersten Teil dieses Kapitels wird deshalb der Einfluss von Ethylenverzweigungen auf das Kristallisationsverhalten eines solchen doppelkristallinen PE-*b*-PEO DBCP sowie auf die daraus resultierenden Dünnsfilmmnanostrukturen untersucht. Dabei wird die Hypothese getestet, dass ein geringer Anteil an Ethylenverzweigungen die Kristallisation des PE-Blockes derart beeinflusst, dass sich keine hochgeordnete lamellare Morphologie an der Oberfläche der Dünnsfilme ausbildet. Dazu wurde zuerst das

Kristallisations- und Schmelzverhalten des E178EO57 im Bulk mittels DSC charakterisiert. Anschließend wurden E178EO57 Dünnsfilme hergestellt und nach einer Wärmebehandlung mittels AFM hinsichtlich der Ausprägung der kristallinen Lamellen an der Oberfläche untersucht.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird Dünnsfilmmorphologiebildung eines doppelkristallinen PE-*b*-PEO Blockcooligomers (E15EO47) untersucht. Von ähnlichen PE-*b*-PEO Blockcooligomeren ist aus der Literatur bekannt, dass sie im Bulk hochgeordnete lamellare Nanostrukturen ausbilden.<sup>28,29,30</sup> Wenn beide Blöcke im kristallinen Zustand vorliegen, sind diese lamellaren Nanostrukturen aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten Blockcooligomerketten aufgebaut.<sup>28,29,30</sup> Ein Grund dafür ist, dass die PE-*b*-PEO Blockcooligomere im Vergleich zu den PE-*b*-PEO DBCP einen geringeren Anteil an Ethylenverzweigungen pro PE-Block enthalten. Deshalb wird die Hypothese getestet, dass sich die aus ausgestreckten Ketten bestehende lamellare Bulkmorphologie eines PE-*b*-PEO Blockcooligomers auch auf der Oberfläche seiner Dünnsfilme induziert werden kann. Dazu wurde zuerst Kristallisations- und Schmelzverhalten des E15EO47 im Bulk mittels DSC untersucht. Anschließend wurden mittels *Drop Casting* Blockcooligomerdünnsfilme erzeugt und deren Struktur und Morphologie vor und nach einer Wärmebehandlung mit dem LM, AFM und GIXRD untersucht.

#### **4.3.2. Einfluss von Ethylenverzweigungen auf die Dünnsfilmmorphologie eines doppelkristallinen PE-*b*-PEO Diblockcopolymer**

##### ***Vorüberlegung***

Das E178EO57 wurde durch Hydrierung des B93EO57 hergestellt. Da der PB-Block des B93EO57 zu 89 % aus 1,4-Verknüpfungen besteht, entsteht durch die Hydrierung ein PE-Block. Die 12 % 1,2-Verknüpfungen bilden nach der Hydrierung Ethylenverzweigungen, welche statistisch entlang des Rückgrates des PE-Blockes verteilt sind.

Basierend auf der theoretischen Berechnung der Zusammensetzung bildet das E178EO57 im mikrophasenseparierten Zustand für  $T_{ODT} > T > T_{c,PE} > T_{c,PEO}$  eine zylindrische Morphologie aus.<sup>28,29,30</sup> Kommt es durch Temperaturniedrigung zur Kristallisation, so kann die zylindrische Domänenstruktur der Mikrophasenseparation durch die lamellenbildende Kristallisation überschrieben werden, was im Bulk bereits für PE-*b*-PEO Blockcooligomere

nachgewiesen wurde.<sup>29,30</sup> Die kristallinen Lamellen werden dabei, aufgrund der kurzen Blocklängen, aus ganzzahlig gefalteten oder ausgestreckten Ketten gebildet.<sup>28,29,30</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb untersucht, ob sich derartige Nanostrukturen auf der Oberfläche von Dünnschichten des E178EO57 erzeugen lassen und welchen Einfluss die im Block enthaltenen Ethylenverzweigungen auf die Morphologiebildung haben. Um Aussagen über den Aufbau und die Bildung kristalliner PE-Lamellen auf Dünnschichtoberflächen treffen zu können, wurde unter Kenntnis des Polymerisationsgrades des PE-Blockes ( $N_{PE}$ ) die Länge der ausgestreckte PE-Kette des E178EO53 über die folgende Gleichung berechnet:

$$D_{\text{ext,PE}} = N_{PE} \times c_{PE} \quad \text{(Formel 12)}$$

Dabei ist  $c_{PE}$  die Länge der  $c$ -Achse der orthorombischen PE-Einheitszelle (0,2546 nm). Für den PE-Block des E178EO57 ergibt sich eine ausgestreckte Kettenlänge von 45,3 nm. Eine kristalline PE-Lamelle bestehend aus einfach, zweifach oder dreifach gefalteten PE-Ketten würde demnach eine Dicke von 22,7 nm, 15,1 nm beziehungsweise 11,3 nm aufweisen.

Da auch der PEO-Block des E178EO53 kristallisieren kann, wurde mit Hilfe von Formel 6 die ausgestreckte Kettenlänge der PEO-Kette zu 15,9 nm berechnet.

### ***Kalorimetrische Eigenschaften des E178EO57 im Bulk***

Das E178EO57 wurde mittels DSC thermisch charakterisiert. In Abbildung 19 ist der DSC-Aufheiz- und DSC-Abkühlscan des E178EO57 dargestellt.

Beim Abkühlen aus der Schmelze erscheint in der Abkühlkurve zuerst im Bereich von 67 °C bis ca. 20 °C ein breiter Peak, der der Kristallisation des PEs zugeordnet wird. Die Peaktemperatur ( $T_{c,PE}$ ) beträgt 63,1 °C. Direkt an diesen Peak angeschlossen erscheint im Bereich von 20 °C bis ca. 8 °C ein zweiter exothermer Peak, welcher folglich aus der Kristallisation des PEO-Blockes resultiert. Dessen Peaktemperatur ( $T_{c,PEO}$ ) wurde zu 14,3 °C bestimmt.

In der Aufheizkurve erscheint zuerst ein endothermer Peak im Bereich von 30 °C bis ca. 54 °C, der dem Schmelzen des PEO zugeordnet wird und dessen Peaktemperatur ( $T_{m,PEO}$ ) 48,9 °C beträgt. Direkt hinter dem PEO-Schmelzpeak erscheint ein zweiter breiter endothermer Peak der sich über einen Bereich von 54 °C bis 86 °C erstreckt und dem Schmelzen des PE zugeordnet wird. Die Peaktemperatur ( $T_{m,PE}$ ) wurde zu 79,3 °C ermittelt.

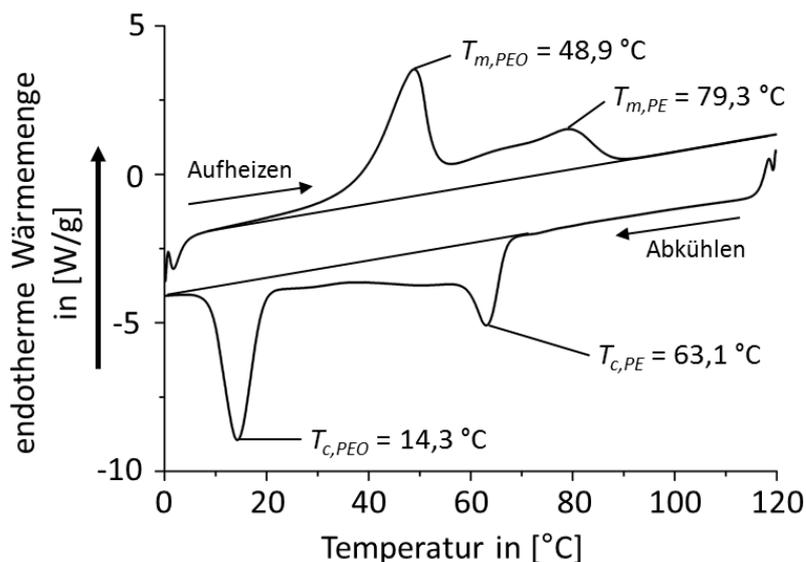


Abbildung 19: DSC-Abkühl- und DSC-Aufheizscan des E178EO53 DBCP.

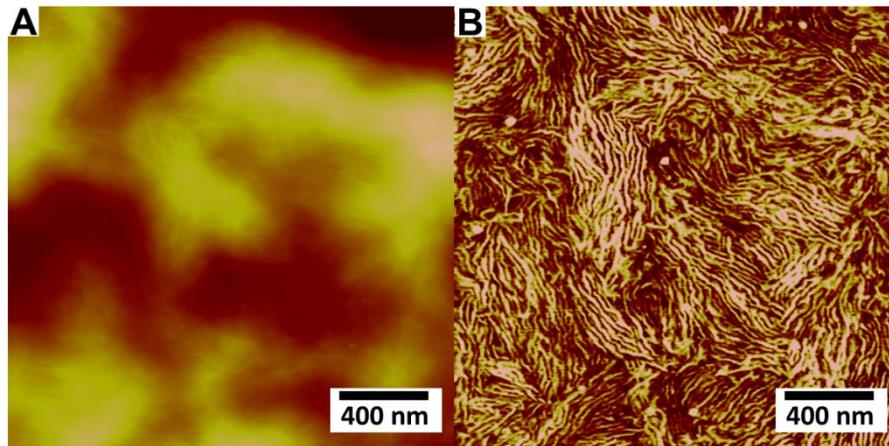
Im Vergleich zum nichthydrierten B93EO57 ist erkennbar, dass sowohl  $T_{c,PEO}$  als auch  $T_{m,PEO}$  zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Dies wird damit erklärt, dass die vorher ablaufende PE-Kristallisation die PEO-Kristallisation beschränkt. Interessant ist außerdem, dass der PEO-Kristallisations- und Schmelzpeak eine größere Fläche aufweist als der PE-Kristallisations- und Schmelzpeak, trotz dass der Volumenanteil des PEO mit 0,28 deutlich geringer ist als der des PE mit 0,72. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das PE einen geringen Kristallisationsgrad aufweist. Dies kann zum einen durch die Ethylenverzweigungen als auch durch die nicht vollständige Hydrierung ausgelöst worden sein. Die Breite des PE-Schmelzpeaks deutet zusätzlich darauf hin, dass die kristallinen PE-Lamellen eine breite Dickenverteilung aufweisen.

Aus der Literatur ist hinlänglich bekannt, dass bei hydrierten PB-Homopolymeren<sup>85,86</sup> und hydrierten DBCP mit PB-Block<sup>13</sup> sowohl Kristallisationsgrad, als auch  $T_c$  und  $T_m$  mit einem steigenden Anteil an Ethylenverzweigungen sinken.

### ***Einfluss von Ethylenverzweigungen auf die Dünnschichtstruktur des E178EO57***

Bei der thermischen Charakterisierung wurde festgestellt, dass die Ethylenverzweigungen zu einem sehr breiten PE-Schmelzpeak mit einem relativ niedrigen  $T_m$  führen. Dies deutet darauf hin, dass sich relativ dünne PE-Lamellen mit einer großen Dickenverteilung ausbilden. Um den Einfluss der Ethylenverzweigungen auf die Morphologiebildung des E178EO57 zu visualisieren, wurde anschließend die Oberflächenstruktur von E178EO57 Dünnschichten mit

Hilfe des AFM untersucht. In Abbildung 20 ist das AFM-Höhenbild (A) und das AFM-Phasenbild (B) eines E178EO57 Dünnsfilms nach dem kompletten Aufschmelzen und einem folgenden schnellen Abkühlen auf 6 °C dargestellt.



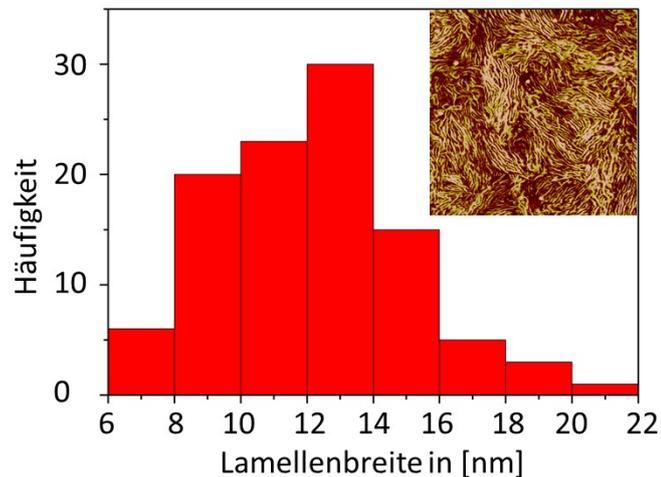
**Abbildung 20:** (A) AFM-Höhen- und (B) AFM-Phasenbild [Bildgröße  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ; maximaler Höhenwert 100 nm; maximaler Phasenwert  $10^\circ$ ] eines wärmebehandelten E178EO53 Dünnsfilms.

Anhand des AFM-Höhenbildes (Abbildung 20 A) ist erkennbar, dass der Dünnsfilm nach der Wärmebehandlung keine sehr homogene Filmdicke (der maximale Höhenwert beträgt 100 nm) aufweist.

Abbildung 20 B zeigt das dazugehörige AFM-Phasenbild. Der Phasenkontrast basiert auch in diesem Fall auf Steifigkeitsunterschiede zwischen harten kristallinen und weichen amorphen Domänen, die hell beziehungsweise dunkel erscheinen.<sup>55</sup> Ob es sich bei den hellen kristallinen Bereichen um kristallines PE oder PEO handelt, kann anhand des Phasenkontrastes nicht unterschieden werden. Im Vergleich zum nichthydrierten B93EO57 (Abbildung 7 A), weisen die kristallinen Lamellen sehr viele Verzweigungen und damit verbunden eine sehr geringe Fernordnung auf. Darüber hinaus fällt bei genauerer Betrachtung des AFM-Phasenbildes auf, dass die Dicke der kristallinen Lamellen stark variiert. Anhand von Linienprofilen wurde mit Hilfe der Halben-Höhen-Methode<sup>56</sup> die Dicke von über 100 kristallinen Lamellen bestimmt und in Abbildung 21 als Häufigkeit aufgetragen. Anhand des Graphen lässt sich erkennen, dass die Lamellendicke im Bereich von 6 nm bis 22 nm schwankt. Das Maximum der Häufigkeitsverteilung liegt im Bereich von 12 nm bis 14 nm.

Die Entstehung dieser lamellaren E178EO57 Dünnsfilmoberflächennanostruktur mit der geringen Fernordnung wird dadurch erklärt, dass während des Abkühlens aus der

mikrophasenseparierten Schmelze die lamellenbildende Kristallisation des PE-Blockes durch die Ethylenverzweigungen und die unvollständige Hydrierung behindert wird. Beide Störeinflüsse verhindern die Bildung von kristallinen PE-Lamellen aus ganzzahlig gefalteten oder ausgestreckten Ketten, wie sie von n-Alkanen (niedrigmolekulares lineares PE) mit ähnlichem Molekulargewicht bekannt sind.<sup>60</sup>



**Abbildung 21:** Häufigkeitsverteilung der kristallinen Lamellenbreiten eines wärmebehandelten E178EO53 Dünnsfilms bestimmt anhand des AFM-Phasenbildes in Abbildung 20.

Die Ethylenverzweigungen resultieren aus der Synthese des PE-*b*-PEO, welches durch Hydrierung des B93EO53 hergestellt wurde. Während der Synthese des PB-Blockes kommt es in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels und Katalysators zu unterschiedlichen Anteilen an 1,2- und 1,4-Verknüpfungen des Butadienmeres im PB-Block. Während sich durch die Hydrierung der 1,4-verknüpften Butadienmere eine doppelte Anzahl an Ethylenmeren bildet, entstehen durch Hydrierung der 1,2-verknüpften Butadienmere 1,2-Butylenmere, welche Ethylenverzweigung darstellen. Parallel zu den Ethylenverzweigungen stört auch die nicht vollständige Hydrierung des PB-Blockes (96 %) die PE-Kristallisation. Nichthydrierte Doppelbindungen beschränken genau wie Ethylenverzweigungen die PE-Sequenzlänge. Anhand des Hydrierungsgrades wurde berechnet, dass im statistischen Mittel vier nichthydrierte Butadienmere pro PE-Block existieren.

Anhand der Dickenverteilung ist zu erkennen, dass beide Einflussfaktoren, die Ethylenverzweigungen und die unvollständige Hydrierung, die Bildungen von kristallinen Lamellen aus ganzzahlig gefalteten oder ausgestreckten Ketten verhindern. Durch die Ethylenverzweigungen und die unvollständige Hydrierung kommt es zur Sequenzierung der

PE-Blöcke. Nach der Hydrierung wurde der Anteil an Ethylenverzweigungen des E178EO57 zu 6,1 % berechnet, was ca. 11-Ethylenverzweigungen pro PE-Block ( $N_{PE} = 178$ ) entspricht. Wären die Ethylenverzweigungen entlang des Blockes gleichverteilt, so würde sich eine PE-Sequenzlänge von ca. 4,1 nm ergeben, die der kristallinen Lamellenbildung zur Verfügung steht. Dementsprechend würde dieser Wert gleichzeitig die größtmögliche PE-Lamellendicke repräsentieren. Bezieht man die unvollständige Hydrierung ein, so wäre die freie Sequenzlänge und die daraus resultierende Lamellendicke noch kleiner. Allerdings sind sowohl die Ethylenverzweigungen als auch die nichthydrierten Butadienmere statistischen entlang des PE-Blockes verteilt, weshalb der kristallinen Lamellenbildung unterschiedliche lange PE-Sequenzen zu Verfügung stehen. Je kleiner die PE-Sequenzen sind, aus denen sich die kristallinen Lamellen bilden, desto geringer sind ihre Dicke und ihr Schmelzpunkt. Von Hosoda *et al.* wurde berichtet, dass ungefähr 10 % der Ethylenverzweigungen in die Kristallite eingebaut werden.<sup>87</sup> Das bedeutet, dass auch Lamellen mit einer größeren Dicke als der PE-Sequenzlänge entstehen können. Auch der breite PE-Schmelzpeak, welcher sich im DSC-Aufheizscan über einen Bereich von 54 °C bis 86 °C erstreckt, weist darauf hin, dass sich auch im Bulk des E178EO57 eine breite PE-Lamellenverteilung ausbildet.

Zur Bildung kristalliner Lamellen tragen ausschließlich Sequenzen bei, die eine bestimmte Länge aufweisen, der Rest verbleibt im amorphen Zustand. Dadurch bildet sich eine aus kristallinen Lamellen mit einer unregelmäßigen Form und geringer Fernordnung bestehende semikristalline PE-Matrixphase aus, die die PEO-Minoritätsphase umgibt (Abbildung 22). Anhand des Phasenkontrastes konnte die PEO-Phase nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Für die schematische Darstellung in Abbildung 22 wurde deshalb angenommen, dass die PEO-Phase noch im amorphen Zustand vorliegt und folglich durch die dunklen lochartigen Bereiche repräsentiert wird.

Die durch Verzweigungen gestörte Kristallisation von Polymeren, ist in der Literatur sowohl an Homopolymeren<sup>85,86,87,88</sup> als auch an DBCP<sup>13</sup> detailliert untersucht worden. Dabei ist von Kristallisationsexperimenten an linearen PE-Homopolymeren bekannt, dass sich eine Lamellendickenverteilung im Bereich von 15 nm bis 30 nm ausbildet, während identisch ein kristallisiertes, hydriertes PB-Homopolymer mit einem Anteil von 5,3 % an Ethylenverzweigungen eine Lamellendickenverteilung im Bereich zwischen 5 nm und 15 nm aufwies.<sup>88</sup>

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass sich nicht alle niedrigmolekularen kristallinen DBCP zur Herstellung von hochgeordneten lamellaren Oberflächennanostrukturen eignen. Weist der zuerst kristallisierende Block Verzweigungen auf, so können sich keine kristallinen Lamellen aus ganzzahlig gefalteten oder ausgestreckten Ketten ausbilden. Hingegen formt ein derartiger Block eine semikristalline Phase, bestehend aus kristallinen Lamellen, die durch amorphe Bereiche voneinander separiert sind. Die kristallinen Lamellen weisen dabei aufgrund der Verzweigungen eine geringe Orientierung und Fernordnung auf.

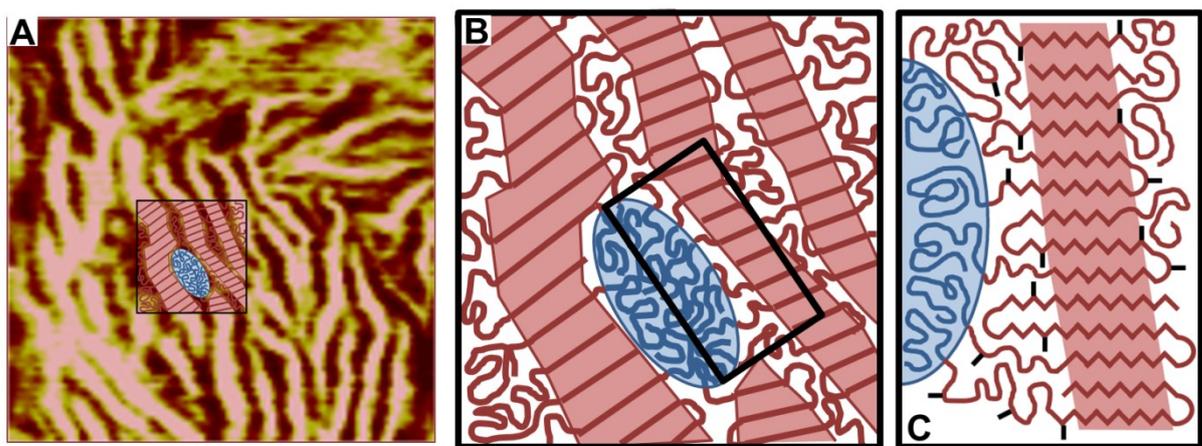


Abbildung 22: AFM-Phasenbild (A) [Bildgröße 400 nm × 400 μm, maximaler Phasenwert 10°] eines wärmebehandelten E178EO53 Dünnsfilms (vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 20), schematische Darstellung der lamellaren Mikrodomänenstruktur des E178EO57 Dünnsfilms mit reduzierter Kristallinität (B) sowie des Einflusses von Ethylenverzweigungen auf die Bildung kristalliner Lamellen des PE auf molekularer Ebene (C).

Alle momentan kommerziell erhältlichen amphiphilen doppelkristallinen PE-*b*-PEO DBCP werden durch Hydrierung von PB-*b*-PEO DBCP hergestellt und enthalten somit immer Ethylenverzweigungen. Deshalb eignen sich derartige PE-*b*-PEO DBCP nur beschränkt zur Herstellung von definierten Nanostrukturen, was folglich deren Anwendungspotential momentan limitiert. Deshalb werden unter anderem neue Synthesewege erforscht, um lineare amphiphile doppelkristalline PE-*b*-PEO DBCP herzustellen.<sup>89,90</sup> Bei derartigen DBCP ließe sich theoretisch die lamellare Periode durch gezielte Kristallisation beider Blöcke einstellen. Deshalb würden lineare doppelkristalline PE-*b*-PEO DBCP das Spektrum der durch gezielte Kristallisation einstellbaren Oberflächennanostrukturen vergrößern. Allerdings existieren aufgrund des Mangels an geeigneten doppelkristallinen PE-*b*-PEO DBCP bisher keine Studien, die dies untersucht haben.

### 4.3.3. Erzeugung der lamellaren Bulkmorphologie eines doppelkristallinen PE-*b*-PEO Blockcooligomers auf Dünnsfilmoberflächen

#### *Vorüberlegung*

Im ersten Teil des Kapitels 4.3 wurde anhand von Dünnsfilmen des E178EO96 gezeigt, dass ein geringer Anteil an Ethylenverzweigungen einen entscheidenden Einfluss auf Form, Größe und Orientierung von kristallinen PE-Lamellen und damit auf die Ausbildung der Dünnsfilmanostrukturen des PE-*b*-PEO hat. Das liegt daran, dass die PE-Ketten nicht komplett in kristalline Lamellen eingebaut werden, sondern eine semikristalline Phase ausbilden. Die kristallinen Lamellen werden dabei nur aus Sequenzen der PE-Ketten gebildet, während sich die anderen Teile der Kette zu amorphen Bereiche zusammenlagern. Die daraus resultierende lamellare Morphologie wies deshalb eine sehr geringe Fernordnung auf.

Im zweiten Teil Kapitels 4.3 wurde deshalb die Bildung von Dünnsfilmanostrukturen eines kommerziell verfügbaren niedrigmolekularen PE-*b*-PEO Blockcooligomers (E15EO47) untersucht. Im Gegensatz zum E178EO57 enthält statistisch nur jede dritte E15EO47-Kette eine Ethylenverzweigung. Deshalb ist die Bildung von kristallinen Lamellen, welche aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten Ketten bestehen, möglich, was für ähnliche PE-*b*-PEO Blockcooligomere im Bulk beobachtet wurde.<sup>28,29,30</sup> Am Beispiel des E15EO47 wird nun gezeigt, dass sich diese Morphologie auch auf der Oberfläche von Dünnsfilmen erzeugen lässt.

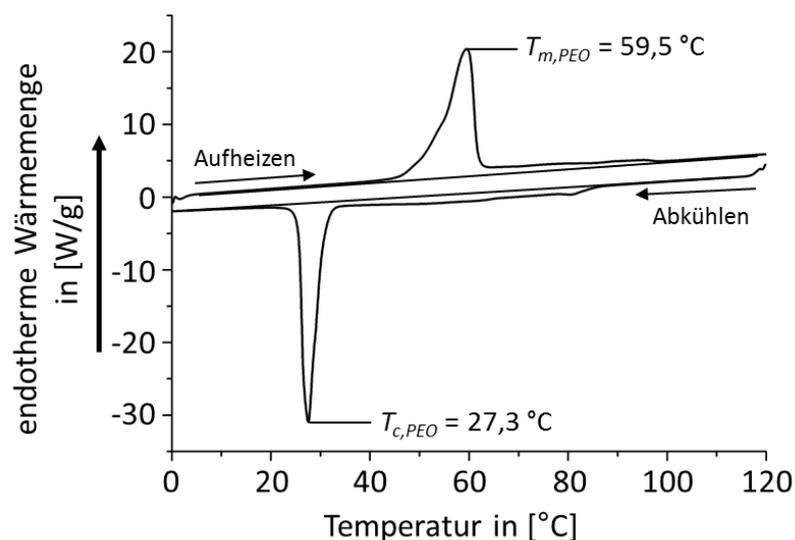
Anhand des Polymerisationsgrades wurde für das E15EO47 ein PEO-Volumenanteil von 0,87 für den komplett amorphen Zustand berechnet. Auf Basis des PEO-Volumenanteils wird für die mikrophasenseparierte Schmelze bei  $T_{ODT} > T > T_{c,PE} > T_{c,PEO}$  eine zylindrische Domänenstruktur erwartet. Kommt es durch Temperaturerniedrigung zur Kristallisation, so kann die zylindrische Domänenstruktur der Mikrophasenseparation durch die lamellenbildende Kristallisation überschrieben werden, was im Bulk für ähnliches PE-*b*-PEO Blockcooligomer bereits nachgewiesen wurde.<sup>29,30</sup> Die kristallinen Lamellen werden dabei aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten PE-*b*-PEO Ketten gebildet.<sup>28,29,30</sup> Deshalb wurde unter Kenntnis des Polymerisationsgrades des PE-Blockes ( $N_{PE}$ ) und des PEO-Blockes ( $N_{PEO}$ ) die Länge der ausgestreckte E15EO47 Blockcooligomerkette  $D_{ext,PB-b-PEO}$  über die folgende Gleichung berechnet:<sup>28</sup>

$$D_{ext,PE-b-PEO} = N_{PE} \times c_{PE} \times \cos \vartheta_{PE} + N_{PEO} \times \frac{c_{PEO}}{7} \quad \text{(Formel 13)}$$

Dabei sind  $c_{PE}$  und  $c_{PEO}$  die Länge der  $c$ -Achse der orthorombischen PE-Einheitszelle (0,2546 nm) beziehungsweise der monoklinen PEO-Einheitszelle ( $7_2$  Helix, 1,948 nm). Außerdem ist  $\vartheta_{PE}$  der mittlere Neigungswinkel der PE-Ketten in Bezug zur Lamellenachse, der bei doppelkristallinen PE- $b$ -PEO Blockcooligomeren beobachtet wurde.<sup>28</sup> Für das E15EO47 Blockcooligomer ergibt sich damit eine ausgestreckte Kettenlänge von 16,6 nm.

### **Kalorimetrische Eigenschaften des E15EO47 im Bulk**

Zur Bestimmung der Kristallisations- und Schmelztemperaturen der beiden kristallinen Blöcke des E15EO47 Blockcooligomers wurden mittels DSC-Kristallisations- und DSC-Schmelzexperimente im Bulk durchgeführt.



**Abbildung 23: DSC-Abkühl- und DSC-Aufheizscan des E15EO47 Blockcooligomers.**

Abbildung 23 zeigt einen DSC-Abkühl- und Aufheizscan einer E15EO47 Blockcooligomer Bulk-Probe. Beim Abkühlen aus der Schmelze erscheint in der Abkühlkurve zuerst eine exotherme Stufe im Bereich von 80 – 90 °C. Anhand der eingezeichneten Basislinie könnte diese Stufe auch als Beginn eines breiten Kristallisationspeaks angesehen werden, der dem PE zugeordnet wird. Nach weiterem Abkühlen erscheint ein exothermer Peak mit einer Peaktemperatur von  $27,6 \pm 0,1$  °C, welcher aus der Kristallisation des PEO-Blockes resultiert. In der Aufheizkurve erscheint zuerst ein endothermer Peak mit einer Peak-Temperatur von  $59,6 \pm 0,1$  °C, der dem Schmelzen des kristallinen PEOs zugeordnet wird. Im

Temperaturbereich von 90 – 100 °C erscheint anschließend eine endotherme Stufe. Anhand der Basislinie ist zu erkennen, dass der Bereich zwischen dem PEO-Schmelzpeak und dieser endothermen Stufe auch als Breiter PE-Schmelzpeak angesehen werden kann.

Die für das PE und PEO beobachtete Kristallisations- und Schmelzbereiche stimmen mit denen überein, die bei einem ähnliches PE-*b*-PEO Blockcooligomer, dem E17EO40,<sup>29,30</sup> bei kombinierten DSC und *in-situ* SAXS/WAXD-Messungen beobachtet wurden.

### ***Mikrodomänenstruktur auf terrassenartigen E15EO47 Dünnsfilmen nach dem Drop Casting***

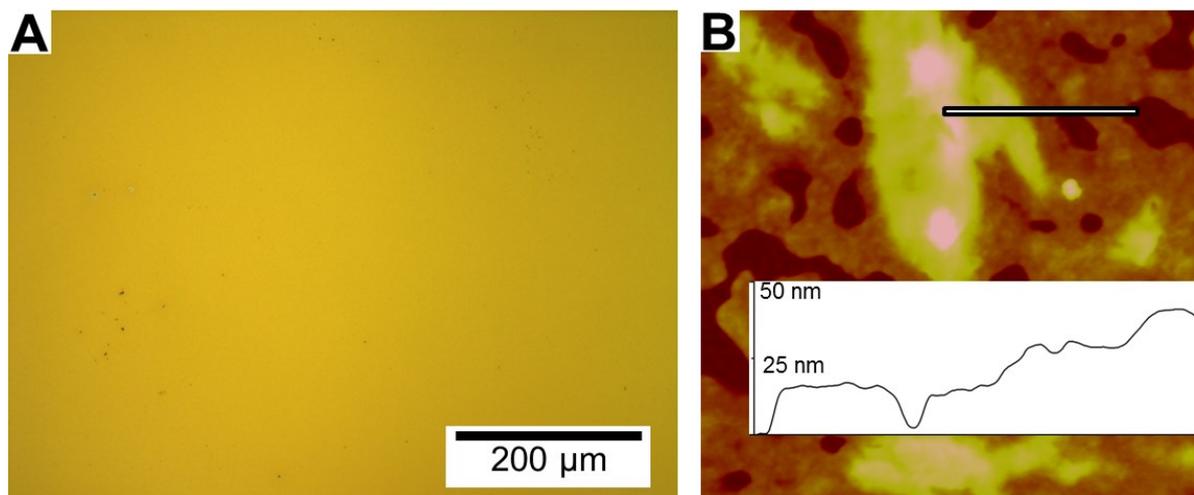
Zur Untersuchung der Dünnsfilmbildung des E15EO47 Blockcooligomers wurden mittels *Drop Casting* Dünnsfilme auf M3M-modifizierten Goldsubstraten hergestellt. Die Charakterisierung der E15EO47 erfolgte mittels LM, AFM und GIXRD.

Durch das *Drop Casting* entstanden makroskopisch homogene Dünnsfilme, was beispielhaft anhand des LM-Bildes (Abbildung 24 A) gezeigt ist. Diese Homogenität wurde allerdings auf molekularer Ebene anhand von AFM-Untersuchungen widerlegt. Abbildung 24 B zeigt ein AFM-Höhenbild eines E15EO47 Dünnsfilms nach dem *Drop Casting*. Dabei ist deutlich eine terrassenartige Topographie des Films zu erkennen.

## **E15EO47 Dünnsfilm nach Drop-Casting**

LM-Bild

AFM-Höhenbild



**Abbildung 24:** In (A) ist anhand des LM-Bild eines E15EO47 Dünnsfilms auf einer M3M-modifizierten Goldoberfläche (neutral) die makroskopische Homogenität der mittels *Drop Casting* hergestellten Dünnsfilme gezeigt. Das AFM-Höhenbild (B) [Bildgröße 2 µm × 2 µm, maximaler Höhenwert 50 nm] sowie das dazugehörige Linienprofil zeigen die mikroskopisch inhomogene terrassenförmige Struktur dieser E15EO47 Dünnsfilme.

Die dunklen, lochartigen Bereiche repräsentieren die Substratoberfläche. Die helleren Bereiche stellen den terrassenartigen E15EO47 Dünnsfilm dar. Die Filmdicke bei der ersten, zweiten und dritten Terrasse betragen  $15,4 \pm 1,3$  nm,  $28,6 \pm 2,6$  nm und  $40,8 \pm 4,2$  nm, was anhand des Linienprofils in Abbildung 24 B veranschaulicht wird. Eine Filmdicke von 16 nm entspricht dabei genau einer Monolage des E15EO47.

### E15EO47 Dünnsfilm nach Drop-Casting

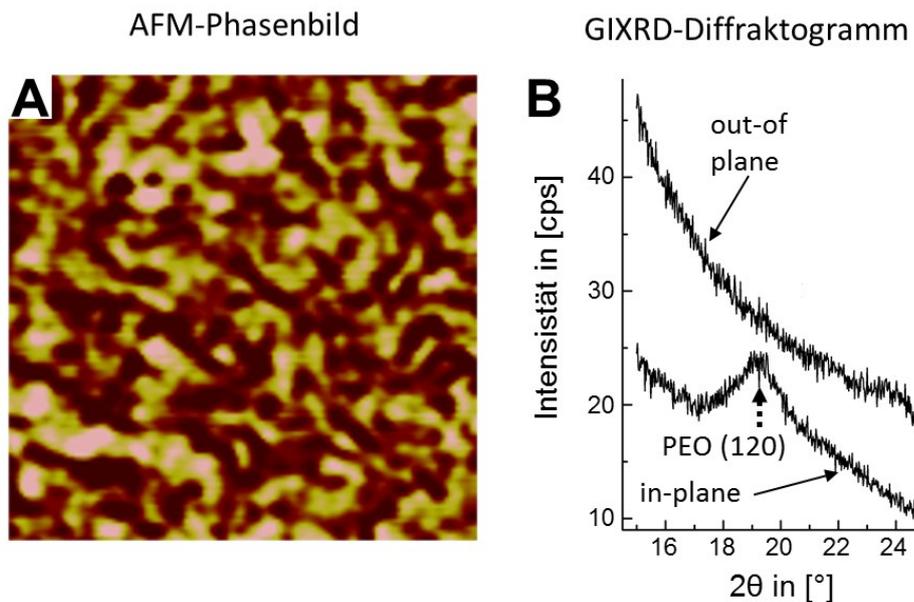


Abbildung 25: (A) AFM-Phasenbild [Bildgröße  $500 \text{ nm} \times 500 \mu\text{m}$ , maximaler Phasenwert  $10^\circ$ ] eines E15EO47 Dünnsfilms nach dem *Drop Casting* in einem Bereich mit einer Filmdicke von ca. 16 nm, (B) in-plane und out-of-plane GIXRD-Diffraktogramm eines wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms.

Das AFM-Phasenbild in Abbildung 25 A zeigt die Oberfläche dieser E15EO47 Monolage, welche eine Domänenstruktur aufweist. Der Phasenkontrast zwischen hellen und dunklen Domänen resultiert dabei aus dem Steifigkeitsunterschied zwischen einer steiferen kristallinen und weicheren amorphen Phase.<sup>55</sup> Dies deutet daraufhin, dass es in der Monolage zu einer partiellen lateralen Phasenseparation kommt. Um aufzuklären, welcher der beiden Blöcke im kristallinen Zustand vorliegt und wie die kristallinen Domänen und damit die Polymerketten orientiert sind, wurden GIXRD-Messungen durchgeführt. Es wurde erwartet, dass die Reflexe mit den höchsten relativen Intensitäten von der Beugung an den (120) Ebenen des PEO und den (200) Ebenen des PE resultieren. Bei beiden Kristallen entspricht die *c*-Achse der Kettenrichtung, welche folglich parallel zur (120) Ebene des PEOs und der (200) Ebene des PEs ist. Mit in-plane und out-of-plane GIXRD-Messungen kann die

Ausrichtung der Ketten bestimmt werden, wenn diese parallel oder senkrecht im Bezug zum Substrat orientiert sind. Abbildung 25 B zeigt den in-plane- und out-of-plane-Scan für einen E15EO47 Dünnsfilm nach dem *Drop Casting*. Im in-plane-Scan wird bei  $2\theta = 19^\circ$  ein kleiner Reflex beobachtet, der der (120) Ebene von kristallinem PEO zugeordnet wird. Das bedeutet die PEO-Ketten sind senkrecht zum Substrat orientiert. In den dazugehörigen out-of-plane-Scan wird kein Beugungsreflex beobachtet.

Eine diskrete Filmdicke kombiniert mit lateral phasenseparierten Oberflächenmorphologie kann nicht mit der bisherigen aus der Literatur bekannten DBCP Dünnsfilmbildungstheorie, wie sie in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, erklärt werden. Laut Literatur treten diskrete Filmdicken nur bei parallel zur Oberflächen orientierten lamellaren Morphologien auf, wodurch gleichzeitig eine laterale mikrophasenseparierten Morphologie auf der Dünnsfilmoberfläche verhindert wird.<sup>35,36,37,40</sup>

Es ist allgemein bekannt, dass sich die Filmdicke von DBCP Dünnsfilmen, welche mittels verdünnten Polymerlösungen hergestellt werden, kontinuierlich über die Prozessparameter einstellen lässt.<sup>35</sup> Aufgrund des schnellen Verdampfens des Lösungsmittels bei *Drop Casting* oder *Spin Coating* Prozessen befindet sich der phasenseparierte Dünnsfilm danach in der Regel nicht im Gleichgewichtszustand. Deshalb werden meist Wärmebehandlungen durchgeführt, um diesem Zustand näher zu kommen.

Die Bildung von terrassenartigen Dünnsfilmen mit diskreten Filmdicken, englisch Island-Hole-Formation, ist ein typisches Phänomen, das bei amorphen DBCP auf Substraten mit einer spezifischen Affinität zu einem der Blöcke beobachtet wird.<sup>35,36,37,40</sup> Dabei kommt es durch die spezifische Benetzung eines der Blöcke zu einer Ausrichtung der lamellaren Morphologie parallel zur Substratoberfläche. In diesem Fall müssen zwei unterschiedliche Benetzungsszenarien unterschieden werden: die symmetrische und die asymmetrische Benetzung. Bei der symmetrischen Benetzung lagert sich der gleiche Block an beiden Filmgrenzflächen (Substrat und Umgebung), weshalb bedingt durch die Mikrophasenseparation die Filmdicke gegeben ist durch  $t = n \times l_0$ , wobei  $n$  ein ganzzahliges vielfaches darstellt.<sup>36,37</sup> Hingegen lagern sich bei der asymmetrischen Benetzung unterschiedliche Blöcke an die Filmgrenzflächen, wodurch die Filmdicke in diesem Fall mit  $t = (n + \frac{1}{2}) \times l_0$  korreliert.<sup>36,37</sup>

Von PE-*b*-PEO Blockooligomeren ist bekannt, dass deren lamellare Morphologien aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten PE-*b*-PEO-Ketten gebildet werden, weshalb  $l_0$  mit  $D_{ext,PB-b-PEO}$  korreliert.<sup>28,29,30</sup>

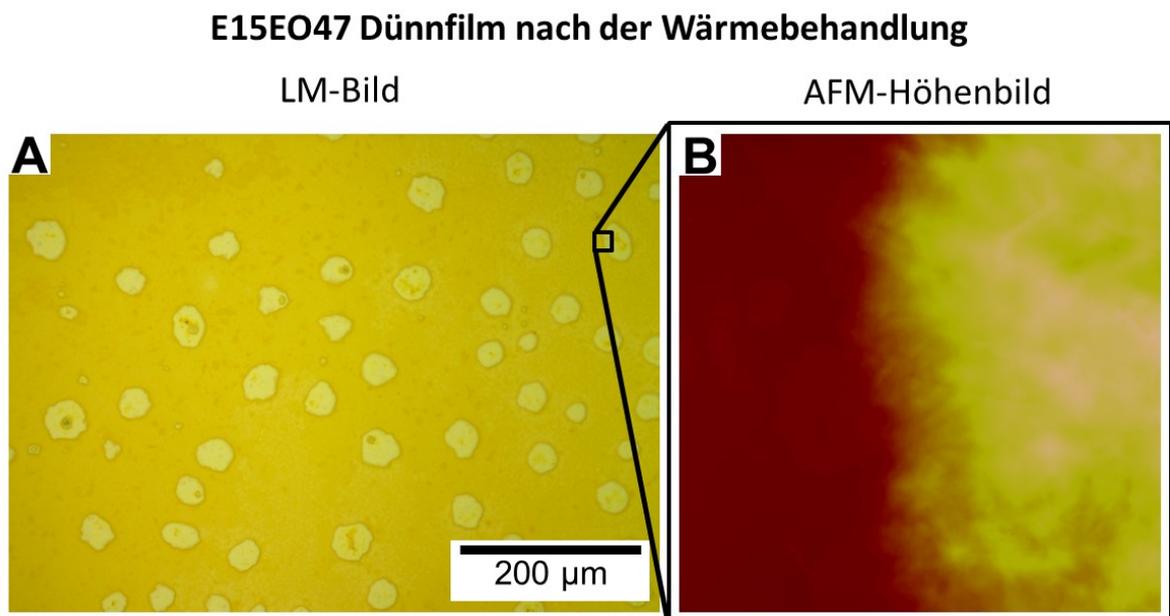
Bei den E15EO47 Dünnschichten wurde nach dem *Drop Casting* eine terrassenartige Topographie beobachtet (Abbildung 24). Die Schichtdicke der ersten Terrasse, was genau einer Monolage des E15EO47 entspricht, betrug dabei rund 16 nm. Dieser Wert korreliert genau mit der ausgestreckten E15EO47 Kettenlänge  $D_{ext,PB-b-PEO}$  (16,6 nm), welche auch gleichzeitig die theoretische lamellare Periode der Bulkstruktur des Blockooligomers darstellt. Es wird deshalb vermutet, dass die Monolage aus senkrecht stehenden ausgestreckten E15EO47 Blockooligomerketten gebildet wird.

Zusätzlich wurde, wie im AFM-Phasenbild (Abbildung 25 A) gezeigt, auf der Oberfläche der Monolage eine Mikrodomänenstruktur, die einer Mikrophasenseparation ähnelt, beobachtet. Der AFM-Phasenkontrast resultiert daraus, dass einer der beiden Blöcke während des *Drop Castings* kristallisiert, während der andere im amorphen Zustand verbleibt. Anhand der in-plane GIXRD-Messung (Abbildung 25 B) wurden kristalline PEO-Domänen nachgewiesen, in denen die PEO-Ketten senkrecht zum Substrat orientiert sind. Basierend darauf repräsentieren die hellen Domänen im AFM-Phasenbild in Abbildung 25 A das kristalline PEO und die dunklen Domänen das amorphe PE.

Diese laterale Domänenstruktur kann dadurch erklärt werden, dass in der Monolage zwei unterschiedliche Orientierungen der senkrecht stehenden E15EO47 Blockooligomerketten, PE-Block an der Filmoberfläche oder der Substratoberfläche, existieren. Diese unterschiedlich orientierten Ketten segregieren während des *Drop Castings* lateral in Domänen gleicher Kettenorientierung. Dies ist nur möglich, wenn in dem Zeitraum des Verdampfens des Lösungsmittels die Oberflächendiffusion und Kettenmobilität ausreichend groß ist. Das bedeutet andererseits, dass die Substrataffinität während des *Drop Castings* nicht ausreicht, um alle Ketten entsprechend ihrer Affinität zu orientieren. Deshalb wird vermutet, dass die jeweiligen Flächenanteile der hellen und dunklen Domänen schon beim initialen Kontakt der unterschiedlich orientierten Blockooligomerketten mit der Oberfläche festgelegt werden. Eine nachträgliche vertikale Umorientierung (Rotation um 180°) während des *Drop Castings* ist im Vergleich zu lateralen Umordnungsprozessen aufgrund der höheren Energiebarriere nicht möglich.

### ***E15EO47 Dünnsfilmnanostrukturen nach einer Wärmebehandlung***

Mittels WAXD/SAXS wurde für PE-*b*-PEO Blockcopoligomere im Bulk nachgewiesen, dass die lamellare Periode  $l_0$  der Länge der ausgestreckten Blockcopoligomerkette  $D_{ext, PB-b-PEO}$  entspricht. Eine derartige lamellare Morphologie sollte anschließend auch auf der Oberfläche von mittels *Drop Casting* hergestellter E15EO47 Dünnsfilme erzeugt werden. Dazu wurden die E15EO47 Dünnsfilme bei 120 °C wärmebehandelt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dieser Wärmebehandlung wurde bei den E15EO47 Dünnsfilmen eine starke Entnetzung sowie die Bildung von makroskopischen Aggregaten beobachtet. Zur Verdeutlichung dessen ist in Abbildung 26 A beispielhaft das LM-Bild eines wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms und in Abbildung 26 B das AFM-Höhenbild eines entstandenen Aggregates gezeigt. Die maximale Höhe des Aggregates beträgt ca. 500 nm. Die makroskopische Entnetzung resultiert aus einer Minimierung der Oberflächenenergie, welche durch eine größere Kettenbeweglichkeit bei erhöhten Temperaturen ermöglicht wird.



**Abbildung 26:** (A) LM-Bild eines wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms, (B) AFM-Höhenbild [Bildgröße 50 µm × 50 µm, maximaler Höhenwert 500 nm] eines wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms.

Abbildung 27 A zeigt das AFM-Phasenbild eines wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms aus einem Bereich in direkter Nachbarschaft eines der Aggregate. Auf dem AFM-Phasenbild ist eine lamellare Struktur zu erkennen.

Dies zeigt, dass trotz der starken Entnetzung eine Schicht des E15EO57 auf der Substratoberfläche verblieben ist. Basierend auf Höhenbildern wurde die Filmdicke dieser Polymerschicht zu  $15,8 \pm 0,6$  nm berechnet. Die lamellare Periode wurde mit Hilfe von Linienprofilen zu  $l_0 = 15,7 \pm 1,4$  nm berechnet.

### E15EO47 Dünnsfilm nach Wärmebehandlung

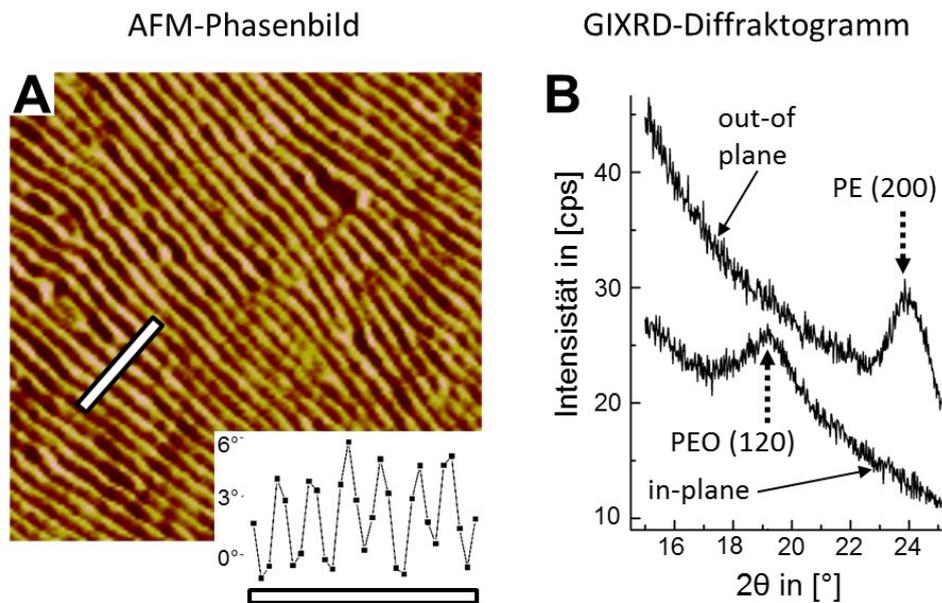


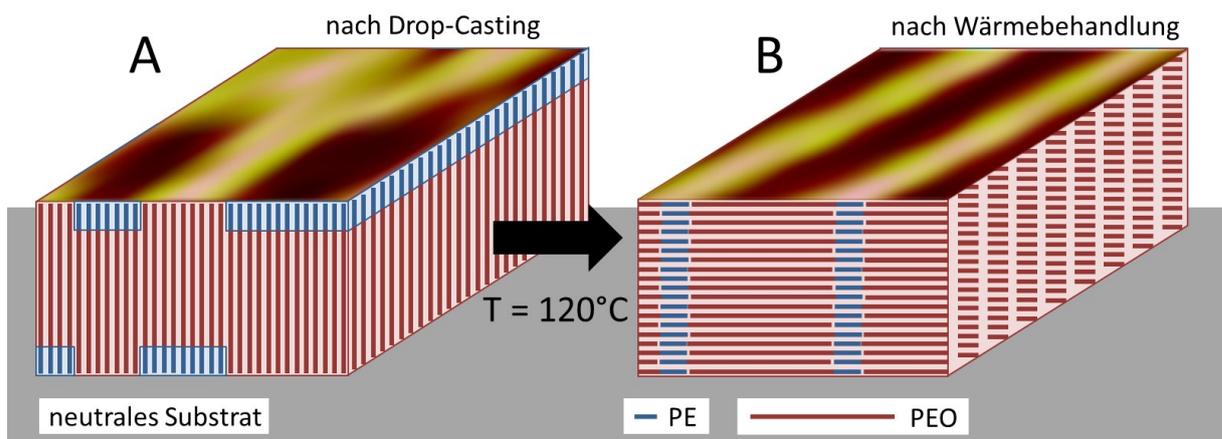
Abbildung 27: (A) AFM-Phasenbild [Bildgröße 500 nm × 500 nm, maximaler Phasenwert 10°] eines wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms in einem Bereich mit einer Filmdicke von ca. 16 nm, (B) in-plane und out-of-plane GIXRD-Diffraktogramm eines wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms.

Abbildung 27 B zeigt eine GIXRD-Messung dieses wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms. Im in-plane-Scan wird wieder bei  $2\theta = 19^\circ$  ein kleiner (120) PEO Peak beobachtet, der nachweist, dass im E15EO47 Dünnsfilm PEO-Ketten senkrecht zum Substrat orientiert sind. In dem dazugehörigen out-of-plane-Scan erscheint ein kleiner Beugungspeak bei  $2\theta = 24^\circ$ , der der (200) Ebene des kristallinen PE zugeordnet wird. Das bedeutet, dass die kristallinen PE-Ketten parallel zur Oberfläche des Substrates orientiert sind.

Die Bildung dieser lamellaren Struktur, die auf der E15EO47 Oberfläche des Dünnsfilms beobachtet wurde, wird damit erklärt, dass es im Zuge der Wärmebehandlung zu einer Umorientierung der Blockooligomerketten in der Monolage kam. Trotz der starken Entnetzung und der Bildung von makroskopischen Aggregaten während der Wärmebehandlung verblieb der monolagige Dünnsfilm auf der Substratoberfläche. Das bedeutet, dass die Entnetzung auf der Oberfläche dieser Monolage stattgefunden hat. Die

auf dieser Monolage beobachtete lamellare Struktur besaß ein  $l_0$  von  $15,7 \pm 1,4$  nm, welches mit der Länge der ausgestreckten E15EO47-Blockcooligomerkette (16,6 nm) übereinstimmt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Lamellen aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten E15EO47-Ketten bestehen. Eine ähnliche lamellare Morphologie aus ausgestreckten Ketten wurde bereits mittels SAXS/WAXD für das E25EO20 und E17EO40 Blockcooligomer im Bulk nachgewiesen.<sup>28,29,30</sup>

Während der Wärmebehandlung ermöglichte die nichtbevorzugte Affinität des E15EO47 Blockcooligomers zur M3M-modifizierten Goldoberfläche die Bildung einer senkrechtstehenden lamellaren Morphologie in der verbleibenden Dünnschichtmonolage. Das bedeutet, dass es im Vergleich zum Ausgangszustand nach dem *Drop Casting* während der Wärmebehandlung zu einer Rotation der E15EO47-Ketten von oberflächensenkrecht zu oberflächenparallel gekommen sein muss. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 28 gezeigt.



**Abbildung 28:** Schematisch dargestellt ist die Kettenorientierung in E15EO47 Dünnschichten nach dem *Drop Casting* (A) und nach einer anschließenden Wärmebehandlung (B). Die Struktur auf der Oberfläche repräsentiert vergrößerte Ausschnitte der AFM-Phasenbilder Abbildung 25 A und Abbildung 27 A. Dabei ist zu beachten, dass steife kristalline Domänen heller erscheinen als weiche amorphe Domänen.

Das E15EO47 ist ein asymmetrisches Blockcooligomer, wobei der ausgestreckte PE-Block theoretisch eine Länge von 3,5 nm und der ausgestreckte PEO-Block eine Länge von 13,1 nm. Diese Asymmetrie müsste sich auch in der Struktur der Lamellen widerspiegeln. Überraschenderweise erscheinen die Lamellen auf den AFM-Phasenbildern symmetrisch. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Asymmetrie von heterogenen Oberflächenstrukturen, welche eine kleinere Größe aufweisen als der Durchmesser der AFM-Spitze, nicht aufgelöst

werden kann und dadurch symmetrisch erscheint.<sup>91,92</sup> Die lamellare Periodizität wird von diesem Effekt allerdings nicht betroffen.

Die oberflächenparallele Ausrichtung der PE-Ketten wurde in der out-of-plane GIXRD-Untersuchung des wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms auf dem M3M-modifizierten Goldsubstrat nachgewiesen, was das Modell der senkrecht stehenden Lamellen weiter bestätigt. Das Vorhandensein von kristallinem PE und das Fehlen von kristallinem PEO in der out-of-plane GIXRD-Messung zeigt, dass während des Abkühlens in der Monolage nur das PE kristallisierte. Dies steht im Gegensatz zu den aus der Literatur bekannten Beobachtungen für das E20EO25<sup>28</sup> und das E17EO40<sup>29,30</sup> Blockcooligomer im Bulk, wo beide Blöcke bei Raumtemperatur im kristallinen Zustand vorliegen.

Dieser Effekt kann durch eine Beschränkung der PEO-Kristallisation im partiell kristallisierten Dünnsfilm erklärt werden. Dadurch das  $T_{c,PE}$  größer ist als  $T_{c,PEO}$ , ist die treibende Kraft für die Bildung der senkrecht stehenden Lamellen die Kristallisation des PE, obwohl diese die Minoritätskomponente darstellt. Die steifen kristallinen PE-Lamellen beschränken dabei die PEO-Kristallisation. Im Vergleich zum Bulk ist die Diffusion der PEO-Ketten an der Substratoberfläche allerdings noch stärker eingeschränkt, was zu einer weiteren Erniedrigung der PEO-Kristallisationstemperatur in der Monolage führt. Die Reduktion der Kristallisationstemperatur durch eine unterdrückte homogene Nukleation in beschränkten Geometrien ist in der Literatur etabliert.<sup>13,28,93,94</sup> In der DSC-Bulkuntersuchung wurde  $T_{c,PEO}$  zu  $\sim 30$  °C bestimmt. Eine weitere kleine Erniedrigung kann das PEO davon abhalten bei Raumtemperatur zu kristallisieren. Basierend auf dieser Sichtweise kann auch der starke AFM-Phasenkontrast erklärt werden, welcher folglich zwischen kristallinem PE (hell) und nichtkristallinem PEO (dunkel) zustande kommt.

Allerdings wurde in der in-plane GIXRD-Messung des wärmebehandelten E15EO47 Dünnsfilms kristallines PEO gefunden. Dieser Widerspruch kann unter Beachtung der Aggregate erklärt werden. Es wird vermutet, dass die PEO-Kristallite, welche aus senkrecht zum Substrat orientierten PEO-Ketten bestehen, hauptsächlich aus diesen bulkähnlichen Regionen stammen. Die Existenz dieser Aggregate wurde mittels LM (Abbildung 26 A) und AFM (Abbildung 26 B) dokumentiert. Es wurde abgeschätzt, dass ungefähr 20 Gew.% des Polymers beim *Drop Casting* dazu benötigt werden, um einen 16 nm dicken Film zu formen, der die komplette Substratoberfläche abdeckt. Folglich müssen die anderen 80 Gew.% in Aggregaten enthalten sein. In diesen bulkähnlichen Aggregaten ist, aufgrund des Fehlens der

Substratoberfläche, die Beschränkung für die PEO-Kristallisation möglicherweise geringer oder nicht vorhanden, weshalb möglicherweise beide Komponenten (PE und PEO) kristallisieren können. Basierend auf dieser Überlegung hätte allerdings in der in-plane GIXRD-Messung auch ein PE-Beugungsreflex beobachtet werden müssen. Das Fehlen dieses Reflexes kann mit dem in der Literatur berichteten Neigungswinkel der PE-Ketten in Bezug zur Lamellenachse erklärt werden.<sup>28</sup> Des Weiteren würde man Bragg-Streuung an statistisch orientierten Kristallen in-plane für (200) PE und out-of-plane für (120) PEO in den bulkähnlichen Aggregaten erwarten. Das nicht Vorhandensein dieser Beugungspeaks wird damit erklärt, dass der Anteil statistisch orientierter Kristallite weitaus geringer ist, als der Anteil orientierter Kristallite in der lamellaren Monolage (20 Gew.%). Bereits für letztere ist das Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis sehr gering und am Limit der Auflösungsgrenze des Gerätes. Deshalb wird davon ausgegangen, dass Bragg-Streuung an statistisch orientierten Kristalliten nicht aufgelöst werden kann. Trotz all dieser Limitation bietet die GIXRD die Möglichkeit die Orientierung von Kristalliten in Dünnschichten von Blockcopoligomeren zu untersuchen und ergänzt damit die Erkenntnisse die von den AFM-Daten gewonnen wurden.

Im Vergleich zu E178EO57 Dünnschichten weist die lamellare Struktur der E15EO47 Dünnschichten eine deutlich höhere Fernordnung auf. Dies wird damit erklärt, dass der Anteil an Ethylenverzweigungen pro PE-Block deutlich kleiner ist. Das E178EO57 weist statistisch 10 Ethylenverzweigungen pro PE-Block auf, während beim E15EO47 statistisch nur jeder dritte PE-Block eine Ethylenverzweigung enthält. Das führt dazu, dass bei der PE-Kristallisation des E15EO47 ein entsprechender Anteil an linearen PE-Blöcken vorliegt, der die Bildung kristalliner Lamellen aus ausgestreckten Ketten ermöglicht. Daraus kann geschlossen werden, dass es für die kristallisationsinduzierte Bildung hochgeordneter lamellarer Nanostrukturen von kristallinen Diblockcopolymeren wichtig ist, dass der zuerst kristallisierende Block keine Verzweigungen enthält.

#### **4.3.4. Zusammenfassung - Dünnschichtnanostrukturen amphiphiler doppelkristalliner Diblockcopolymerer/Blockooligomere**

Anhand der Untersuchung der Dünnschichtbildung des doppelkristallinen PE-*b*-PEO (E178EO57) und des doppelkristallinen PE-*b*-PEO Blockooligomers (E15EO47) konnte gezeigt werden, dass die Linearität des kristallinen Blockes eine entscheidende Rolle bei dessen Kristallisation und damit bei der Ausbildung kristallisationsbedingter Nanostrukturen spielt.

Aufgrund der Synthese enthielt das E178EO57 statistisch 10 Ethylenverzweigungen pro PE-Block, was die Bildung kristalliner Lamellen aus ganzzahlig gefalteten oder ausgestreckten Ketten verhinderte. Stattdessen bildeten sich kristalline Lamellen die aufgrund der Ethylenverzweigungen sowie der nichtvollständigen Hydrierung eine kleinere Breite aufwiesen. Diese Kettendefekte führen zusätzlich zu einer erhöhten Anzahl an Fehlstellen in den kristallinen Lamellen und verringern so deren Fernordnung sowie den Kristallisationsgrad. Folglich lassen sich mit doppelkristallinen DBCP, die einen zu hohen Anteil an Verzweigungen aufweisen, keine hochgeordneten Nanostrukturen erzeugen.

Anhand des E15EO47 konnte erstmals gezeigt werden, dass sich die lamellare Bulkmorphologie eines doppelkristallinen Blockooligomers, welche durch ausgestreckte Ketten gebildet wird, auch auf der Oberfläche von dessen Dünnschichten erzeugen lässt. Dies ist dadurch möglich, da statistisch nur jeder dritte PE-Block eine Ethylenverzweigung enthält. Nach dem *Drop Casting* wurde dabei eine neue Art terrassenartiger Dünnschichtstrukturen entdeckt, die eine phasenseparierte Oberflächenstruktur aufwiesen und nicht mit der herkömmlichen DBCP Dünnschichttheorie erklärbar waren. Die Struktur resultiert daraus, dass sich die Blockooligomerketten senkrecht stehend auf der Substratoberfläche anlagern und lateral in Domänen gleicher Orientierung segregieren. Eine Wärmebehandlung induziert dabei eine Kettenrotation von oberflächensenkrecht zu parallel, weshalb anschließend eine lamellare Struktur beobachtet wurde. Aufgrund der fehlenden Ethylenverzweigungen wies diese Struktur eine höhere Fernordnung auf.

Beide Untersuchungen zeigen, dass sich auch amphiphile doppelkristalline PE-*b*-PEO unter Einschränkungen zur Oberflächennanostrukturierung nutzen lassen.

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand verschiedener niedrigmolekularer, amphiphiler, semikristalliner und doppelkristalliner Diblockcopolymere beziehungsweise eines Blockooligomers gezeigt, dass sich deren Dünnsfilme unter kontrollierten Kristallisationsbedingungen zur Erzeugung von definierten Oberflächennanostrukturen nutzen lassen. Durch die lamellenbildende Kristallisation lassen sich mit kristallinen Diblockcopolymeren Nanostrukturen, wie zum Beispiel asymmetrische Lamellen oder Lamellen mit einstellbarer Breite, erzeugen, die mit amorphen Diblockcopolymeren nicht möglich sind.

Am Beispiel eines semikristallinen Polybutadien-*block*-Polyethylenoxid Diblockcopolymeres wurde dabei erstmals gezeigt, dass sich ein kombiniertes Bulk- und Dünnsfilmselbstnukleationsexperiment zur kontrollierten Einstellung und zur Vorhersage von Dünnsfilmnanostrukturen nutzen lässt. Ausgehend von einem kristallinen Ausgangszustand lassen sich Änderungen der Dünnsfilmnanostruktur nach der Wärmebehandlung mit unterschiedlichen kalorimetrischen Bulkeigenschaften erklären. In der ersten Wärmebehandlungsregion verdickten sich die Lamellen ausschließlich, wobei kein Schmelzen stattfand. Kennzeichen der zweiten Wärmebehandlungsregion sind verdickte kristalline Lamellen und selbstnukleierte *break out* Kristallisation während des Abkühlens, da durch die Wärmebehandlung ein partielles Schmelzen induziert wurde. Für die dritte Wärmebehandlungsregion wurden nach einem Abkühlen Sphärolithe beobachtet, die sich aufgrund einer selbstnukleierten *break out* Kristallisation bildeten, da während der Wärmebehandlung ein komplettes Schmelzen aller kristallinen Lamellen des Ausgangszustandes stattfand.

Die Verdickung kristalliner Lamellen in der ersten Wärmebehandlungsregion bietet die Möglichkeit, die Dicke kristalliner Lamellen in einem Bereich, der zwischen der Länge des einfach gefalteten und ausgestreckten kristallinen Blockes liegt, kontinuierlich einzustellen. Basierend auf einer theoretischen Analyse mittels Hoffman-Weeks- und Gibbs-Thomson-Kurven lässt sich ein funktionaler Zusammenhang zwischen den kalorimetrischen Bulkeigenschaften und den geometrischen Lamellendimensionen im Dünnsfilm des gleichen Systems ableiten.

Anhand von *in-situ* rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen an Dünnsfilmen eines zweiten semikristallinen Polybutadien-*block*-Polyethylenoxid Diblockcopolymeres wurden die

von einem kristallinen Ausgangszustand ausgehenden morphologischen Umordnungsprozesse im Zuge einer thermisch aktivierten Verdickung kristalliner Lamellen untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass kontinuierlich ein Aufschmelzen einzelner kristalliner Lamellen stattfindet, wobei sich die benachbarten Lamellen verdicken. Das Aufschmelzen der kristallinen Lamellen dient dabei dem Abbau von Druckspannungen die während des Verdickungsprozesses induziert werden. Die gewonnen Erkenntnisse lieferten entscheidende Einblicke in die für die Erzeugung einstellbarer Nanostrukturen relevanten Umordnungs- und Verdickungsprozesse.

Außerdem wurde im Rahmen der *in-situ* rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen erstmals die Bildung von kristallinen Doppellamellen beobachtet, deren Dicke der Länge von zwei ausgestreckten kristallinen Blöcken entspricht. Diese kristallinen Doppellamellen stellen dabei eine neue Art von Kristallen dar und weisen, wie anhand kalorimetrischer Messungen gezeigt, eine höhere Schmelztemperatur auf als kristalline Lamellen aus nach dem Reißverschlussprinzip angeordneten ausgestreckten Ketten. Dies impliziert, dass sie trotz der in ihrem Inneren liegenden, aus Kettenenden bestehenden Grenzfläche, als ein Kristall angesehen werden können. Die Bildung derartiger kristalliner Lamellen vergrößert den Bereich möglicher kristallisationsinduzierter Nanostrukturen.

Im zweiten Teil wurde anhand eines doppelkristallinen Polyethylen-*block*-Polyethylenoxid Diblockcopolymers und eines Blockcooligomers gezeigt, dass Ethylenverzweigungen einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung kristalliner Lamellen und damit auf die Bildung hochgeordneter Nanostrukturen haben. Enthält der PE-Block statistisch mehrere Ethylenverzweigungen so wird die Bildung kristalliner Lamellen aus ganzzahlig gefalteten oder ausgestreckten Ketten verhindert.

Mit Hilfe des doppelkristallinen Polyethylen-*block*-Polyethylenoxid Blockcooligomers, welches statistisch weniger als eine Ethylenverzweigung pro PE-Block enthält, wurde anschließend demonstriert, dass sich die aus ausgestreckten Blockcooligomerketten bestehende lamellare Bulknanostruktural auch auf der Oberfläche von dessen Dünnsfilmen indizieren lässt. Dabei wurde unter anderem eine neue Art terrassenartiger Dünnsfilmstrukturen gefunden, die phasenseparierte Strukturen auf ihrer Oberfläche aufweist und nicht mit der herkömmlichen Theorie erklärt werden kann. Diese Struktur resultiert daraus, dass sich während des Filmbildungsprozesses senkrecht stehende Blockcooligomerketten zu Domänen zusammenlagern. Eine anschließende

Wärmebehandlung induziert eine Kettenrotation und die Bildung einer lamellaren Dünnsfilmoberflächennanostruktur.

Beide Untersuchungen belegen, dass sich doppelkristalline Diblockcopolymeren/Blockooligomeren im Rahmen gewisser Limitationen zur Erzeugung nanostrukturierter Oberflächen eignen. Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit entsprechender linearer doppelkristalliner Diblockcopolymeren eignen sich momentan nur semikristalline Diblockcopolymeren zur Erzeugung einstellbarer Dünnsfilmoberflächennanostrukturen. Lineare doppelkristalline Diblockcopolymeren würden allerdings theoretisch, durch kontrollierte Kristallisation beider Blöcke, ein noch breiteres Spektrum an einstellbaren Nanostrukturen ermöglichen.

Durch die genaue Untersuchung und Interpretation des Kristallisationsverhaltens von semi- und doppelkristalliner Diblockcopolymeren/Blockooligomeren sowie der daraus resultierenden Dünnsfilmnanostrukturen wurden in der vorliegenden Arbeit neue Möglichkeiten und Ansätze aufgezeigt, wie sich definiert einstellbare Oberflächennanostrukturen erzeugen lassen und welchen Limitationen sie unterliegen. Diese Arbeit erweitert das Bild der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen kristallisierbarer Diblockcopolymeren und zeigt wie sich das Kristallisationsverhalten kristallisierbarer Diblockcopolymeren gezielt untersuchen sowie zur Erzeugung selbstorganisierter Nanostrukturen im Bulk und an Dünnsfilmoberflächen nutzen lässt. Dadurch wird das Spektrum von Diblockcopolymerenanostrukturen sowie deren potentieller Anwendungsbereich erweitert. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse entsteht zusätzlich ein Bedarf für neuartige lineare doppelkristalline Diblockcopolymeren, für deren Herstellung neuen Synthesewege entwickelt werden müssen.

## 6. Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> Bates, FS; Fredrickson GH: *BLOCK COPOLYMER THERMODYNAMICS: Theory and Experiment*. In: Annual review of physical chemistry 41 (1990), pp 525-557.
- <sup>2</sup> Hamley, IW: *Introduction to Block Copolymers*. In: Hamley, IW: *Developments in Block Copolymer Science and Technology*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2004, pp 1-29. ISBN-13: 978-0-470-84335-2.
- <sup>3</sup> Bates, FS; Fredrickson GH: *BLOCK COPOLYMERS - DESIGNER SOFT MATERIALS*. In: Physics Today 52 (1990), pp 32-38.
- <sup>4</sup> Bates, FS: *Polymer-Polymer Phase Behavior*. In: Science 251 (1991), pp 898-905.
- <sup>5</sup> Fredrickson, GH; Bates FS: *DYNAMICS OF BLOCK COPOLYMERS: Theory and Experiment*. In: Annual Review of Materials Science 26 (1996), pp 501-550.
- <sup>6</sup> Matsen, MW; Bates, FS: *Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories*. In: Macromolecules 29 (1996), pp 1091-1098.
- <sup>7</sup> Matsen, MW; Schick, M: *Self-assembly of block copolymers*. In: Current Opinion in Colloid & Interface Science 1 (1996), pp 329-336.
- <sup>8</sup> Matsen, MW; Bates, FS: *Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime*. In: Journal of Chemical Physics 106 (1997), pp 2436-2448.
- <sup>9</sup> Darling SB: *Directing the self-assembly of block copolymers*. In: Progress in Polymer Science 32 (2007), pp 1152-1204.
- <sup>10</sup> He, W-N; Xu, J-T: *Crystallization assisted self-assembly of semicrystalline block copolymers*. In: Progress in Polymer Science 37 (2012), pp 1350– 1400.
- <sup>11</sup> Zhu, L; Chen, Y; Zhang, A; Calhoun, BH; Chun, M; Quirk, RP; Cheng, SZD; Hsiao, BS; Yeh, F; Hashimoto, T: *Phase structures and morphologies determined by competitions among self-organization, crystallization, and vitrification in a disordered poly(ethylene oxide)-b-polystyrene diblock copolymer*. In: Physical Review B 60 (1999), pp 10022-10031.
- <sup>12</sup> Müller, AJ; Balsamo, V; Arnal M: *Nucleation and Crystallization in Diblock and Triblock Copolymers*. In: Abetz, V; Ed.: *Advances in Polymer Science: Block Copolymers II*. Vol 190. Berlin: Springer Verlag, 2005, pp 1-63. ISBN-13: 978-3-540-26902-1.
- <sup>13</sup> Castillo, RV; Arnal, ML; Müller, A J; Hamley, IW; Castelletto, V; Schmalz, H; Abetz, V: *Fractionated Crystallization and Fractionated Melting of Confined PEO Microdomains in PB-b-PEO and PE-b-PEO Diblock Copolymers*. In: Macromolecules 41 (2008), pp 879-889.
- <sup>14</sup> Castillo, RV; Müller AJ: *Crystallization and morphology of biodegradable or biostable single and double crystalline block copolymers*. In: Progress in Polymer Science 34 (2009), pp 516-560.
- <sup>15</sup> Strobl, G: *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structure and Behavior*. Third Edition. Berlin: Springer Verlag, 2007. pp 165-222. ISBN 978-3-540-25278-8.
- <sup>16</sup> Muthukumar, M: *Shifting Paradigms in Polymer Crystallization*. In: Reiter G, Strobl GR, Eds.: *Lecture Notes in Physics: Progress in Understanding of Polymer Crystallization*. Berlin: Springer Verlag, 2007, pp 1-18. ISBN-13: 978-3-540-47305-3.
- <sup>17</sup> Loo, YL; Register, RA; Ryan AJ: *Modes of Crystallization in Block Copolymer Microdomains: Breakout, Templated, and Confined*. In: Macromolecules 35 (2002), pp 2365-2374.

- 
- <sup>18</sup> Lei, Y-G; Chan, C-M; Li, J-X; Ng, K-M; Wang, Y: *The Birth of an Embryo and Development of the Founding Lamella of Spherulites As Observed by Atomic Force Microscopy*. In: *Macromolecules* 35(2002), pp 6751-6753.
- <sup>19</sup> Hu, W: *Intramolecular Crystal Nucleation*. In: Reiter, G; Strobl, GR; Eds.: *Lecture Notes in Physics: Progress in Understanding of Polymer Crystallization*. Berlin: Springer Verlag, 2007, pp 47-64. ISBN-13: 978-3-540-47305-3.
- <sup>20</sup> Hoffman, JD; Davis, GT; Lauritzen, JI: *The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding*. In: Hannay, NP; Ed.: *Treatise on Solid State Chemistry*. New York: Plenum Press, 1976, pp 497-614. ISBN 0-306-35050-5.
- <sup>21</sup> Sadler, DM; Gilmer, GH: *A model for chain folding in polymer crystals: rough growth surfaces are consistent with the observed growth rates*. In: *Polymer* 25 (1984), pp 1446-1452.
- <sup>22</sup> Strobl, G: *From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization?*. *The European Physical Journal E* 3 (2000), pp 165-183.
- <sup>23</sup> Okui, N; Umemoto, S; Kawano, R; Mamun A: *Temperature and Molecular Weight Dependencies of Polymer Crystallization*. In: Reiter, G; Strobl, GR; Eds.: *Lecture Notes in Physics: Progress in Understanding of Polymer Crystallization*. Berlin: Springer Verlag, 2007, pp 391-426. ISBN-13: 978-3-540-47305-3.
- <sup>24</sup> Umemoto, S; Hayashi, R; Kawano, R; Kikutani, T; Okui, N: *Molecular Weight Dependence of Primary Nucleation Rate of Poly(Ethylene Succinate)*. In: *Journal of Macromolecular Science Part B - Physics* B42 (2003), pp 421-430.
- <sup>25</sup> Reiter, G; Castelein, G; Hoerner, P; Sommer, J-U; Floudas, G: *Morphologies of diblock copolymer thin films before and after crystallization*. In: *The European Physical Journal E* 2 (2000), pp 319-334.
- <sup>26</sup> Hong, S; Yang, L; MacKnight, WJ; Gido, SP: *Morphology of a Crystalline/Amorphous Diblock Copolymer: Poly((ethylene oxide)-*b*-butadiene)*. In: *Macromolecules* 34 (2001), pp 7009-7016.
- <sup>27</sup> Müller, AJ; Arnal, ML; Balsamo, V: *Crystallization in Block Copolymers with More than One Crystallizable Block*. In: Reiter, G; Strobl, GR; Eds.: *Lecture Notes in Physics: Progress in Understanding of Polymer Crystallization*. Berlin: Springer Verlag, 2007, pp 229-260. ISBN-13: 978-3-540-47305-3.
- <sup>28</sup> Sun, L; Liu, Y; Zhu, L; Hsiao, BS; Avila-Orta, CA: *Self-assembly and crystallization behavior of a double-crystalline polyethylene-block-poly(ethylene oxide) diblock copolymer*. In: *Polymer* 45 (2004), pp 8181-8193.
- <sup>29</sup> Cao, W; Tashiro, K; Hanesaka, M; Takeda, S; Masunaga, H; Sasaki, S; Takata, M: *Relationship between Morphological Change and Crystalline Phase Transitions of Polyethylene-Poly(ethylene Oxide) Diblock Copolymers, Revealed by the Temperature-dependent Synchrotron WAXD/SAXS and Infrared/Raman Spectral Measurements*. In: *The Journal of Physical Chemistry. B* 113 (2009), pp 2338-2346.
- <sup>30</sup> Cao, W; Tashiro, K; Masunaga, H; Sasaki, S; Takata, M: *Relationship between Morphological Change and Crystalline Phase Transitions of Polyethylene-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymers. 3. Dependence of Morphological Transition Phenomena on the PE/PEO Segmental Lengths and Its Possible Origins*. In: *The Journal of Physical Chemistry. B* 113 (2009), pp 8495-8504.
- <sup>31</sup> Fillon, B; Wittmann, JC; Lotz, B; Thierry, A: *Self-Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene ( $\alpha$  Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry*. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 31 (1993), pp 1383-1393.
- <sup>32</sup> Müller, AJ; Arnal, ML: *Thermal fractionation of polymers*. In: *Progress in Polymer Science* 30 (2005), pp 559-603.

- 
- <sup>33</sup> Müller, AJ; Lorenzo, AT; Arnal, ML; Boschetti de Fierro, A; Abetz, V: *Self-Nucleation Behavior of the Polyethylene Block as Function of the Confinement Degree in Polyethylene-Block-Polystyrene Diblock Copolymers*. In: *Macromolecular Symposia* 240 (2006), pp 114-122.
- <sup>34</sup> Lorenzo, AT; Arnal, ML; Müller, AJ; Lin, M-C; Chen, H-L: *SAXS/DSC Analysis of the Lamellar Thickness Distribution on a SSA Thermally Fractionated Model Polyethylene*. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 212 (2011), pp 2009-2016.
- <sup>35</sup> Hamley, IW: *Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications*. In: *Progress in Polymer Science* 34 (2009), pp 1161-1210.
- <sup>36</sup> Fasolka, MJ; Banerjee, P; Mayes, AM: *Morphology of Ultrathin Supported Diblock Copolymer Films: Theory and Experiment*. In: *Macromolecules* 33 (2000), pp 5702-5712.
- <sup>37</sup> Fasolka, MJ; Mayes, AM: *BLOCK COPOLYMER THIN FILMS: Physics and Applications*<sup>1</sup>. In: *Annual review of materials research* 31 (2001), pp 323-355.
- <sup>38</sup> Farrell, RA; Fitzgerald, TG; Borah, D; Holmes, JD; Morris, MA: *Chemical Interactions and Their Role in the Microphase Separation of Block Copolymer Thin Films*. In: *International Journal of Molecular Sciences* 10 (2009), pp 3671-3710.
- <sup>39</sup> Niu, S; Saraf, RF: *Stability of Order in Solvent-Annealed Block Copolymer Thin Films*. In: *Macromolecules* 36 (2003), pp 2428-2440.
- <sup>40</sup> Segalman, RA: *Patterning with block copolymer thin films*. In: *Materials Science and Engineering R* 48 (2005), pp 191-226.
- <sup>41</sup> Sivaniah, E; Hayashi, Y; Matsubara, S; Kiyono, S.; Hashimoto, T; Fukunaga, K; Kramer, EJ; Mates, T: *Symmetric Diblock Copolymer Thin Films on Rough Substrates: Kinetics and Structure Formation in Pure Block Copolymer Thin Films*. In: *Macromolecules* 38 (2005), pp 1837-1849.
- <sup>42</sup> Ekblad, T; Liedberg, B: *Protein adsorption and surface patterning*. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 15 (2010), pp 499-509.
- <sup>43</sup> Matsusaki, M; Omichi, M; Kadowaki, K; Kim, BH; Kim, SO; Maruyama, I; Akashi, M: *Protein nanoarrays on a highly-oriented lamellar surface*. In: *Chemical Communications* 46 (2010), pp 1911-1913.
- <sup>44</sup> George, PA; Donose, BC; Cooper-White, JJ: *Self-assembling polystyrene-block-poly(ethylene oxide) copolymer surface coatings: Resistance to protein and cell adhesion*. In: *Biomaterials* 30 (2009), pp 2449-2456.
- <sup>45</sup> George, PA; Doran, MR; Croll, TI; Munro, TP; Cooper-White, JJ: *Nanoscale presentation of cell adhesive molecules via block copolymer self-assembly*. In: *Biomaterials* 30 (2009), pp 4732-4737.
- <sup>46</sup> Chen, D; Gong, Y; He, T; Zhang, F: *Effect of Crystallization on the Lamellar Orientation in Thin Films of Symmetric Poly(styrene)-b-poly(L-lactide) Diblock Copolymer*. In: *Macromolecules* 39 (2006), pp 4101-4107.
- <sup>47</sup> Darko, C; Botiz, I; Reiter, G; Breiby, DW; Andreasen, JW; Roth, SV; Smilgies, DM; Metwalli, E; Papadakis, CM: *Crystallization in diblock copolymer thin films at different degrees of supercooling*. In: *Physical Review E* 79 (2009), 041802, pp 1-5.
- <sup>48</sup> Papadakis, CM; Darko, C; Di, Z; Troll, K; Metwalli, E; Timmann, A; Reiter, G; Förster, S: *Surface-induced breakout crystallization in cylinder-forming P(I-b-EO) diblock copolymer thin films*. In: *The European Physical Journal E* 34 (2011), pp 1-8.
- <sup>49</sup> Lambreva, DM; Opitz, R; Reiter, G; Frederik, PM; de Jeu, WH: *Morphology of an asymmetric ethyleneoxide-butadiene di-block copolymer in bulk and thin films*. In: *Polymer* 46 (2005), pp 4868-4875.

- 
- <sup>50</sup> Vasilev, C; Reiter, G; Pispas, S; Hadjichristidis, N: *Crystallization of block copolymers in restricted cylindrical geometries*. In: *Polymer* 47 (2006), pp 330–340.
- <sup>51</sup> Müller, AJ; Balsamo, V; Arnal, ML; Jakob, T; Schmalz, H; Abetz, V. *Homogeneous Nucleation and Fractionated Crystallization in Block Copolymers*. In: *Macromolecules* 35 (2002), pp 3048-3058.
- <sup>52</sup> Müller, AJ; Albuerno, J; Marquez, L; Raquez, J-M; Degée, P; Dubois, P; Hobbs, J; Hamley, IW: *Self-nucleation and crystallization kinetics of double crystalline poly(p-dioxanone)-b-poly(e-caprolactone) diblock copolymers*. In: *Faraday discussions of the Chemical Society* 128 (2005), pp 231–252.
- <sup>53</sup> Hillmyer, MA; Bates, FS: *Synthesis and Characterization of Model Polyalkane-Poly(ethylene oxide) Block Copolymers*. *Macromolecules* 29 (1996), pp 6994-7002.
- <sup>54</sup> Stribeck, N: *X-Ray Scattering of Soft Matter*. Berlin: Springer Verlag, 2010. ISBN-13: 978-3-642-08925-1.
- <sup>55</sup> Magonov, SN; Reneker, DH: *CHARACTERIZATION OF POLYMER SURFACES WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPY*. In: *Annual Review of Materials Science* 27 (1997), pp 175-222.
- <sup>56</sup> Coulon, G.; Daillant, J; Collin, B; Benattar, JJ; Gallot, Y: *Time Evolution of the Free Surface of Ultrathin Copolymer Films*. In: *Macromolecules* 26 (1993), pp 1582-1589.
- <sup>57</sup> Kavesh, S; Schultz, JM: *Lamellar and Interlamellar Structure in Melt-Crystallized Polyethylene. I. Degree of Crystallinity, Atomic Positions, Particle Size, and Lattice Disorder of the First and Second Kinds*. In: *Journal of Polymer Science Part A-2* 8 (1970), pp 243-276.
- <sup>58</sup> Ungar, G; Keller, A: *Time-resolved synchrotron X-ray study of chain-folded crystallization of long paraffins*. In: *Polymer* 27 (1986), pp 1835-1844.
- <sup>59</sup> Ungar, G; Zeng, X-B; Spells, SJ: *Non-integer and mixed integer forms in long n-alkanes observed by real-time LAM spectroscopy and SAXS*. In: *Polymer* 41 (2000), pp 8775–8780.
- <sup>60</sup> Ungar, G; Zeng, X-B: *Learning Polymer Crystallization with the Aid of Linear, Branched and Cyclic Model Compounds*. In: *Chemical Review* 101 (2001), pp 4157-4188.
- <sup>61</sup> Cheng, SZD; Zhang, A; Chen, J; Heberer DP: *Nonintegral and Integral Folding Crystal Growth in Low-Molecular Mass Poly (ethylene Oxide) Fractions. I. Isothermal lamellar Thickening and Thinning*. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 29 (1991), pp 287-297.
- <sup>62</sup> Cheng, SZD; Chen, J: *Nonintegral and Integral Folding Crystal Growth in Low-Molecular Mass Poly (ethylene Oxide) Fractions, III. Linear Crystal Growth Rates and Crystal Morphology*. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 29 (1991), pp 311-327.
- <sup>63</sup> Cheng, SZD; Lotz, B: *Nucleation control in polymer crystallization: structural and morphological probes in different length- and time-scales for selection processes*. In: *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and physical sciences* 361 (2003), pp 517-537.
- <sup>64</sup> Pan, P; Zhao, L; Zhu, B; He, Y; Inoue, Y: *Fractionated Crystallization and Self-Nucleation Behavior of Poly(ethylene oxide) in Its Miscible Blends with Poly(3-hydroxybutyrate)*. In: *Journal of Applied Polymer Science* 117(2010), pp 3013–3022.
- <sup>65</sup> Holmberg, K: *Applications of block copolymers*. In: Alexandridis, P.; Lindman, B.; Eds.: *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. Amsterdam: Elsevier Science, 2000, pp 305-318. ISBN-13: 978-0-080-52710-9.
- <sup>66</sup> Kim, JK; Lee, HH; Gu, Q-J; Chang, T; Jeong, YH: *Determination of Order–Order and Order–Disorder Transition Temperatures of SIS Block Copolymers by Differential Scanning Calorimetry and Rheology*. *Macromolecules* 1998, 31, pp 4045-4048.

- 
- <sup>67</sup> Schönherr, H; Franck, CW: *Ultrathin Films of Poly(ethylene oxides) on Oxidized Silicon. 2. In Situ Study of Crystallization and Melting by Hot Stage AFM*. In: *Macromolecules* 36 (2003), pp 1199–1208.
- <sup>68</sup> Whitmore, MD; Noolandi, J: *Theory of Crystallizable Block Copolymer Blends*. In: *Macromolecules* 21 (1988), pp 1482-1496.
- <sup>69</sup> Makhyanov, N; Temnikova, EV: *Glass-Transition Temperature and Microstructure of Polybutadienes*. In: *Polymer Science Seris A* 52 (2010), pp 2102-2111.
- <sup>70</sup> Opitz, R; Lambreva, DM; de Jeu, WH: *Confined Crystallization of Ethylene Oxide-Butadiene Diblock Copolymers in Lamellar Films*. In: *Macromolecules* 35 (2002), pp 6930-6936.
- <sup>71</sup> Tang, X-F; Wen, X-J; Zhai, X-M; Xia, N; Wang, W: *Thickening Process and Kinetics of Lamellar Crystals of a Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide)*. In: *Macromolecules* 40 (2007), pp 4386-4388.
- <sup>72</sup> Hikosaka, M; Amano, K; Rastogi, S; Keller, A: *Lamellar Thickening Growth of an Extended Chain Single Crystal of Polyethylene. 1. Pointers to a New Crystallization Mechanism of Polymers*. In: *Macromolecules* 30 (1997), pp 2067-2074.
- <sup>73</sup> 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)-hydroxybutyrate] Single Crystals*. In: *Macromolecules* 39 (2006), pp 2201-2208.
- <sup>74</sup> Sanz, N; Hobbs, JK; Miles, MJ: *In Situ Annealing and Thickening of Single Crystals of C294H590 Observed by Atomic Force Microscopy*. In: *Langmuir* 20 (2004), pp 5989-5997.
- <sup>75</sup> Nakamura, J; Kawaguchi, A: *In Situ Observations of Annealing Behavior of Polyethylene Single Crystals on Various Substrates by AFM*. In: *Macromolecules* 37 (2004), pp 3725-3734.
- <sup>76</sup> Nakamura, J; Tsuji, M; Nakayama, A; Kawaguchi, A: *Substrate-Controlled Reorganization of Solution-Grown Polyethylene Single Crystals through Partial Melting*. In: *Macromolecules* 41 (2008), pp 1358-1363.
- <sup>77</sup> Zhai, X-M; Wang, W; Ma, Z-P; Wen, X-J; Yuan, F; Tang, X-F; He, B-L: *Spontaneous and Inductive Thickenings of Lamellar Crystal Monolayers of Low Molecular Weight PEO Fractions on Surfaces of Solid Substrates*. In: *Macromolecules* 38 (2005), pp 1717-1722.
- <sup>78</sup> Zhai, X; Zhang, G; Ma, Z; Tang, X; Wang, W: *Thickening Processes of Lamellar Crystal Monolayers of a Low-Molecular-Weight PEO Fraction on a Solid Surface*. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 208 (2007), pp 651-657.
- <sup>79</sup> Hobbs, JK; Register, RA: *Imaging Block Copolymer Crystallization in Real Time with the Atomic Force Microscope*. In: *Macromolecules* 39 (2006), pp 703-710.
- <sup>80</sup> Cheng, SZD; Bu, HS; Wunderlich, B: *Double lamellae of low-molecular-mass fractions of poly(ethylene-oxide) crystallized from the melt*. In: *Polymer* 29 (1988), p 579-583.
- <sup>81</sup> Gervais, M; Gallot, B: *Influence of the Nature of the Solvent on the Lamellar Crystalline Structure of Block Copolymers with an Amorphous Block and a Crystallizable Poly(ethylene oxide) Block*. In: *Die Makromolekulare Chemie* 178 (1977), pp 2071-2078.
- <sup>82</sup> Gervais, M; Gallot, B; Jérôme, R; Teyssié, B: *Lamellar Crystalline Structure of Block Copolymers with an Amorphous and a Crystallizable Block: Effect of the Nature of the Crystallizable Block*. In: *Die Makromolekulare Chemie* 182 (1981), pp 989-995.
- <sup>83</sup> Gervais, M; Gallot, B; Jérôme, R; Teyssié, B: *Effect of the number of crystallizable blocks on the lamellar crystalline structure of block copolymers from poly(4-tert-butylstyrene) and poly(ethylene oxide)*. In: *Die Makromolekulare Chemie* 187 (1986), pp 2685-2690.

- 
- <sup>84</sup> Gervais, M; Gallot, B: *Freeze-Fracture Electron Microscopy: A New Method to Study the Refolding of the Poly(ethylene oxide) Chains in Block Copolymers*. In: *Die Makromolekulare Chemie* 180 (1979), pp 2041-2044.
- <sup>85</sup> Krigas, TM; Carella, JM; Struglinski, MJ; Crist, B; Graessley, WW: *Model Copolymers of Ethylene with Butene-1 Made by Hydrogenation of Polybutadiene: Chemical Composition and Selected Physical Properties*. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 23 (1985), pp 509-520.
- <sup>86</sup> Howard, PR; Crist, B: *Unit Cell Dimensions in Model Ethylene-Butene-1 Copolymers*. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 27 (1989), pp 2269-2282.
- <sup>87</sup> Hosoda, S; Nomura, H; Gotoh, Y; Kihara, H: *Degree of branch inclusion into the lamellar crystal for various ethylene  $\alpha$ -olefin copolymers*. In: *Polymer* 31 (1990), pp 1999-2005.
- <sup>88</sup> Lu, L; Alamo, RG; Mandelkern, L: *Lamellar Thickness Distributions in Linear Polyethylene and Ethylene Copolymers*. In: *Macromolecules* 27 (1994), pp 6571-6576.
- <sup>89</sup> Mazzolini, J; Mokthari, I; Briquel, R; Boyron, O; Delolme, F; Monteil, V; Bertin, D; Gigmes, D; D'Agosto, F; Boisson, C: *Thiol-End-Functionalized Polyethylenes*. In: *Macromolecules* 43 (2010), pp 7495–7503.
- <sup>90</sup> Briquel, R; Mazzolini, J; Le Bris, T; Boyron, O; Boisson, F; Delolme, F; D'Agosto, F; Boisson, C; Spitz, R: *Polyethylene Building Blocks by Catalyzed Chain Growth and Efficient End Functionalization Strategies, Including Click Chemistry*. In: *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008), pp 9311–9313.
- <sup>91</sup> Zia, Q; Androsch, R: *Effect of atomic force microscope tip geometry on the evaluation of the crystal size of semicrystalline polymers*. In: *MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY* 20 (2009), pp 1-4.
- <sup>92</sup> Stocker, W; Beckmann, J; Stadler, R; Rabe, JP: *Surface Reconstruction of the Lamellar Morphology in a Symmetric Poly(styrene-block-butadiene-block-methyl methacrylate) Triblock Copolymer: A Tapping Mode Scanning Force Microscope Study*. In: *Macromolecules* 29 (1996), pp 7502-7507.
- <sup>93</sup> Reiter, G; Sommer, J-U: *Crystallization of Adsorbed Polymer Monolayers*. In: *Physical Review Letter* 80 (1998), pp 3771-3774.
- <sup>94</sup> Reiter, G; Castelein, G; Sommer, J-U; Röttele, A; Thurn-Albrecht, T: *Direct visualization of random crystallization and melting in arrays of nanometer-size polymer crystals*. In: *Physical Review Letter* 87(2001), pp 2261011-2261014.

## Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{H-NMR}$	-	Protonenkernspinresonanzspektroskopie
$A_0$	-	freie Schwingungsamplitude des Cantilevers bei einer AFM-Messung
$A_{1,2-PB}$	-	Anteil an 1,2-verknüpften Butadienmeren im Polybutadienblock
$A_{Hydr.}$	-	Hydrierungsgrad
$A_{sp}$	-	Set-Point-Amplitude des Cantilevers bei einer AFM-Messung
$A_{Verzw.}$	-	Anteil an Ethylenverzweigungen im Polyethylenblock
AFM	-	Rasterkraftmikroskopie
B93EO57	-	Polybutadien- <i>block</i> -Polyethylenoxid Diblockcopolymers von Polymer source Inc. (P-3403-BdEO)
B96EO90	-	Polybutadien- <i>block</i> -Polyethylenoxid Diblockcopolymers von Polymer source Inc. (P-10954-BdEO)
DBCP	-	Diblockcopolymer
$D_{ext}$	-	ausgestreckte Kettenlänge
E15EO47	-	Polyethylen- <i>block</i> -Polyethylenoxid Blockooligomer von Sigma Aldrich (525901)
E178EO57	-	hydrierte Version des Polybutadien- <i>block</i> -Polyethylenoxid Diblockcopolymers von Polymer Source Inc. (P-3403-BdEO)
DSC	-	dynamische Differentialkalorimetrie
GIXRD	-	Röntgenbeugung unter streifendem Einfall
KS	-	Kristalliner Standard
$l_0$	-	lamellare Periode
$l_{PE}$	-	Lamellenbreite der Polyethylenphase
$l_{PEO}$	-	Lamellenbreite der Polyethylenoxidphase
$l_{PB}$	-	Lamellenbreite der Polybutadienphase

$l_{de}$	-	Lamellenbreite einer kristallinen Doppellamelle aus zwei ausgestreckten Ketten
LM	-	Lichtmikroskopie
M3M	-	Methyl-3-mercaptopropionat
PB	-	Polybutadien
PB- <i>b</i> -PEO	-	Polybutadien- <i>block</i> -Polyethylenoxid
<i>PDI</i>	-	Polydispersitätsindex
PE- <i>b</i> -PEO	-	Polyethylen- <i>block</i> -Polyethylenoxid
PE	-	Polyethylen
PEO	-	Polyethylenoxid
SAM	-	Selbstorganisierte Monolage
SAXS	-	Kleinwinkelröntgenbeugung
SEC	-	Größenausschlusschromatographie
SNE	-	Selbstnukleationsexperiment
$T_c$	-	Kristallisationstemperatur
$T_g$	-	Glasübergangstemperatur
$T_s$	-	Selbstnukleationstemperatur/Wärmebehandlungstemperatur im Selbstnukleationsexperiment
$T_{ODT}$	-	Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur
WR	-	Wärmebehandlungsregime

## Anhang

### Synthese von Polybutadien-block-Polyethylenoxid Diblockcopolymeren

Bei der PB-*b*-PEO Synthese wird zuerst mittels anionischer lebender Polymerisation ein Polybutadienpräkursor erzeugt (Schritt 1 Abbildung 29).

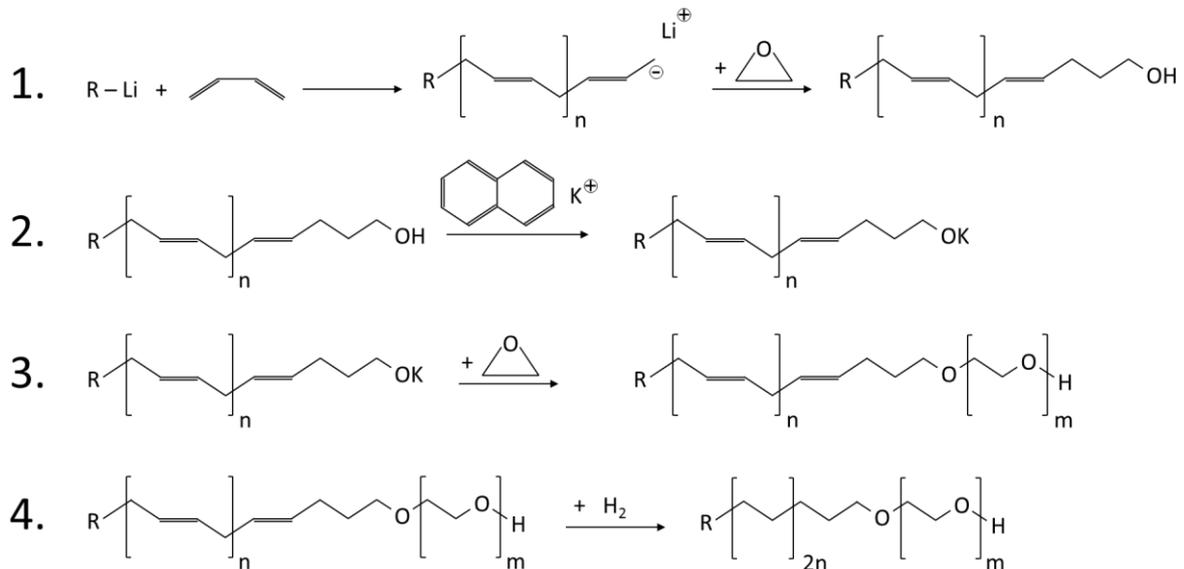


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Synthesesyklus von PB-*b*-PEO DBCP und PE-*b*-PEO DBCP mittels anionischer lebender Polymerisation. Die Hydrierung eines PB-*b*-PEO DBCP, dessen PB-Block aus 1,4-Verknüpfung besteht, erzeugt ein PE-*b*-PEO.

Je nach verwendetem Lösungsmittel und Gegenion des Initiators enthält der entstehende Polybutadienpräkursor unterschiedliche Anteile an 1,2- oder 1,4-Verknüpfungen. Nach dem Polymerisationsschritt wird der Polybutadienpräkursor durch Zugabe von Ethylenoxid mit Hydroxylgruppe am Kettenende funktionalisiert (Abbildung 29 Schritt 1). Anschließend wurde das funktionalisierte Polybutadien ausgefällt und mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) das Molekulargewicht und der Polydispersitätsindex (*PDI*) bestimmt. Das funktionalisierte Polybutadien wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und die Hydroxylgruppe durch Zugabe von Kaliumnaphtalin in eine Kaliumalkoxygruppe umgewandelt (Abbildung 29 Schritt 2). Anschließend wird Ethylenoxid hinzugegeben was eine Polymerisation des Polyethylenoxidblockes zur Folge hat (Abbildung 29 Schritt 3). Der Polymerisationsprozess wurde durch Zugabe von leicht saurem Methanol oder Methyljodid terminiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft und in einem Reinigungsprozess enthaltene Verunreinigungen entfernt. Mittels Protonenresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ) wurde unter

Kenntnis des Molekulargewichts des PB-Blocks das Molekulargewicht des PEO-Blocks bestimmt. Eine Hydrierung von PB-*b*-PEO DBCP, bei denen der PB-Block ausschließlich aus 1,4-Verknüpfungen besteht, überführt dieses in PE-*b*-PEO DBCP (Abbildung 29 Schritt 4).

### **Chemische Charakterisierung**

Alle in dieser Arbeit verwendeten Polymere wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie charakterisiert. Anhand der unterschiedlichen Peaks der <sup>1</sup>H-NMR Spektren, die jeweils einer chemischer Verschiebung und damit einer Protonensorte entsprechen, konnten Aussagen über Struktur der jeweiligen DBCP getroffen werden. Die in den <sup>1</sup>H-NMR-Messungen ermittelten nicht korrigierten Peakflächen der verschiedenen Protonensorten der in dieser Arbeit verwendeten PB-*b*-PEO DBCP, des PE-*b*-PEO DBCP und des PE-*b*-PEO Blockcooligomers sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Block	PB		PEO	PE (hydriertes PB)		
	1,4	1,2		hydr. 1,4	hydr. 1,2	
<b>Verknüpfungstyp des Butadiens</b>	1,4	1,2	-	hydr. 1,4	hydr. 1,2	
<b>Protonen des Blockes</b>	=CH-	=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> O-	-CH <sub>2</sub> -	>CH-	-CH <sub>3</sub>
<b>P-10954-BdEO</b>	1,14	2,00	4,00	-	-	-
<b>P-3403-BdEO</b>	3,00	0,25	4,00	-	-	-
<b>hydriert P-3403-BdEO</b>	0,18	-	4,00	11,90	0,73	2,25
<b>525901</b>	-	-	79,56	24,84	0,61	1,10

**Tabelle 7:** In der Tabelle sind die Peakflächen der jeweiligen Protonen der PB-*b*-PEO DBCP, des PE-*b*-PEO DBCP und des PE-*b*-PEO Blockcooligomers aus den <sup>1</sup>H-NMR Spektren, welche für die folgenden Berechnungen relevant sind, zusammengefasst.

Der PB-Block der beiden PB-*b*-PEO DBCP bestand je nach Synthesebedingungen aus 1,2-Verknüpfungen oder 1,4-Verknüpfungen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Messungen gaben Aufschluss über den Anteil an 1,2-Verknüpfungen oder 1,4-Verknüpfungen in dem PB-Block des jeweiligen PB-*b*-PEO. Der Anteil an 1,2-Verknüpfungen ( $A_{1,2-PB}$ ) wurde dabei aus dem Verhältnis der [=CH<sub>2</sub>]-Protonen der 1,2-verknüpften Butadienmere zu den [=CH-]-Protonen der 1,4-verknüpften Butadienmere berechnet. Dabei musste der Flächenanteil des 1,4-Butadienprotonenpeaks korrigiert werden, da [=CH-]-Protonen sowohl in 1,2-verknüpften Butadienmeren als auch in 1,4-verknüpften Butadienmeren enthalten sind.

Zusätzlich wurde unter Kenntnis des Polymerisationsgrades des PB-Blockes ( $N_{PB}$ ) aus dem Verhältnis der Flächen unterhalb der Peaks der charakteristischen Protonen des PB-Blockes

(1,2- und 1,4-Verknüpfungen) der Polymerisationsgrad des PEO-Blockes ( $N_{PEO}$ ) berechnet. Auch hier muss der Flächenanteil des 1,4-Butadienprotonenpeaks korrigiert werden, da [=CH-]-Protonen sowohl bei 1,2-verknüpften Butadienmeren als auch bei 1,4-verknüpften Butadienmeren enthalten sind.  $N_{PB}$  ergibt sich aus dem Molekulargewicht des PB-Blockes ( $M_n^{PB}$ ), welcher vom Hersteller direkt bei der Synthese mittels SEC ermittelt wurde, geteilt durch das Molekulargewicht eines Butadienmeres. Mit  $N_{PEO}$  lässt sich durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht eines Ethylenoxidmeres das Molekulargewicht des PEO-Blockes ( $M_n^{PEO}$ ) bestimmen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen der PB-*b*-PEO dienten dazu die Herstellerangaben bezüglich des Molekulargewichts des PEO-Blockes ( $M_n^{PEO}$ ) zu überprüfen, welches vom Hersteller auf die gleiche Weise bestimmt wurde.

Auch das PE-*b*-PEO DBCP, welches durch Hydrierung des P-3403-BdEO hergestellt wurde, sowie das PE-*b*-PEO Blockcocoligomer (525901) wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen charakterisiert. Bei dem PE-*b*-PEO DBCP wurde anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Hydrierungsgrad sowie der Anteil an Ethylenverzweigungen bestimmt. Der Hydrierungsgrad ( $A_{Hydr.}$ ) ergibt sich aus dem Verhältnis der Peakflächen der nichthydrierten 1,4-Butadienprotonen [=CH-] zu dem der Ethylenprotonen [-CH<sub>2</sub>-]. Der Flächenanteil des Ethylenprotonenpeaks muss dabei korrigiert werden, da [-CH<sub>2</sub>-]-Protonen sowohl in den nichthydrierten 1,4-verknüpften Butadienmeren als auch in den hydrierten Butadienmeren enthalten sind. Mit Hilfe des Hydrierungsgrades wurde das Molekulargewicht des nichthydrierten ( $M_n^{PB}$ ) und hydrierten Teils (wird hier als  $M_n^{PE}$  bezeichnet, da der hydrierte Teil hauptsächlich aus PE-Wiederholungseinheiten besteht) des PB-Blockes berechnet. Der Anteil an Ethylenverzweigungen ( $A_{Verzw.}$ ) ergibt sich aus dem Verhältnis der Peakflächen der [>CH-] Protonen zu dem der Ethylenprotonen [-CH<sub>2</sub>-].

Für die Berechnung des Molekulargewichtes der beiden Blöcke des PE-*b*-PEO Blockcocoligomers (525901) wurde zusätzlich das Gesamtmolekulargewicht mittels SEC bestimmt, da die Herstellerangaben diesbezüglich unspezifisch waren. Bei der SEC Messung wurde ein mittleres Gesamtmolekulargewicht von 2540 g/mol und *PDI* von 1,25 ermittelt. Anhand des Verhältnisses der Peakfläche der Ethylenoxidprotonen [-CH<sub>2</sub>O-] des PEO-Blockes zu der der Ethylenprotonen [-CH<sub>2</sub>-] wurde das Molekulargewicht des PEO-Blockes ( $M_n^{PEO}$ ) und des PE-Blockes ( $M_n^{PE}$ ) aus dem mittels SEC bestimmten Gesamtmolekulargewicht (abzüglich des Molekulargewichts der Endgruppen) berechnet. Des Weiteren wurde wie oben beschrieben der Anteil an Ethylenverzweigungen ( $A_{Verzw.}$ ) bestimmt.

## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. PD Dr. Michael Gottschaldt (FSU Jena, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie): Durchführung der chemischen Charakterisierung der verwendeten Diblockcopolymer beziehungsweise des Blockooligomers
2. PD Dr. Achim Stolle (FSU Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie): Hydrierung des Polybutadien-*block*-Polyethylenoxid Diblockcopolymer
3. Dr. Giovanni Li Destri (Universität von Catania, Italien, Laboratory for Molecular Surfaces and Nanotechnology): Durchführung der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall an Blockooligomerdünnschichten
4. Dipl.-Ing Stefan Hölzer (FSU Jena, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie): Durchführung der morphologischen Charakterisierung des Polybutadien-*block*-Polyethylenoxid Diblockcopolymer im Bulk mittels *in-situ* Kleinwinkelröntgenstreuung
5. Dipl.-Phys. Matthias Arras (FSU Jena, Lehrstuhl für Materialwissenschaft): Durchführung der theoretische Analyse der Verbreiterung kristalliner Lamellen mittels der Hoffmannschen Nukleationstheorie
6. Christian Helbing, Paul Berke und Gina Calco (FSU Jena, Lehrstuhl für Materialwissenschaft): Charakterisierung von Diblockcopolymerdünnschichten im Rahmen von mir betreuten Abschlussarbeiten beziehungsweise eines Studentenaustauschprogramms.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungsbeziehungsweise Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt. Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 26. September 2013

Robert Schulze