

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß das Konzept des Parakristalls die Möglichkeit bietet, nicht kristalline Festkörper und Flüssigkeiten in ihrem atomaren Aufbau eingehender quantitativ zu beschreiben, als dies mit den konventionellen Theorien möglich ist. Der Dualismus zwischen kristallinen und amorphen Ordnungszuständen wird durch neue statistische Begriffe überwunden. Insbesondere kommt man so zu einem Verständnis dafür, daß hochdisperse kolloide Zustände durch parakristalline Atomanordnungen erklärt werden können. Wie sich zeigen läßt, steht der den parakristallinen Zustand beschreibende g -Faktor mit dem mittleren Teilchendurchmesser in der Relation:

$$\bar{D} = \alpha^2 \bar{a}/g^2.$$

Dabei ist \bar{a} der Netzebenenabstand der betrachteten Netzebenenchar und \bar{D} die mittlere Ausdehnung des parakristallinen Teilchens senkrecht zu den betrachteten Netzebenen. Die Zahl α kennzeichnet den Charakter der die Netzebenenchar zusammenhaltenden chemischen Bindung. Für den mit Al dotierten Ammoniakatalysator ebenso wie für die Mikrofibrillen und Mosaikblöckchen in heiß verstrecktem und in kristallisiertem linearen Polyäthylen ist $\alpha \sim 0,15$, für gewisse Netzebenenchar dabei systematisch von diesem Wert etwas abweichend.

Eine Reihe von Metallschmelzen wurden durch Faltungspolymere als polyparakristalline Strukturen analysiert, wobei α auch für sie einen ähnlichen Wert hat.

Summary

The theory of paracrystals is applied to the atomistic structure of non-crystalline solids and molten metals. The dualism between the conventional theories of crystals and amorphous matter is removed by means of new statistical parameters. There exists a relation between the g -factor and the mean particle diameter \bar{D} .

$$\bar{D} = \alpha^2 \bar{a}/g^2$$

\bar{a} is the averaged lattice distance of the family of netplanes under consideration. α is a number depending on the chemical character of the forces between the netplanes. Its value is near 0,15 for the Ammonia catalyst promoted with Al as well as for the micro fibrills and mosaic blocks in hot stretched respective solution crystallized linear polyethylene.

A series of atomic density distribution curves of molten metals are analysed by the paracrystalline convolution polynom and can be described as polyparakristalline structures. α has a similar value near 0,15.

Literatur

- 1) *Prins, I. A.*, Physics of Noncrystalline Solids, S. I (Amsterdam 1965).
- 2) *Debye, P. P.*, Phys. Z. **31**, 348 (1930).
- 3) *Hosemann, R., G. Schoknecht und W. Kast*, Forschungsbericht Nr. 173 des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen (1956).
- 4) *Hosemann, R. and S. N. Bagchi*, Direct Analysis of Diffraction by Mater (Amsterdam 1962).
- 5) *Hosemann, R., A. Preisinger und W. Vogel*, Ber. Buns. Ges. **70**, 796 (1966).
- 6) *Bonart, R. and R. Hosemann*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **186**, 16 (1962).
- 7) *Hosemann, R., F. J. Baltá Calleja und W. Wilke*, Abh. Dtsch. Akad. Wiss., Klasse Chemie, Geol. Biol. **3**, 79 (1965); *Hosemann, R. und W. Wilke*, Faserforsch. u. Textiltechn. **15**, 522 (1964).
- 8) *Hosemann, R., W. Wilke und F. J. Baltá Calleja*, Acta Cryst. **21**, 118 (1966).
- 9) *Hosemann, R. und W. Wilke*, Faserforsch. u. Textiltechn. (im Druck).
- 10) *Hosemann, R. und H. Čačković*, Vortrag auf dem 3. erweiterten Kolloquium, Die Feinstruktur der Hochpolymeren (Berlin 1966).
- 11) *Baltá Calleja, F. J., R. Hosemann, and W. Wilke*, J. Polymer Sci. (im Druck).
- 12) *Glenz, W., H. G. Kilian und F. H. Müller*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **206**, 104 (1965).
- 13) *Kaplow, R., S. L. Strong and B. L. Averbach*, Phys. Rev. **138**, A 1336 (1965).
- 14) *Hosemann, R. und K. Lemm*, Physics of Noncrystalline Solids, S. 85 (Amsterdam 1965). *Hosemann, R., K. Lemm, and W. Wilke*, Molecular Crystals (im Druck).
- 15) *Pfannenschmid, O.*, Z. Naturforsch. **15a**, 603 (1960).

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. R. Hosemann, Dr. K. Lemm, Dipl.-Phys. A. Schönfeld und Dr. W. Wilke,
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 1 Berlin

Aus dem Meß- und Prüflaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Strukturuntersuchungen an Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymeren*)

Von H. Hendus, K.-H. Illers und E. Ropte

Mit 12 Abbildungen in 22 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1966)

Styrol-Butadien-Blockcopolymeren können bei einem geeigneten Dreiblockaufbau mit ungestörten Sequenzen interessante physikalische und technische Eigenschaften haben (1). Durch die Entmischung der Komponenten bilden sich in einem Blockcopolymeren der Struktur $S_x B_y S_x$ Polystyrolbereiche, die über eine Polybutadienphase miteinander verbunden sind. Mit dieser Art von physika-

lischer Vernetzung haben solche Produkte im Temperaturbereich zwischen den Glastemperaturen der beiden Komponenten eine gummiähnliche Elastizität und eine hohe Zugfestigkeit und lassen sich oberhalb der Glastemperatur des Polystyrols plastisch verarbeiten. Copolymerisate mit der umgekehrten Blockstruktur $B_x S_y B_x$ sind wohl thermoplastisch und gummiähnlich, haben aber keine Zugfestigkeit, weil die Polybutadien-Kettenenden entschlaufen und aneinander abgleiten können.

*) Herrn Prof. Dr. F. H. Müller zum 60. Geburtstag gewidmet.

Im folgenden wird über Strukturuntersuchungen an $S_xB_yS_x$ -Blockcopolymeren¹⁾ mit verschiedenen physikalischen Methoden berichtet. Dabei wurde untersucht:

1. Mit der Ultrarotspektroskopie und der hochauflösenden Kernresonanz²⁾:

- die Polybutadienkonfiguration
- das Konzentrationsverhältnis Styrol zu Butadien
- die Blockstruktur

2. mit der Torsionsschwingungsmethode die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' und des Verlustmoduls G''

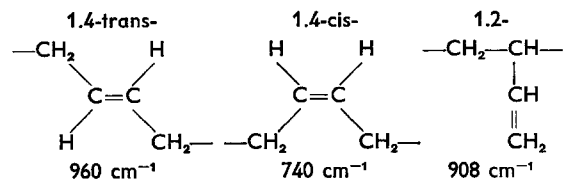
3. mit dem Elektronenmikroskop die Verteilung der Bereiche der entmischten Phasen

4. mit der Röntgenkleinwinkelstreuung die Periodizität der durch die Phasentrennung entstehenden parakristallinen Struktur.

1. UR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen

a) Bestimmung der Polybutadienkonfiguration

Zur quantitativen Bestimmung der Isomerenverteilung aus dem UR-Spektrum dienen die charakteristischen CH-Deformationsschwingungen der drei Konfigurationen mit folgenden Bandenlagen (2, 3):



Wie ein Vergleich der Spektren in Abb. 1 oben und Mitte zeigt, sind beim Copolymeren diese Analysenbanden z. T. durch intensive Polystyrolbanden überlagert. Deshalb wurde mit einer Polystyrollösung geeigneter Konzentration im Vergleichsstrahl die Styrolabsorption kompensiert. Aus dem so erhaltenen reinen Spektrum der Polybutadienkomponente (Abb. 1 unten) konnte dann die Butadienkonfiguration nach bekannten Methoden bestimmt werden.

Das Konzentrationsverhältnis der 1.2-Einheiten zu den 1.4-Einheiten läßt sich quantitativ auch aus den normierten Intensitäten der NMR-Signale der $\text{CH}_2=\text{CH}$ - und der $-\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen ermitteln. Wie Abb. 2

¹⁾ Die Proben wurden von Herrn Dr. H. Hofmann, Kunststofflaboratorium, hergestellt und uns freundlicherweise für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

²⁾ Herrn Dr. Brügel, Hauptlaboratorium, sei auch an dieser Stelle für die Kernresonanzmessungen und die Diskussion der Meßergebnisse gedankt.

zeigt, entsprechen, bezogen auf die Linie von Tetramethylsilan ($\delta = 0$), den Protonen der cis- und trans- $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen eine Linie bei 5.3 ppm, und den Protonen der ($\text{CH}_2=$)-Gruppen die Linien bei 5.1 bis

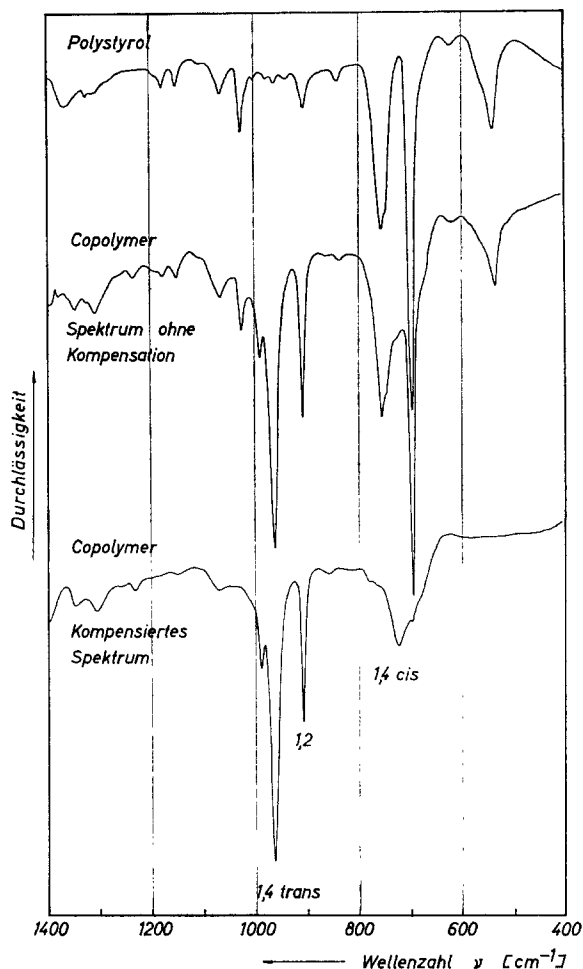


Abb. 1. UR-Spektrum eines Styrol-Butadien-Copolymeren, Kompensation der Styrolkomponente zur Bestimmung der Butadienkonfigurationen

4.6 ppm. Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, daß zu der Intensität des Signals bei 5.3 ppm auch noch das $=\text{CH}$ -Signal der Vinylgruppe beiträgt.

b) Bestimmung des Styrolgehaltes

Der Styrolgehalt wurde über das NMR-Spektrum (Abb. 2) aus den normierten Intensitäten der Aromatensignale bei 7.1 bis 6.5 ppm und der Signale der $\text{CH}_2=\text{CH}$ - und $-\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen bestimmt.

c) Nachweis der Blockstruktur

Über die Blockstruktur von Styrol-Butadien-Copolymeren lassen sich sowohl aus

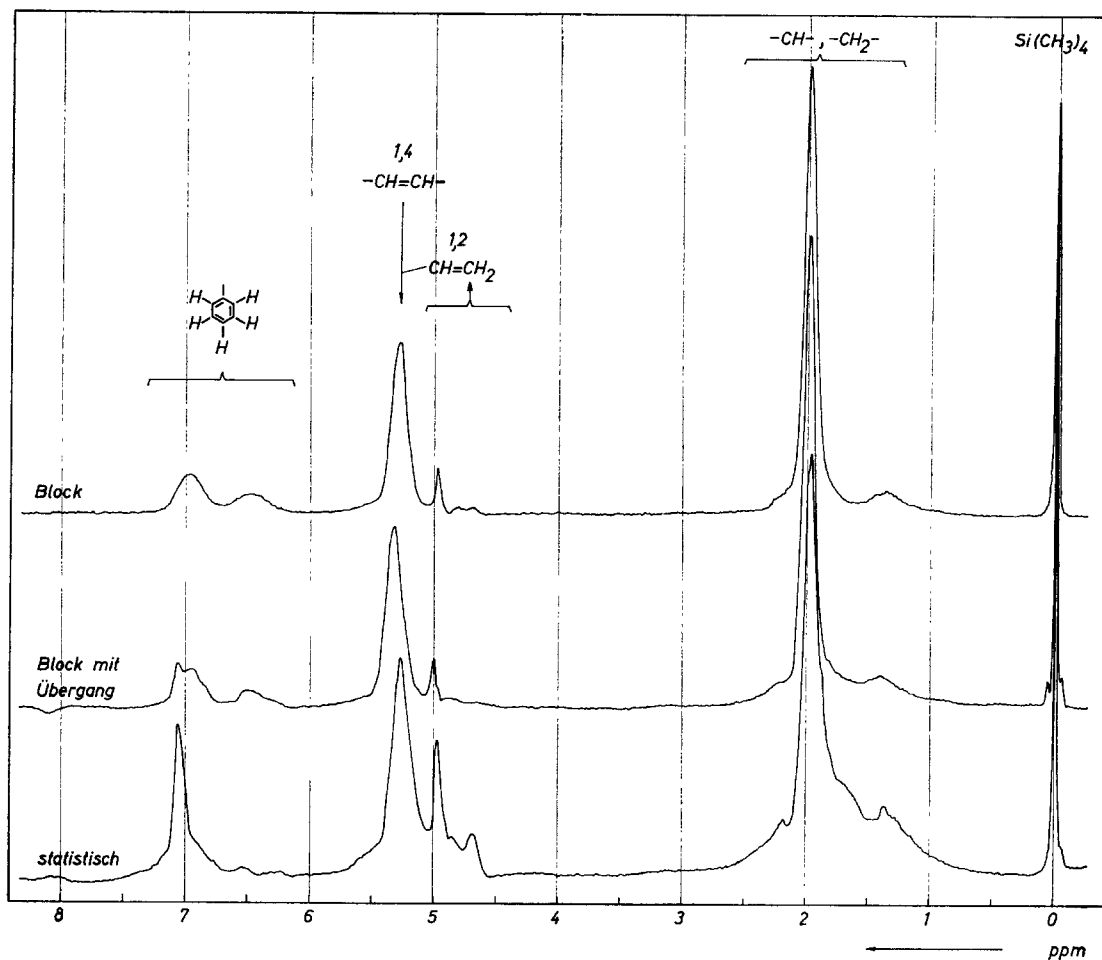


Abb. 2. Kernresonanzspektren verschiedenartiger Styrol-Butadien-Copolymerer mit 25 Gew.-% Styrol

den UR-Spektren als auch aus den NMR-Spektren Schlüsse ziehen. Die intensive Bande bei 540 cm^{-1} im UR-Spektrum von ataktischem Polystyrol (Abb. 1 oben) entspricht einer substituentenabhängigen Benzolringschwingung, die mit einer Deformation des aliphatischen $-\text{C}-\text{C}-$ Gerüsts über mehrere Monomereinheiten koppelt. In den UR-Spektren von Styrolcopolymeren hängen Lage und Intensität dieser Bande von der Länge n der Styrolsequenzen ab (4). Beim Vorliegen langer Styrolsequenzen mit $n > 6$ besitzt sie mit 540 cm^{-1} die gleiche Lage wie bei Polystyrol. Unterschreitet n aber den Grenzwert von ca. 6, so verschiebt sich die Bande mit abnehmendem n von 545 nach 560 cm^{-1} ($n = 1$) bei gleichzeitiger Intensitätsverringernng. Der Sequenzlängenbereich $n = 1$ bis $n = \sim 6$ entspricht jedoch statistischen Styrolcopolymeren, während das ausschließliche Auftreten von Styrolsequenzen mit $n > 6$ nur durch Blockcopolymerisation zu erreichen ist.

In Abb. 3 sind als Beispiel die UR-Spektren von drei Styrol-Butadien-Copolymeren mit gleicher Bruttozusammensetzung (25 Gew.-% Styrol, 75 Gew.-% Butadien) wiedergegeben. Das statistische Copolymere zeigt eine breite Bande bei $560\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, die vorwiegend den isolierten Styroleinheiten sowie wenigen kurzen Sequenzen ($n = 2$ und 3) zuzuschreiben ist. Bei den Blockcopolymeren tritt nun, je nach Herstellungsart, entweder nur die Bande bei 540 cm^{-1} auf (Abb. 3 oben), oder aber diese Bande ist von einer weiteren Bande bei ca. 550 cm^{-1} überlagert (Abb. 3 Mitte). Bei der Polymerisation der Probe, die das mittlere Spektrum liefert, waren demnach bei der Zugabe der dem ersten Polymerisationsschritt folgenden Monomeren noch Reste des vorangegangenen Monomeren vorhanden, so daß zwischen den Blöcken Übergangsbereiche mit statistischer Struktur entstehen konnten. Dagegen wurde bei der Herstellung der Probe des oberen Spektrums die Apparatur zwischen den Polymerisations-

schritten jeweils sorgfältig gespült, wodurch die Übergänge von den Polybutadiensequenzen zu den Styrolsequenzen und umgekehrt scharf und die Sequenzen selbst ungestört sind.

Die gleichen Aussagen liefern auch die Signale der aromatischen Protonen bei 7.1

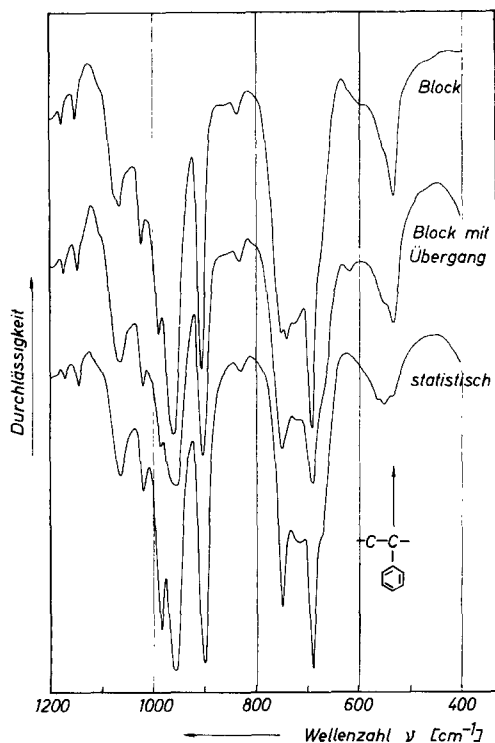


Abb. 3. UR-Spektren verschiedenartiger Styrol-Butadien-Copolymerer mit 25 Gew.-% Styrol

bis 6.5 ppm in den NMR-Spektren der 3 Copolymeren (Abb. 2). Das reine Blockcopolymer ohne Übergangsbereich zeigt wie Polystyrol zwei breite Linien bei 6.9 und 6.5 ppm. Dagegen tritt bei dem statistischen Copolymeren eine schmale Linie bei 7.1 ppm auf, die nach kleineren δ -Werten verbreitert ist. Sie entspricht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Bovey u. a. (5) isolierten Styroleinheiten und kurzen Styrolsequenzen. Das Blockcopolymer mit Übergangsbereich zeigt neben den intensiven Signalen der langen Styrolsequenzen bei 6.9 und 6.5 ppm eine schwache Schulter bei 7.1 ppm, die der statistischen Anordnung im Übergangsbereich entspricht.

Somit kann übereinstimmend aus den UR- und NMR-Spektren eine Aussage über das Vorliegen einer statistischen Anordnung oder einer Blockstruktur der Copolymeren getroffen werden.

2. Die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' und des Verlustmoduls G''

Der Schubmodul G' und der Verlustmodul G'' der $S_xB_yS_x$ -Blockcopolymeren wurden mit der Torsionsschwingungsmethode bei der Frequenz 1 Hz im Temperaturbereich zwischen -120°C und $+160^\circ\text{C}$ untersucht. Die Abb. 4 und 5 zeigen für einen Teil der untersuchten Proben die Temperaturabhängigkeit dieser Größen. Die Polybutadienkomponente hat bei allen Proben, außer Probe 7, durchschnittlich 14% 1.2-, 51% 1.4-trans- und 35% 1.4-cis-Konfiguration. Die Polybutadienkomponente der Probe 7 hat dagegen 90% 1.2-Konfiguration und den Rest in 1.4-Konfiguration. Der Styrolanteil der Proben variiert von 66% bis 19%.

Die Meßergebnisse lassen eindeutig erkennen, daß es sich bei allen untersuchten Proben um Zweiphasensysteme handelt. Die Styrol- und die Butadienblöcke haben sich demnach zu getrennten Phasen entmischt. Man erkennt dies in Abb. 4 und 5 an dem Auftreten der für die reinen Polybutadiene der obigen Isomerenverteilung charakteristischen Modulstufen und Verlustmaxima bei den Glastemperaturen von etwa -90°C und -8°C . Beim reinen 1.4-Polybutadien liegt das Verlustmaximum bei -105°C und bei reinem 1.2-Polybutadien bei $+2^\circ\text{C}$. Durch die Anteile von etwa 14% 1.2- bzw. 10% 1.4-Konfiguration ist die Glas-temperatur jeweils zu etwas höherer bzw. etwas tieferer Temperatur verschoben.

Bei den Proben 1–6 sind der Schubmodul und der Verlustmodul oberhalb der Glas-temperatur der Polybutadienphase um so niedriger, je niedriger der Styrolanteil ist. Die Polystyrolerweichung ist beim Schubmodul an der mit kleiner werdendem Styrolanteil abnehmend ausgeprägten Stufe und beim Verlustmodul an dem mehr oder weniger ausgeprägten Maximum erkennbar. Die Glas-temperatur ist aus den Kurven nur bei den höheren Styrolkonzentrationen zu entnehmen. Man gewinnt aber dennoch aus den vorliegenden Messungen den Eindruck, daß sich das entsprechende G'' -Maximum mit abnehmendem Styrolgehalt zu tieferen Temperaturen verschiebt. Es scheint, daß sich hier eine Abhängigkeit der Glas-temperatur von der Dispersität der Polystyrolphase bemerkbar macht (vgl. Abb. 8). Daß die 1.2-Polybutadien enthaltende Probe 7 mit nur 19% Polystyrol oberhalb der Glas-temperatur der Polybutadienphase mit steigender Temperatur sehr schnell den Zusammenhalt

verliert, hängt offenbar mit dem gleichen Effekt zusammen.

Auffallend ist nun, daß alle Proben nach dem Erweichen der Polystyrolphase nicht auseinander fließen, sondern bis zu merklich höheren Temperaturen, z. T. bis über 150 °C

rend der Messung der Moduln bei höheren Temperaturen vernetzte und und ihrerseits die Proben über die Glas-temperatur der Polystyrolphase hinaus zusammenhielt.

In Abb. 6 sind die bei 20 °C gemessenen spezifischen Volumina V_s und die Schub-

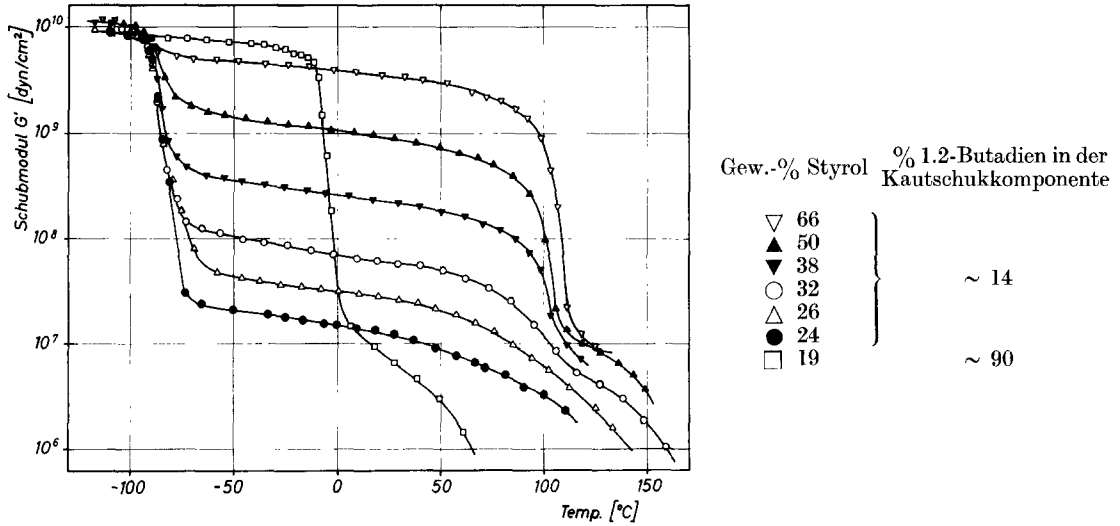


Abb. 4. Schubmodul G' (1 Hz) von SBS-Dreiblockcopolymeren mit verschiedenem Styrolanteil in Abhängigkeit von der Temperatur

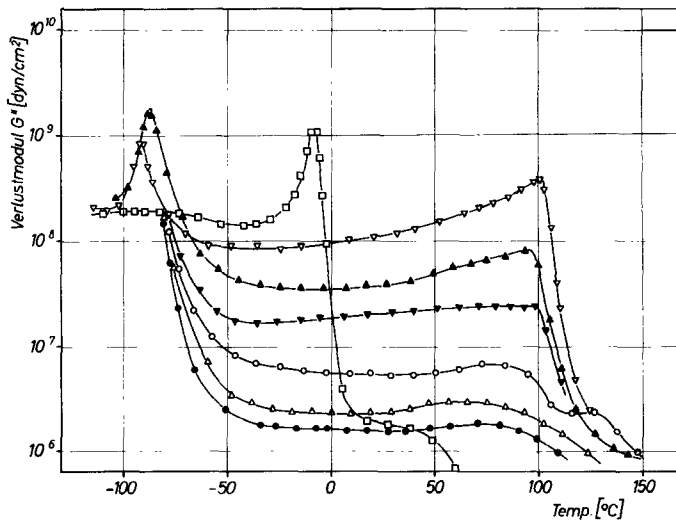


Abb. 5. Verlustmodul G'' (1 Hz) von SBS-Dreiblockcopolymeren mit verschiedenem Styrolanteil (s. Abb. 4) in Abhängigkeit von der Temperatur

noch Moduln über 10⁶ dyn/cm² aufweisen. Die Schubmodulkurven, ausgenommen die der Proben 6 und 7, haben in diesem Temperaturbereich eine ausgeprägte Schulter und die Verlustmodulkurven eine Abflachung oder, wie bei der Probe 4, ein Maximum. Ein nach der Messung vorgenommener Lösungsversuch ergab, daß die Kautschukphase wäh-

modulwerte G' über dem Styrolanteil in Gew.-% aufgetragen. Durch die V_s -Werte läßt sich eine Gerade legen, die bei den Konzentrationen 0 und 100% auf die Werte des reinen Polybutadiens bzw. Polystyrols trifft. Demnach verhalten sich die spezifischen Volumina der beiden Phasen additiv. Zum Vergleich ist in Abb. 6 (gestrichelte Linie)

das spezifische Volumen von statistischen Styrol-Butadien Copolymeren (6) eingezeichnet. Im Gegensatz zu den Blockcopolymeren erhält man zwei Geraden, die sich bei der Styrolkonzentration schneiden, für die die Glastemperatur 20 °C beträgt.

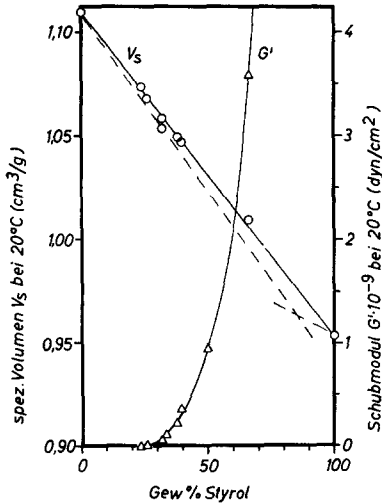


Abb. 6. Spezifisches Volumen und Schubmodul G' (1 Hz) von SBS-Dreiblockcopolymeren und das spezifische Volumen von statistischen Styrol-Butadien-Copolymeren [gestrichelte Linie, nach (6)] in Abhängigkeit vom Styrolanteil

Aus der Abhängigkeit der im linearen Maßstab aufgetragenen G' -Werte von der Styrolkonzentration ergibt sich, daß eine merkliche Versteifung der Proben erst ab etwa 50% Styrol einsetzt. Bei 50% Styrol beträgt G' erst etwa 10% des G' -Wertes von reinem Polystyrol. Der steile Anstieg von G' ab 50% Styrol ist durch die zunehmende Kohärenz der Polystyrolphase bedingt.

3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Über zweidimensional geordnete Strukturen in Styrol-Butadien-Blockcopolymeren berichtete *Vanzo* (7). Diese äußerten sich in schillernden Farben von Toluol-Lösungen und konnten auch in elektronenmikroskopisch untersuchten Oberflächenabdrücken von gegossenen Filmen nachgewiesen werden.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die geordneten Strukturen in $S_xB_yS_x$ -Blockcopolymeren durch die Kontrastierung der Polybutadienphase mit OsO_4 (8, 9, 10) elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht. Abb. 7 zeigt drei Aufnahmen einer Probe mit 38 Gew.-% Styrol, links von einem Ultramikrotomschnitt einer oberhalb 100 °C gepreßten Platte, in der Mitte von einem aus Lösung gewonnenen sehr dünnen Film und rechts von einem um ungefähr 100% gedehnten Film. Mit einem Ultramikrotomschnitt einer aus Lösung hergestellten Platte ergibt sich ungefähr das gleiche Bild wie beim Lösungsfilm. Aus der Lösung bildet sich demnach bei der Entmischung eine geordnetere Struktur als aus der Schmelze.

Die Polystyrolphase erscheint auf den Aufnahmen hell, die Polybutadienphase dunkel. Die Entmischung der beiden Phasen erfolgt beim vorliegenden Gewichtsverhältnis von 38% Styrol : 62% Butadien, was einem Volumenverhältnis von 33% : 67% entspricht, in länglichen, gewundenen und in der Filmebene liegenden Bereichen. Da sich die Volumina wie 1 : 2 verhalten, ist die Polybutadienphase in sich zusammenhängender als die Polystyrolphase.

Der Durchmesser der Bänder beider Phasen ist sehr gleichmäßig und beträgt im

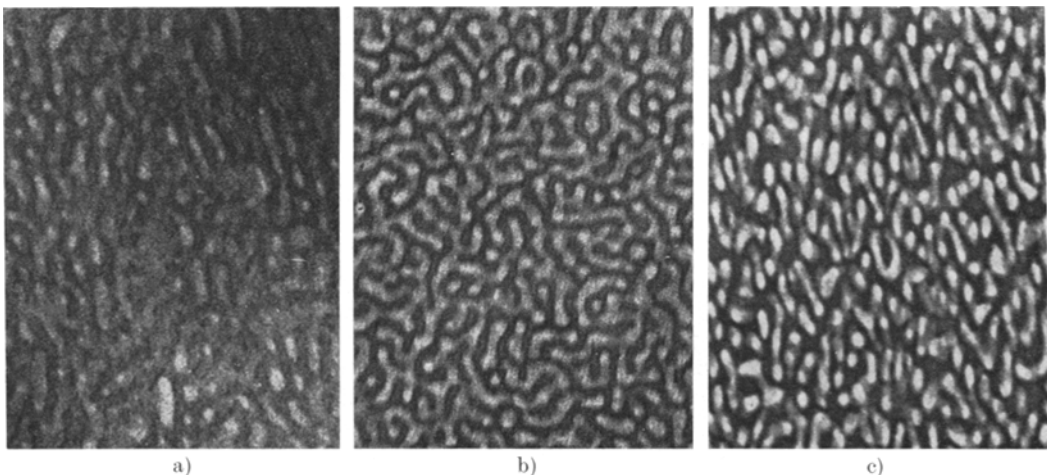


Abb. 7. Struktur eines SBS-Dreiblockcopolymeren mit 38 Gew.-% Styrol ($\lambda = 0,1 \mu$, Polystyrolphase hell, Polybutadienphase dunkel) a) Ultramikrotomschnitt einer Preßplatte, b) Film aus Lösung, c) Film aus Lösung etwa 100% gedehnt (Dehnrichtung vertikal)

Mittel etwa 150 Å. Diese Regelmäßigkeit hängt vermutlich damit zusammen, daß alle Moleküle etwa gleich lang sind und die gleiche Sequenzfolge und die gleichen Sequenzlängen haben. Wie die Moleküle im einzelnen in dieser Phasenstruktur angeordnet sind, ist noch nicht bekannt. Sicher ist nur, daß von einem großen Teil der Dreiblockmoleküle die beiden äußeren Polystyrolsequenzen

parallel zur Dehnrichtung gemessen ist der mittlere Abstand zwischen zwei Polystyrolbereichen merklich kleiner bzw. größer als der mittlere Abstand im ungedehnten Film.

Welchen Einfluß der Polystyrolanteil auf die morphologische Struktur der Dreiblockcopolymeren hat, zeigt Abb. 8. Bei 84 Gew.-% oder 81 Vol.-% ist die Polystyrolphase kohärent und die Polybutadienphase inkohärent.

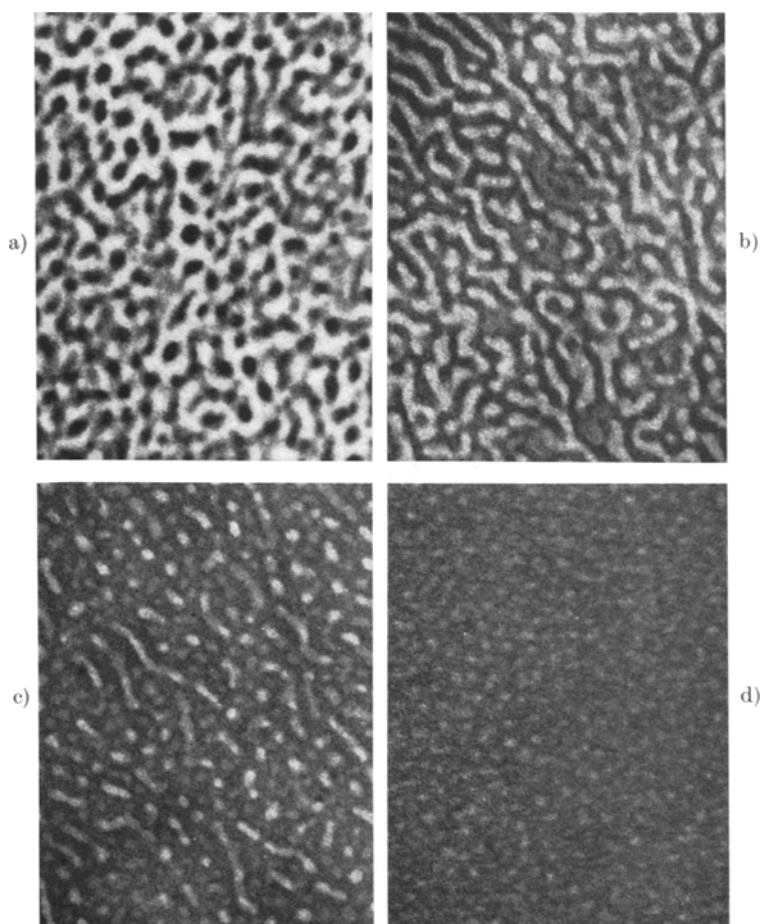


Abb. 8. Strukturen von SBS-Dreiblockcopolymeren mit verschiedenem Styrolanteil und fast gleichem K -Wert (~ 65) (Lösungsfilm, $\mu = 0,1$) a) 84 Gew.-% Styrol, b) 55 Gew.-% Styrol, c) 31 Gew.-% Styrol, d) 12 Gew.-% Styrol

in verschiedenen Polystyrolblöckchen verankert sind, und die Polybutadiensequenz das dazwischen liegende Polybutadienband durchläuft. Die enorm hohe Reißfestigkeit des Materials wäre anders kaum zu verstehen.

Beim Dehnen eines solchen Films ordnen sich die Polystyrol- und Polybutadienbänder weitgehend parallel zur Dehnrichtung. Vermutlich wird dabei ein Teil der Polystyrolbänder plastisch verformt oder gebrochen. Auch die Deformation der Polybutadienphase ist deutlich zu erkennen. Senkrecht und paral-

läufig zur Dehnrichtung gemessen ist der mittlere Abstand zwischen zwei Polystyrolbereichen merklich kleiner bzw. größer als der mittlere Abstand im ungedehnten Film. Bei 55 Gew.-%, entsprechend 50 Vol.-%, sind beide Phasen in sich weitgehend kohärent. Bei 31 Gew.-% oder 26 Vol.-% Polystyrol haben sich die Verhältnisse umgekehrt, die Polybutadienphase ist kohärent geworden und die Polystyrolphase inkohärent. Mit 12 Gew.-% oder 10 Vol.-% Polystyrol werden die Polystyrolbereiche sehr klein. Sie haben hier einen mittleren Durchmesser von ungefähr 80–90 Å. Auch bei 7 Gew.-% Polystyrol läßt sich die Polystyrolphase noch nachweisen. Mit abnehmen-

dem Polystyrolanteil nimmt die Schärfe der Phasengrenzen auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen jedoch merklich ab.

Der mittlere Abstand von Teilchen gleicher Phasen auf den Aufnahmen der verschiedenen Proben in Abb. 8 unterscheidet sich kaum. Alle vier Proben haben den glei-

bedingt, dann nimmt auch der mittlere Abstand von Teilchen gleicher Phase zu, wie aus den drei Aufnahmen in Abb. 9 zu ersehen ist. Die mittleren senkrechten Abstände der bandförmigen Polystyrolbereiche verhalten sich bei den gezeigten Beispielen ungefähr wie 2:3:8.

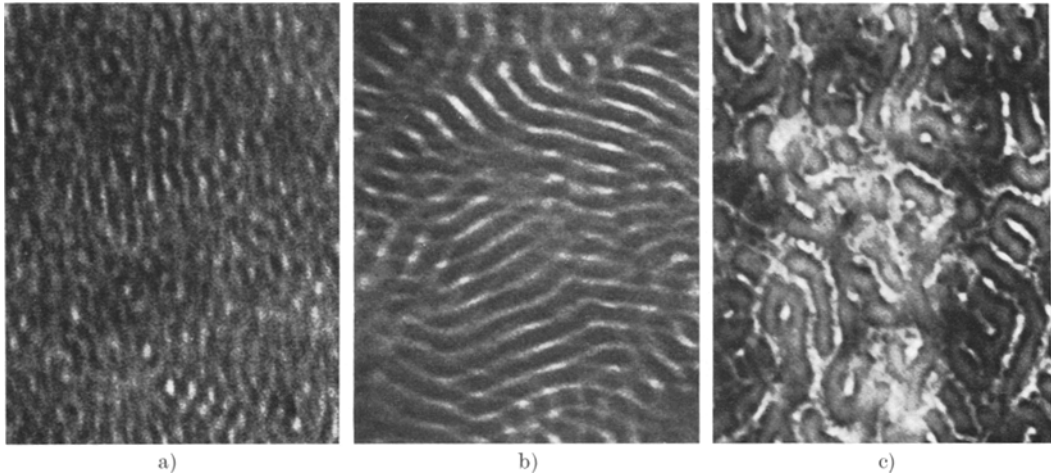


Abb. 9. Strukturen von SBS-Dreiblockcopolymeren mit verschiedenem K -Wert und fast gleichem Styrolanteil (~ 32 Gew.-%) (Ultramikrotomschnitte) a) K -Wert 58 |—| $0,1 \mu$, b) K -Wert 73 |—| $0,1 \mu$, c) K -Wert 98 |—| $0,1 \mu$

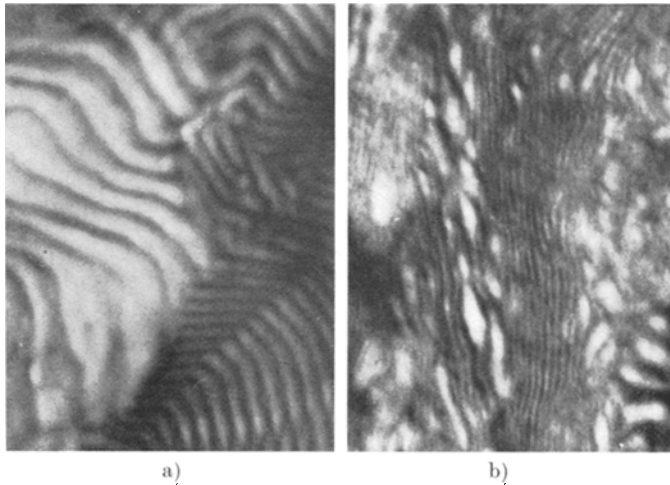


Abb. 10. SBS-Dreiblockcopolymeres (81 Gew.-% Styrol) mit drei verschiedenen Strukturperioden (Ultramikrotomschnitte, a) |—| $0,1 \mu$, b) |—| $0,1 \mu$)

chen aus der Viskosität einprozentiger Benzollösungen ermittelten K -Wert (11), der hier stellvertretend für andere molekulare Bestimmungsgrößen in grober Näherung die Proben charakterisieren soll.

Wird jedoch bei etwa gleichbleibendem Polystyrolanteil die Länge der Sequenzen und damit auch die Länge der Moleküle vergrößert, was einen Anstieg des K -Wertes

Ein interessantes Ergebnis brachte die Untersuchung einer Probe, die so polymerisiert wurde, daß sie Moleküllängen im Verhältnis 4:2:1 enthält. Bei der Durchmusterung der Ultramikrotomschnitte von einem aus Lösung gewonnenen Film wurden, wie die Aufnahmen in Abb. 10 zeigen, drei geordnete Strukturen mit verschiedenen Perioden gefunden. Offensichtlich trat unter den

günstigen Bedingungen der Filmbildung aus der Lösung eine Fraktionierung ein. Die drei Perioden wurden auch mit der Röntgenkleinwinkelstreuung, über die im folgenden Abschnitt berichtet wird, festgestellt. Sie betragen 700, 350 und 160 Å.

4. Röntgen-Kleinwinkelinterferenzen

Die überraschend gute, an parakristalline Strukturmodelle (12, 13) erinnernde Ordnung in diesen $S_xB_yS_x$ -Copolymeren gab den Anlaß, aus Lösung gewonnene, etwa 1 mm dicke Filme mit der Röntgenkleinwinkelstreuung zu untersuchen. Die Aufnahme in Abb. 11a) von der in Abb. 7b) gezeigten Probe zeigt

entmischten Filmen oder in den Ultramikrotomschnitten kontrahiert, wodurch die Polystyrolblöckchen einen kleineren Abstand voneinander haben als in den kompakten Proben, die für die Röntgenuntersuchung benutzt wurden.

Beim erstmaligen Dehnen einer gepreßten oder aus Lösung hergestellten Folie aus einem Blockcopolymeren mit 38 Gew.-% Styrol (vgl. Abb. 7) bildet sich eine necking-Zone. Nach dem Entlasten bleibt eine Restdehnung, die erst nach Erwärmen der Probe über die Glastemperatur des Polystyrols verschwindet. Die Kleinwinkelinterferenz einer solchen Probe mit bleibender Dehnung

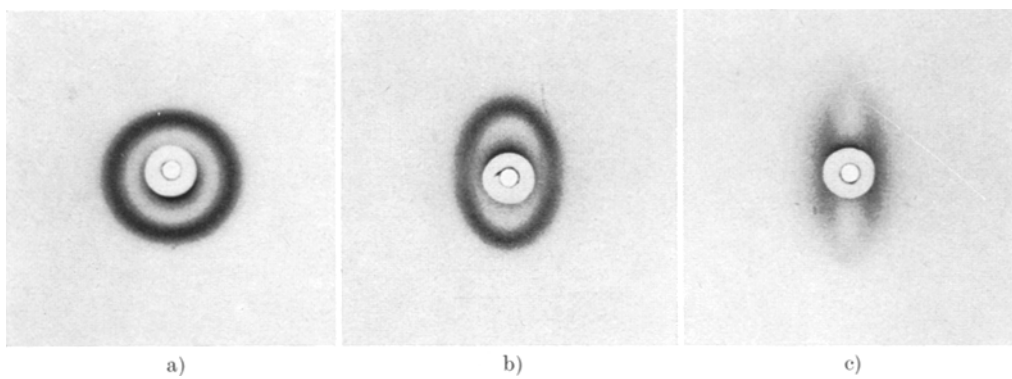


Abb. 11. Röntgenkleinwinkelinterferenzen eines SBS-Dreiblockcopolymeren mit 39 Gew.-% Styrol (Vergr. 2,15:1) a) Film aus Lösung; $d = 340$ Å, b) Film über necking einmal gedehnt und entlastet; $d_1 = 425$ Å, $d_2 = 295$ Å, c) Film b) erneut um 100% gedehnt; $d_1 \sim 900$ Å, $d_2 = 215$ Å [bei b) und c) liegt die Dehnrichtung horizontal]

einen relativ scharfen Ring, der einer Periode d von 340 Å entspricht. Typisch für die parakristalline Struktur, in der die Bausteine, im vorliegenden Fall die kolloidalen Bereiche der Polybutadien- und der Polystyrolphase, nicht mehr so gut geordnet sind wie in einem Kristall, ist die sehr schwache Intensität der zweiten Ordnung und das Fehlen weiterer Ordnungen. Der Interferenzring der in Abb. 7a) gezeigten gepreßten Probe ist nur etwas weniger scharf. Die röntgenographisch gefundene Periode ist ungefähr 40 Å größer als der aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme entnommene mittlere senkrechte Abstand der Polystyrol- oder der Polybutadienbänder. Eine Differenz in diesem Sinne wurde bei fast allen untersuchten Proben festgestellt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von nur schräg beschatteten Filmen zeigten, daß eine Phase aus der Filmebene herausragt. Dies zeigten auch die Oberflächenabdrücke von Styrol-Butadienblockcopolymeren (7). Vermutlich handelt es sich hierbei um die Polybutadienphase, die sich in den sehr dünnen, nur zweidimensional

ist bei gleichbleibender Schärfe oval deformiert (Abb. 11 b). In Dehnrichtung beträgt die Periode 425 Å und senkrecht dazu 295 Å. Die bei der Dehnung der Folie orientierten und dabei z. T. wohl auch deformierten Polystyrolbereiche können nach dem Entlasten der Probe nicht wieder in ihre ursprüngliche Lage zurück. Bei einer erneuten Dehnung der Folie um 100% hat die Kleinwinkelinterferenz die Form einer sehr schmalen Ellipse mit einer schichtlinienartigen Intensitätshäufung (Abb. 11 c). Die Perioden sind in Dehnrichtung etwa 900 Å und senkrecht dazu etwa 215 Å. Die zuletzt genannte Periode stimmt relativ gut mit dem senkrecht zur Dehnrichtung gemessenen mittleren Abstand der Polystyrolbänder in Abb. 7c) überein. In Dehnrichtung ist dagegen in Abb. 7c) eine mittlere Periode von 900 Å nicht unmittelbar zu erkennen. Nur die mittlere Länge der Polystyrolbereiche bewegt sich mit großer Schwankungsbreite ungefähr in dieser Größenordnung. Ein Vergleich der Röntgenperiode mit dem elektronenmikroskopischen Bild ist aber insofern proble-

matisch, als die Röntgenperiode an einer gedehnten dreidimensionalen Probe gemessen wurde, das elektronenmikroskopische Bild dagegen den gedehnten Zustand einer praktisch zweidimensionalen Probe wiedergibt. Abgesehen davon sind die beschriebenen Ergebnisse aufschlußreich, da sie unmittelbar die tatsächlichen Strukturen zeigen, die zu den aufgenommenen Röntgeninterferenzen führen.

Wie aus den Abb. 8 und 9 hervorgeht, wird die Periodizität in der Struktur der Dreiblockcopolymeren im wesentlichen durch die

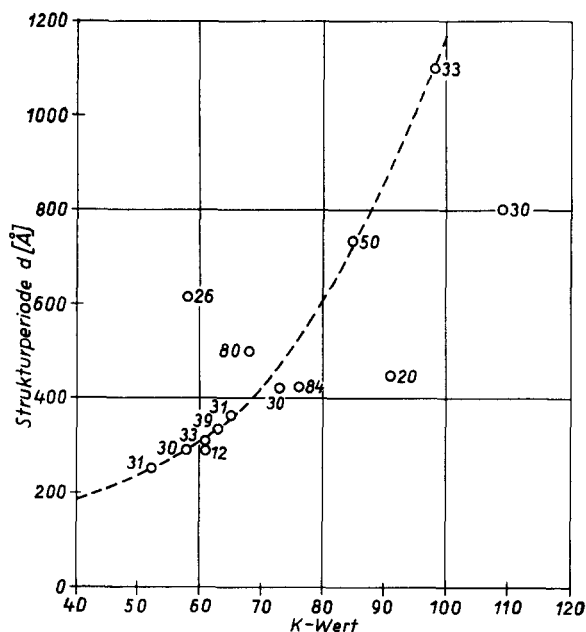


Abb. 12. Röntgenkleinwinkelperiode d von SBS-Dreiblockcopolymeren mit unterschiedlichem Styrolgehalt in Abhängigkeit vom K -Wert

im K -Wert sich anzeigende Molekülgröße und kaum durch den prozentualen Anteil der Komponenten bestimmt. In Abb. 12 sind die an den untersuchten Proben gemessenen Röntgenperioden über den K -Wert aufgetragen und der zugehörige Polystyrolanteil angegeben. Kleinwinkelperioden bis 600 Å wurden in einer *Kiessig*-Kammer, größere Perioden in einer *Kratky*-Kammer mit hoher Auflösung aufgenommen und die d -Werte den entschmierten Streukurven entnommen. Generell steigt die Periode unabhängig vom Polystyrolanteil mit dem K -Wert an. Einige Werte weichen jedoch erheblich von der

wahrscheinlichsten Kurve ab. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß der K -Wert als integraler Wert keine einwandfreie Bezugsgröße darstellt. Zur genaueren Charakterisierung der Proben sind z. Z. Messungen des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung im Gange.

Zusammenfassung

Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymeren wurden mit UR- und NMR-Spektroskopie hinsichtlich Butadienkonfiguration, Styrolkonzentration und Reinheit der Blockstruktur analysiert.

Aus der Temperaturabhängigkeit des bei 1 Hz gemessenen Schubmoduls G' und Verlustmoduls G'' geht hervor, daß die Blöcke zu getrennten Phasen mit den charakteristischen Glastemperaturen entmischen. Der Polystyrolanteil und die Größe der Polystyrolbereiche bestimmen die Höhe der Modulwerte bzw. ihre Temperaturabhängigkeit oberhalb der Glastemperatur der Polybutadienphase.

Die durch die Entmischung der Phasen entstehende Struktur wurde elektronenmikroskopisch untersucht. Durch die molekulare Einheitlichkeit der Polymerisate ergibt sich eine „parakristalline“ Überstruktur, deren Aufbau im wesentlichen vom Konzentrationsverhältnis und deren Periodizität im wesentlichen von der Länge der Dreiblockmoleküle abhängen. Die Periodizität der amorphen Bausteine verursacht eine relativ scharfe Röntgenkleinwinkel-Periode, die in Abhängigkeit vom K -Wert gemessen wurde.

Literatur

- 1) Kraus, G., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70**, 348 (1966).
- 2) Hampton, R. R., Anal. Chem. **21**, 923 (1949).
- 3) Binder, J. L., Anal. Chem. **26**, 1877 (1954).
- 4) Ropte, E., Diskussionsbemerkung zu G. Schnell, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 297 (1966).
- 5) Bovey, F. A., G. V. D. Tiers und G. Filipovich, J. Polymer Sci. **38**, 73 (1959).
- 6) Gordon, M. und J. S. Taylor, J. appl. Chem. **2**, 493 (1952).
- 7) Fanzo, Ed., J. Polymer Sci. A-1, **4**, 1727 (1966).
- 8) Schäfer, K., J. Stabenow und H. Hendus, BASF, Ludwigshafen am Rhein, Wissenschaftliches Referat vom 24. 9. 1963, siehe auch Steinhöfer, A., Kunststoffe **55**, 546 (1965) Abb. 14 und Zahn, E. und K. Wiebusch, Kunststoffe **56**, 773 (1966) Abb. 1 bis 3 und 5 bis 10
- 9) Andrew, E. H., Proc. Roy. Soc. A **277**, 562 (1964).
- 10) Kato, K., Polymer Letters **4**, 35 (1966).
- 11) Fikentscher, H., Cellulosechem. **13**, 58, 71 (1932).
- 12) Bonart, R. und R. Hosemann, Makromol. Chem. **39**, 105 (1960).
- 13) Bonart, R., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **211**, 14 (1966).

Anschrift der Verfasser:

Dr. H. Hendus, Dr. K.-H. Illers und Dr. E. Ropte
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Meß- und Prüflaboratorium,
67 Ludwigshafen am Rhein