

Struktur und Eigenschaften von Polymeren - Vorlesung Polymerwerkstoffe

H.-G. Braun

Max Bergmann Zentrum für Biomaterialien

Leibniz Institut für Polymerforschung

23. Juli 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Homopolymere und statistische Copolymere	6
2.1	Makromolekulare Grundstrukturen - flexible Ketten	6
2.2	Der Lamellenkristall	8
2.3	Statistische Copolymere	11
2.4	Orientierte Polyolefine - Fibrilläre Strukturen	14
2.5	Makromolekulare Grundstrukturen - steife Polymerketten - Helizes	15
3	Polymermischungen und Blockcopolymere	17
3.1	Polyolefinblends	17
3.2	Polystyrolblends	18
3.3	Deformation teilchengefüllter Systeme	19
3.4	Phasensegregierte Blockcopolymere	20
4	Methoden	23
4.1	Mikroskopische Methoden	23
4.2	Mikrotomie	25
4.3	Kontrastierung	26
4.4	Gibbs Thomson	28

1 Einleitung

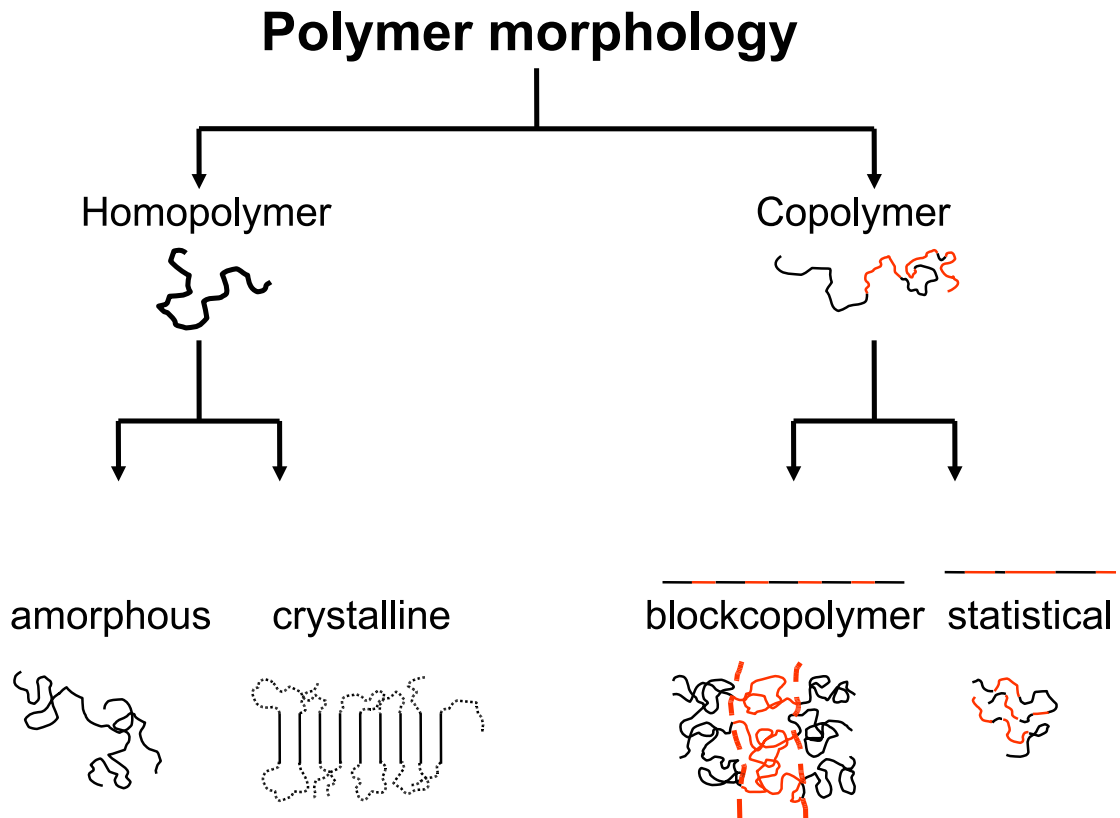


Abbildung 1: Polymerstrukturen und chemische Konstitution

Die Morphologie eines Polymersystems wird im wesentlichen durch den chemischen Aufbau der an der Strukturbildung beteiligten Polymerketten bestimmt. Die chemische Verknüpfung nur eines Monomertyps in einer Polymerisationsreaktion führt zu chemisch einheitlichen Makromolekülen, **Homopolymeren**. Trotz der chemischen Einheitlichkeit in Bezug auf die Grundbausteine der Polymerkette können auch bei Homopolymeren strukturelle Differenzierungen innerhalb der Kette erwartet werden. Diese sind im wesentlichen bedingt durch

- eine Variation der Kettenlänge, d.h. des **Molekulargewichtes** und ggf.
- eine Variation in der stereochemischen Anordnung der Monomereinheiten in der Polymerkette, d.h. der **Taktizität**.

Unter dem Gesichtspunkt der Strukturbildung von Homopolymeren im Festkörper lassen sich **geordnete** (in der Regel 3-dimensional) **kristalline** sowie **ungeordnete**, d.h. **amorphe**, Strukturen benennen. Sollen Makromoleküle an der Ausbildung einer 3-dimensional geordneten Struktur beteiligt werden, dann ist eine Voraussetzung, dass die molekularen Einheiten in der einzelnen Polymerkette zumindest eine eindimensionale periodische Ordnung entlang der Kette realisieren können. Dies setzt einen stereochemisch einheitlichen Aufbau des Makromoleküls hinsichtlich der Taktizität voraus, der bei isotaktischen oder syndiotaktischen Molekülstrukturen gegeben ist (Abbildung 2.1. **Ataktische** Makromoleküle oder Molekülsegmente sind **amorph**).

Die chemische Verknüpfung mindestens 2 unterschiedlicher Monomereinheiten führt zu **Copolymeren**, die neben der bereits für Homopolymere dargelegten Variation in Molekulargewicht und Taktizität weitere strukturelle Freiheitsgrade im Einzelmolekül erlauben. Die unterschiedlichen Monomereinheiten können in der Polymerkette

- statistisch oder
- in Blöcken identischer Monomersequenzen

aufeinander folgen. Chemisch wird die Blockbildung vor allem durch anionische Polymerisation realisiert. Bedingt durch das kontrollierte Kettenwachstum dieses Reaktionstyps lassen sich molekular einheitliche Blöcke mit sehr definierter und einheitlicher Länge der jeweiligen Blockstrukturen erzeugen. Bei Blockcopolymeren führt die Steuerung des Molekulargewichtes im gesamten Makromolekül und die Kontrolle von Abfolge und Blocklänge in den chemisch unterschiedlichen Sequenzen zu einer Vielzahl morphologisch kontrollierbarer Mikro-

phasenstrukturen (s. 3.4). Die Ursache der Phasensegregation in verschiedenste morphologische Elemente ist in der thermodynamischen Unverträglichkeit der chemisch unterschiedlichen Blockstrukturen zu sehen. Sie führt zu einer Entmischung, die sich jedoch zwischen molekular gekoppelten Struktureinheiten vollzieht und somit nicht zu einer makroskopischen Phasentrennung sondern nur zu einer Mikrophasensegregation führen kann.

Neben den molekular sehr definierten Blockcopolymeren können auch durch chemische Verknüpfung längerer Polymersequenzen, die jeweils die strukturellen Eigenschaften eines Homopolymeren repräsentieren, sogenannte segmentierte Blockcopolymere erzeugt werden. Enthält eine solche Struktur einen (oder mehrere) Block eines kristallisationsfähigen und einen (oder mehrere) Block eines amorphen Makromoleküls, so kann im Festkörper ein Gefüge entstehen, dass die amorphen und ggf. molekular beweglichen Teile des Makromoleküls durch kristalline Netzpunkte verbindet. Diese sogenannten thermoplastischen Elastomeren haben bedingt durch die strukturellen Besonderheiten ebenfalls ein breites und polymerspezifisches Anwendungsspektrum. Die physikalischen Vernetzung durch Kristallisation ist anders als eine chemische Vernetzung reversibel und erlaubt eine thermische Formgebung.

2 Homopolymere und statistische Copolymere

2.1 Makromolekulare Grundstrukturen - flexible Ketten

Im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen oder zu vielen niedermolekularen Verbindungen zeigen sich bei der Strukturbildung makromolekularer Festkörper einige Besonderheiten, die im molekularen Aufbau der Polymere begründet sind und die im folgenden am Beispiel chemisch sehr einfach aufgebauter Polyolefine (Abbildung 2.1) diskutiert werden sollen. Die einfachste lineare Grundstruktur eines Makromoleküls ergibt sich durch die Verknüpfung von Ethylen Monomereinheiten zu linearen aus CH_2 Gruppen bestehenden Polymerketten. Durch Polymerisation von N Ethylen (C_2H_4) Monomereinheiten entsteht ein Makromolekül des Polymerisationsgrades P_N und des Molekulargewichtes M_N . Ist die Bindungslänge zwischen zwei Kettensegmenten durch die Bindungslänge l einer C - C Einfachbindung gegeben entspricht die Gesamtlänge der Polymerkette im gestreckten Zustand, die als Konturlänge bezeichnet wird, N mal der Bindungslänge l . Tatsächlich jedoch erlaubt die C - C Einfachbindung in der Polyethylenkette eine Rotation um die Bindung, sodass die Gestalt (Konformation) der Polymerkette durch ihr Bestreben die Entropie zu maximieren bestimmt wird. Wird das einfachste Konformationsmodell einer frei drehbaren Kette mit Bindungselementen der Länge l zu Grunde gelegt (frei drehbare Kette), berechnet sich der mittlere Radius des entstehenden Polymerknäuels, der auch als Trägheitsradius R_g bezeichnet, wird nach Gleichung 1 zu:

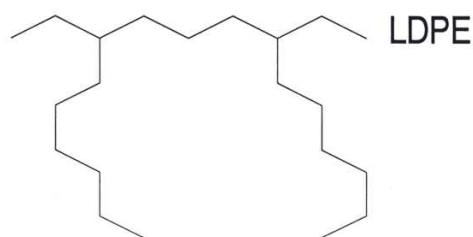
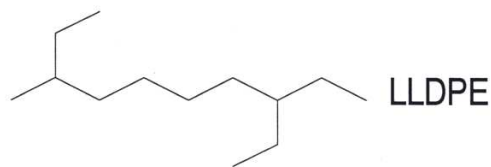
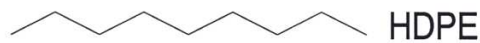
$$R_g = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{6}} * l \quad (1)$$

Obwohl dieses einfache Konformationsmodell der frei drehbaren Kette beim linearen Polyethylen durch das Modell der Valenzwinkelkette mit gehinderter Rotation zu ersetzen ist, soll es im folgenden zur Abschätzung des Trägheitsradius einer Polyethylenkette des Polymerisationsgrades $N = 10000$ (entspricht beim Polyethylen einer Molemasse von 280000 g/mol) angewandt

werden. Für eine solche Kette berechnet sich nach Gl. 1 ein Trägheitsradius des Polymerknäuels von nur **6.3 nm** obwohl die gleiche gestreckte Polyethylenkette eine Konturlänge von $10000 \times 0,154 \text{ nm} (\cong 1.5 \mu\text{m})$ aufweist.

Polyolefine

Polyethylen



Polypropylene

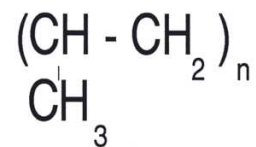


Abbildung 2: Grundstrukturen einfacher Polyolefine
 HDPE: lineare Kette
 LLDPE: lineare Kette mit bis zu 10 Kurzkettenverzweigungen durch Einpolymerisation von Buten(1), Penten(1) oder Hexen(1) Monomeren
 LDPE: Langkettenverzweigtes Polyethylen
 Stereoreguläres isotaktisches Polypropylen
 sterisch unregelmässiges ataktisches Polypropylen

2.2 Der Lamellenkristall

Die Konformation der Polymerkette ist zum Verständnis der Kristallisation von grosser Bedeutung. Bei einer linearen Polyethylenkette (Abbildung 2.1) aus 10000 Monomereinheiten besteht die in den Kristall zu überführende Struktur aus einem Knäuel des mittleren Trägheitsradius von $R_g = 6.3 \text{ nm}$, das entweder in einem Lösungsmittel oder in seiner eigenen Schmelze vorliegt. Bei der Abkühlung unter die Kristallisationstemperatur bildet sich zunächst durch **intramolekulare** Wechselwirkung der Polymersegmente **innerhalb** eines oder mehrerer sich durchdringender Knäuele ein Keim. Das Grundproblem der Polymerkristallisation ist darin zu sehen, dass die bei der Kristallisation an einen Keim diffundierenden Einheiten nicht aus frei beweglichen isolierten Strukturen (Atome, Moleküle) bestehen, wie dies bei Metallen oder niedermolekularen Systemen gegeben ist, sondern das miteinander verbundene molekulare Segmente des Knäuels in den Kristall zu assoziierenden sind. Diese molekularen Segmente sind jedoch nicht frei beweglich, sondern sterisch in die Polymerkette integriert. Im Knäuel vorhandenen Verschlaufungen können aus energetischen Überlegungen nicht in den kristallinen Bereich eingeordnet werden und sie begrenzen daher das Dickenwachstum der entstehenden Polymerkristalle. Durch sorgfältige Kristallisation aus einer Polyethylenlösung lassen sich sehr dünne Kristalle erhalten. Diese Lamellenkristalle können direkt ohne weitere Präparation im Transmissionselektronenmikroskop abgebildet werden (Abbildung 3) Der Wachstumshabitus der PE Kristalle gleicht eindeutig dem von Paraffinkristallen (kurzkettige Polyethylensequenzen) her bekannten Habitus. Die entstehenden Kristallite sind für röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen viel zu klein. Ihre kristallographische Untersuchungen kann unter Nutzung des TEM zur Elektronenbeugung erfolgen (s. Abbildung 3). Bei der Polyethylenkristalllamelle wie sie hier abgebildet ist, ergibt die Auswertung der kristallographischen Daten die in Abbildung 3 dargestellte molekulare Anordnung der Polymerketten im Lamellenkristall. Die dargelegten Ergebnisse dokumentieren die wesentlichen grundlegenden Erkenntnisse zum strukturellen Aufbau teilkristalliner flexibler Makromoleküle, wie sie an lösungsgezüchteten

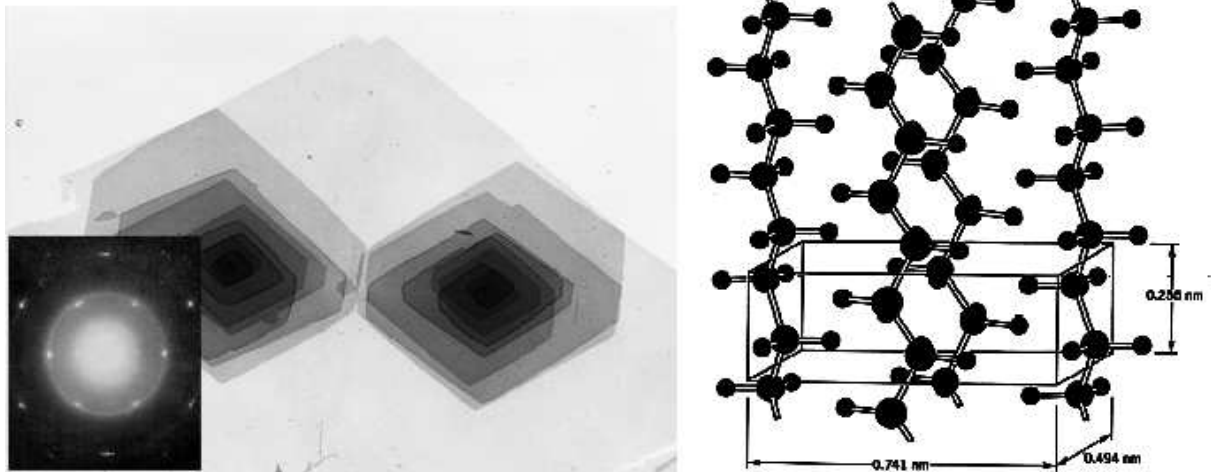


Abbildung 3: Lösungsgezüchtete PE Kristalllamelle in transmissionselektronenmikroskopischer Abbildung, korrespondierendes Elektronenbeugungsdiagramm der [001] Zone und molekulare Packung in der Kristalllamelle

Polymerkristallen (hier exemplarisch des linearen Polyethylens) gewonnen wurden.

In der werkstofflichen Praxis sind jedoch weniger sorgfältig kristallisierte lösungsgezüchtete Kristallite von Interesse, sondern es muss die Frage nach der teilkristallinen Gefügestruktur verarbeiteter und schmelzkristallisierter Polymerer gestellt werden. Zur Untersuchung der Morphologie verarbeiteter Polymerproben gilt es geeignete Präparations- und Untersuchungsverfahren für Extrusionskörper, Blasfolien oder gesponnener Fasern zu diskutieren. Zur TEM Untersuchung der Feinstrukturen eines makroskopischen Werkstoffgefüges, muss die Präparation des ultradünnen, da elektronentransparenten, Präparates aus einer makroskopischen Probe heraus erfolgen. Die Herstellung elektronendurchstrahlbarer Präparate aus makroskopischen Proben erfolgt bei polymeren Werkstoffen durch die Ultradünnschnittherstellung mittels Ultramikrotomie (s. 4.2). Nach der Dünnschnittpräparation erfordert die TEM Untersuchung polymerer Werkstoffe einen weiteren wesentlichen und polymerspezifischen Präparationsschritt - die Kontrastierung mit Schwermetallverbindungen. Die mikroskopische Un-

terscheidung morphologisch unterschiedlicher Struktureinheiten setzt die Erkennung dieser durch hinreichend grossen Kontrast in der Abbildung voraus. Im TEM wird ein Elektronendichteunterschied in morphologisch zu unterscheidenden Bereichen der Probe zur Kontrasterzeugung benötigt. Im Falle des Polyethylen, das charakteristisch ist für eine Vielzahl weiterer Polymerer, ist auf Grund der chemischen Zusammensetzung der ausschliesslich aus den Elementen C und H bestehenden Polymerketten (i.a. beschränkt sich die chemische Zusammensetzung von Polymeren auf die Elemente C,O,H,N - z.B. Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, etc.) der Elektronendichteunterschied zwischen amorphen und kristallinen Bereichen unzureichend, um einen Bildkontrast bedingt durch Elektronendichtedifferenzen zu generieren. Der Elektronendichteunterschied bei Polymeren muss in der Regel durch selektive Umsetzung des Materials in morphologisch oder chemisch unterschiedlichen Bereichen mit Schwermetallverbindungen generiert werden. Dieser selektive Anfärbeprozess ist als Kontrastierung bekannt und wird in 15 erläutert.

Aus den experimentellen Ergebnissen ergibt sich für den morphologischen Aufbau teilkristalliner Polymerer das in Abbildung 4 skizzierte und im folgende zusammengefasste Zweiphasenmodell:

- Flexible Makromoleküle sind auf Grund ihrer Kettenfaltung und von Endgruppen niemals vollständig kristallin
- Kettenfalten und Endgruppen sind in den amorphen Grenzflächen der Lamellenkristalle lokalisiert
- die Kristalllamellen sind nur einige 10 nm dick und variieren in ihrer Dicke (Konsequenz für thermisches Verhalten)
- Polymere können keine makroskopischen Einkristalle bilden (Ausnahme topochemische Festkörperpolymerisation)

- die energetische Wechselwirkung zwischen den Polymersegmenten ist wesentlich geringer als bei Metallen woraus eine geringere Gitterenergie der Polymerkristalle folgt.

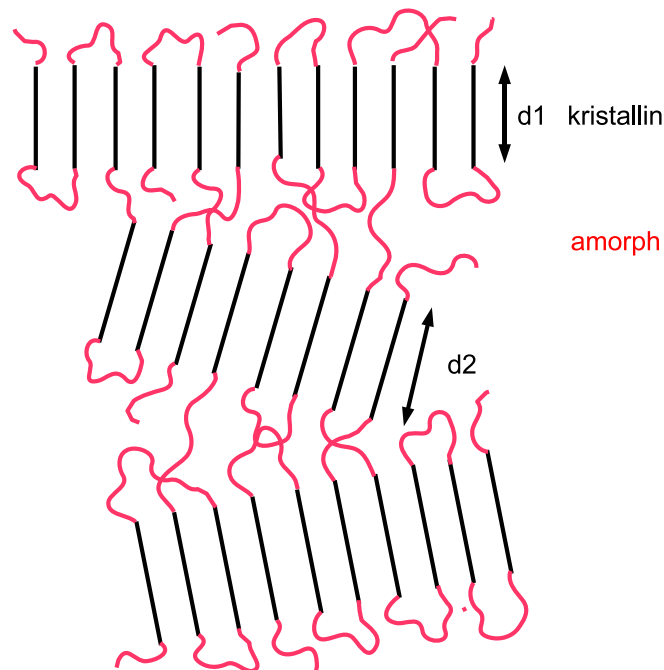


Abbildung 4: Zweiphasenmodell teilkristalliner Polymerer

2.3 Statistische Copolymere

Lineares Polyethylen kann Kristallinitäten von bis zu 90 % aufweisen. Wird die lineare Kette durch Copolymerisation von Ethylen mit Buten(1) oder Penten(1) modifiziert, so entstehen in der Kette durch die veränderte chemische Struktur der Comonomeren Ethyl- oder Propylverzweigungen. Auf Grund des Polymerisationsprozesses (Ziegler Natta oder radiaklich) erfolgt der Einbau der Comonomereinheiten in die Kette statistisch. Bei Comonomeranteilen von bis

zu 10 % in der linearen Polymerkette wird von kurzkettenverzweigtem Polyethylen gesprochen. Bereits der technische Terminus dieses Materials, das auch LLDPE (linear Low Density Polyethylene) genannt wird, deutet auf morphologische Unterschiede im Vergleich mit dem als HDPE (High Density Polyethylen) bezeichneten unverzweigten Polyethylen hin (Die Dichte korreliert mit der Kristallinität). Der Einfluss der Kurzkettenverzweigung auf die lamellare Morphologie unterschiedlich stark verzweigter Polyethylene ist in Abbildung 5 gegenübergestellt.

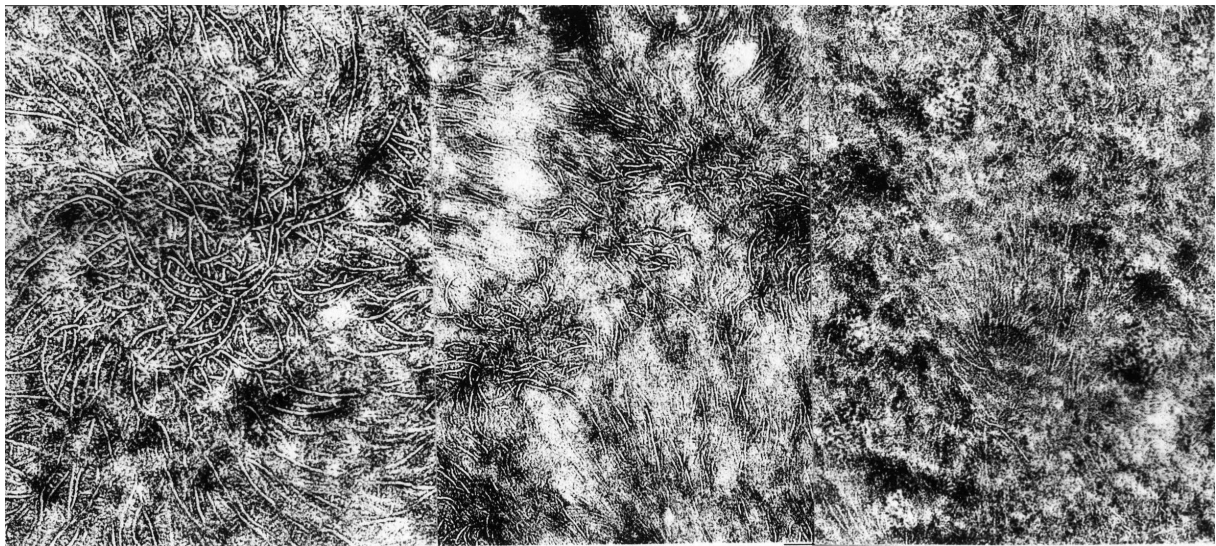


Abbildung 5: Lamellenstruktur von LLDPE unterschiedlicher Kurzkettenverzweigung (links 4.3, Mitte 18.4, Rechts 44 Verzweigungen / 1000CH_2 Gruppen)

In Abhängigkeit vom Verzweigungsanteil ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Verzweigung bei sonst thermisch gleichen Kristallisationsbedingungen die Lamellendicke abnimmt. Die Ursache liegt darin begründet, dass die molekularen Verzweigungen vergleichbar den Kettenschlaufen und Endgruppen **nicht in die Kristalllamellen** eingebaut werden können. Mit zunehmender Verzweigungsdichte wird somit bei statistischer Anordnung der Seitengruppen die mittlere Länge des linearen Kettensegments, das in die Lamelle integrierbar ist, immer

kürzer. Damit nimmt die Lamellendicke ebenfalls deutlich ab.

Die Abnahme der Lamellendicke manifestiert sich signifikant in den thermischen Eigenschaften des Materials. Abbildung 6 stellt die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Anteil an Verzweigungen pro 1000 CH_2 Gruppen dar. Mit abnehmender Lamellendicke nimmt die Schmelztemperatur der Lamellen deutlich ab. Die Ursache hierfür ist in der Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Lamellendicke zu sehen, die quantitativ in der Gibbs Thomson Gleichung respektive der Helfand Lauritzen Gleichung beschrieben wird.(s. 4.4)

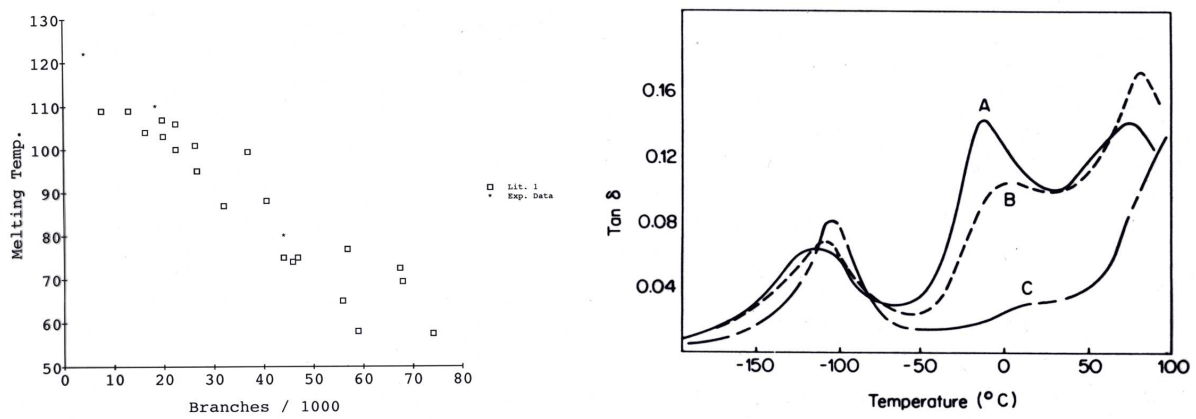


Abbildung 6: Links: Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Verzweigungsgrad, Rechts: Verlustmodul bei unterschiedlichem Verzweigungsgrad A(32), B(16), C(1) Verzweigungen / 1000 CH_2 Gruppen

Neben dem Einfluss der Kurzkettenverzweigungen auf die **kristallinen Eigenschaften** des Festkörpers, zeigt die mechanisch dynamische Untersuchung des gleichen Systems deutlich Veränderungen der Spektren des Verlustmoduls in Abhängigkeit vom Verzweigungsanteil, wie dies in Abbildung 6 dargestellt ist. Der bei ca. -5 Grad aktivierte Verlustprozess im Polymeren ist auf die thermisch aktivierte Beweglichkeit der Kurzkettenverzweigungen zurückzuführen und muss konsequenterweise mit dem Anteil an Kurzkettenverzweigungen korrelieren.

2.4 Orientierte Polyolefine - Fibrilläre Strukturen

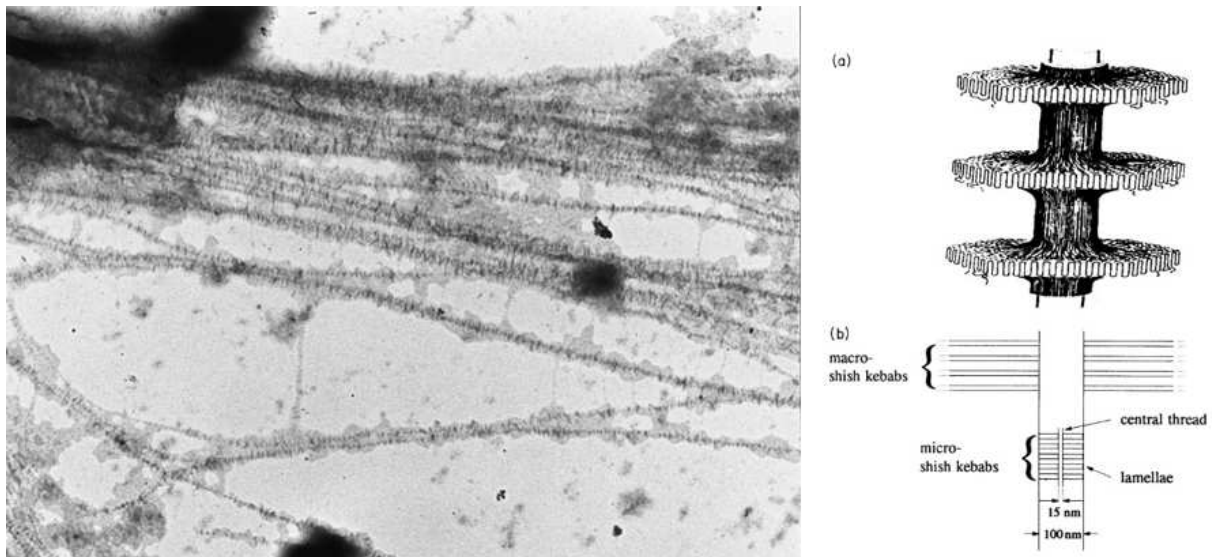


Abbildung 7: Shishkebab Struktur ultrahochmolekularen Polyethylens in direkter TEM Abbildung

Ultrahochmolekulares Polyethylen ($M_w \geq 1.000.000 \text{ g/mol}$) liegt in Lösung als hochverschlauf-tes Gel in dem sich die sehr langen Makromoleküle durchdringen vor. Unterliegt ein solches System einer starken Dehnströmung, z.B. beim Faserspinnprozess in der Düse, so werden die Makromoleküle durch die Dehnkraft in der Flüssigphase hochorientiert. Beim Verdunsten des Lösungsmittels ist auf Grund der hohen Viskosität des Systems und der langen Relaxationszeiten beim Rückstellen der Orientierung in den Knäuelzustand eine Assoziation der gestreckten Makromoleküle zu Fibrillen zu beobachten (Abbildung 7). Diese Fibrillen wirken als Keime für die lamellare Kristallisation weniger gedehnter Makromoleküle, sodass die hochorientierten Fibrillen mit nukleierten Lamellen dekoriert sind. Da die Lamellen die zentralen Fibrillen wie die Fleischstücke eines Schaschlikspiesses (ShishKebab) umgeben, wird diese Morphologie auch als Shishebab Morphologie bezeichnet. Die hohe molekulare Orientierung der Polyethy-

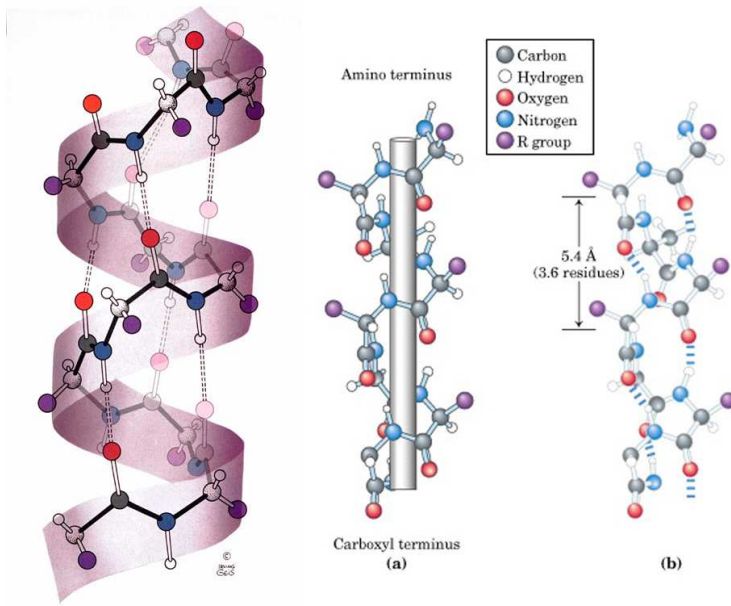
lenketten im Zentrum der Shishkeabstruktur führt zu einer ausserordentlich hohen Zugbelastbarkeit des Materials. Fasern aus ultrahochmolekularem Polyethylen wurden zu schussfesten Westen verarbeitet, die jedoch heute z.T. durch ein anderes fibrilläres und zugfestes Material ersetzt wurde, dem Kevlar.

2.5 Makromolekulare Grundstrukturen - steife Polymerketten - Helizes

Die Natur erzeugt hochfeste fibrilläre Strukturen, wie sie z.B. in den Zellulosefasern der Pflanzen oder den Polypeptiden der Muskelfasern vorliegen, nicht durch Verstreckungsprozesse, sondern durch Einsatz polymerer Strukturen, die auf molekularer Ebene eine geringe Flexibilität besitzen und daher als kettensteife Makromoleküle bezeichnet werden. Es werden Monomerbausteine verwandt, die durch eingeschränkte Rotationsmöglichkeit der molekularen Elemente keine Knäuelstruktur oder nur eine sehr aufgeweitete Knäuelstruktur realisieren können, die somit über eine grosse Persistenzlänge und damit Kettensteifigkeit verfügen. Häufig stabilisieren sich diese versteifen fibrillären Molekülstrukturen durch intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Beispiele sind faserbildenden Proteine, wie z.B. die Naturseide oder das Collagen. Die intramolekulare Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen führt häufig zum α -helikalen Strukturtyp, während die β -Faltblattstruktur (z.B. bei Seidenprotein) typisch für eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung ist.

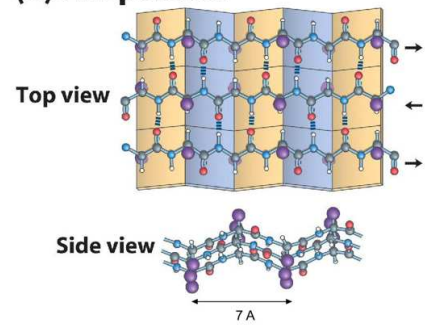
Die Klassifizierung helikaler Strukturen erfolgt durch Angabe der Zahl der Monomereinheiten h , die sich um die Helixachse winden, um nach l Windungen eine periodische Wiederholungseinheit entlang der Helixachse zu erreichen. Man spricht von einer Helix des Typs h_l . Beim isotaktischen Polypropylen, das eine 3_1 Helix bildet, erfüllen 3 Monomereinheiten ein Windung von 360 Grad. Der Winkel zwischen aufeinanderfolgenden helizierenden Gruppen beträgt $360 \text{ Grad}/3$ entspricht 120 Grad.

The α -helix



Beta sheets

(a) Antiparallel



(b) Parallel

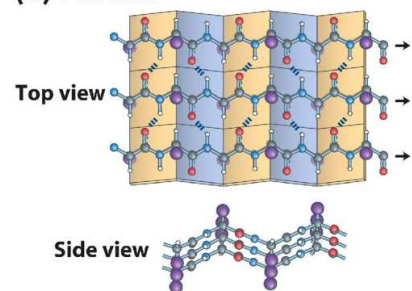


Abbildung 8: Helix und Faltblattstrukturen kettensteifer Poyptide

3 Polymermischungen und Blockcopolymer

3.1 Polyolefinblends

Isotaktisches Polypropylen ist ein wichtiger Konstruktionswerkstoff der vor allem im Automobilbau (z.B. Stossstangen) oder für Kunststoffgehäuse zum Einsatz kommt. Bei Umgebungstemperaturen unter -10 Grad nimmt die Schlagzähigkeit deutlich ab und das Material erfährt einen sogenannten Zäh-Sprödübergang. Um die Tieftemperaturzähigkeit zu verbessern werden in der Schmelze Elastomeranteile in Form von Etylenpropylenkautschuken (EP Kautschuk) zugemischt. Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit ist nicht nur der Kautschukanteil, sondern auch die Grössenverteilung der Kautschukphase von Interesse. Bis zu einem Volumenanteil von ca. 30 % bildet der EP Kautschuk die disperse Phase (Abbildung 9). Bei höheren EP Kautschukanteilen, d.h. zwischen 30 % und 70 %, bilden beide Komponenten eine bikontinuierliche Phasenstruktur, die in phasenseparierten Polymermischungen typisch ist und häufig als Ergebnis eines spinodalen Entmischungsprozesses in Erscheinung tritt. Aus den TEM Aufnahmen

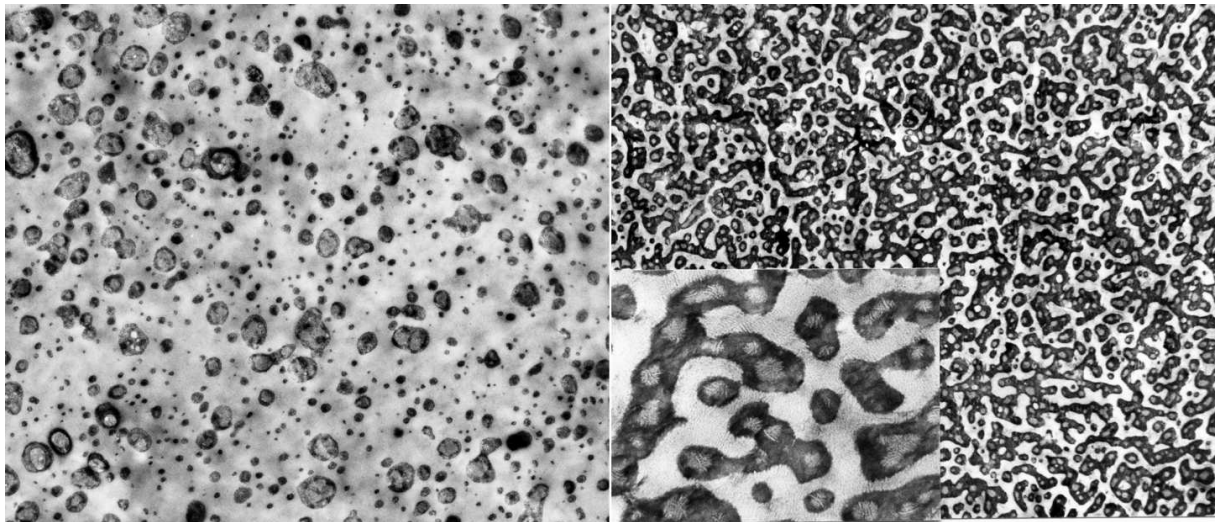


Abbildung 9: Polypropylen / EP Kautschukmischungen mit disperser Kautschukmorphologie (links) und bikontinuierlicher Phasenstruktur (rechts)

kann neben der stark kontrastierten (amorph) EP Kautschukphase, die lamellare Polypropylenstruktur abgebildet werden (Vergrößerung im Bildausschnitt). Darüber hinaus sind in der Kautschukphase eingeschlossene kristallisierte Strukturen erkennbar. Hierbei handelt es sich um EP Kautschukanteile, die über hinreichend lange Homoethylensequenzen verfügen um vergleichbar dem kurzkettenverzweigten Polyethylen kristallisieren zu können.

3.2 Polystyrolblends

Radikalisch polymerisiertes Polystyrol liegt in ataktischer Konfiguration vor und ist somit ähnlich wie Polymethylmethacrylat (PMMA) ein amorpher Werkstoff. Beide Materialien sind als transparente Kunststoffe interessante Konstruktionswerkstoffe z.B. im Bereich transparenter Gehäuse. Auf Grund ihrer amorphen Struktur sind sie jedoch sehr spröde und müssen in ihrer Schlagzähigkeit ebenfalls durch Kautschukkomponenten verbessert werden. Anders als beim Polypropylen werden beim schlagzähmodifizierten Polystyrol (HIPS - High Impact PolyStyrene) die Polybutadienpartikel während der Polymerisation gebildet und erhalten durch einen der Schaumbildung vergleichbaren Prozess eine zelluläre Struktur, wie sie in Abbildung 10 zu erkennen ist. Die Kontrolle der Zellstruktur der Polybutadienphase ist ausserordentlich wichtig, da durch die äussere Grösse des Polybutadienzellteilchens die bruchmechanischen Eigenschaften beeinflusst werden und die innere Zellstruktur jedoch für die optische Transparenz verantwortlich ist. Während die ca. 3 - 6 μm grossen Polybutadienpartikel kompakt, so würden sie als Inhomogenitäten mit optisch unterschiedlichem Brechungsindex im Vergleich zur Polystyrolmatrix optisch streuend wirken und das Material deutlich trüben. Nur die innere Zellstruktur, die in den Zellen den gleichen Brechungsindex wie in der Matrix gewährleistet, modifiziert die Teilchen in ihrem optischen Streuverhalten so, dass kaum eine streuungsbedingte Trübung des Materials auftritt.

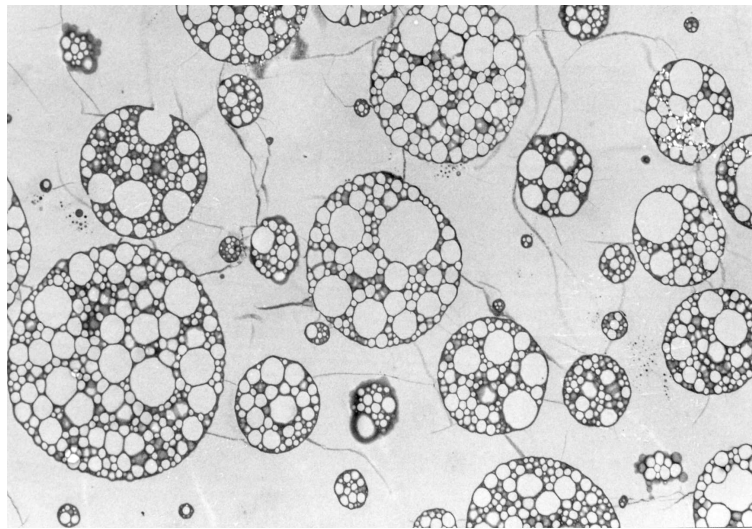


Abbildung 10: Schlagzähmodifiziertes Polystyrol (HIPS) mit Polybutadienzellteilchen

3.3 Deformation teilchengefüllter Systeme

Nach den dargestellten Beispielen zur Zähmodifizierung spröder Polymerer durch Erzeugung einer Zweiphasenstruktur mit einer dispersen Phase stellt sich die Frage nach dem strukturellen Einfluss, den die Teilchen der dispersen Phase auf den Verformungsprozess der Matrix bewirken. Grundsätzlich hat die disperse Phase immer von der Matrixphase abweichende elastische Eigenschaften. Dies hat zur Folge, dass bei einer makroskopischen Verformung der Matrix, die im Vergleich zu metallischen oder keramischen Werkstoffen wesentlich elastischer ist als eine Polymermatrix, die Matrix und die in ihr eingeschlossene Phase deformiert wird. Die unterschiedliche Elastizität zwischen Matrix und disperser Phase führt zur Erzeugung lokaler Spannungszustände an der Grenze zwischen Partikel und Matrix. Diese Spannungszustände führen auf molekularer Ebene zu einem Mikroverstreckprozess, bei dem die Polymerketten in den amorphen Bereichen orientiert werden. Die Erhöhung der molekularen Segmentdichte in den orientierten Bereichen wird durch eine Mikrohohlraumbildung in der Nachbarschaft kompensiert. Es entstehen Mikrorisse, sogenannte Crazes, die zunächst noch von gestreckten

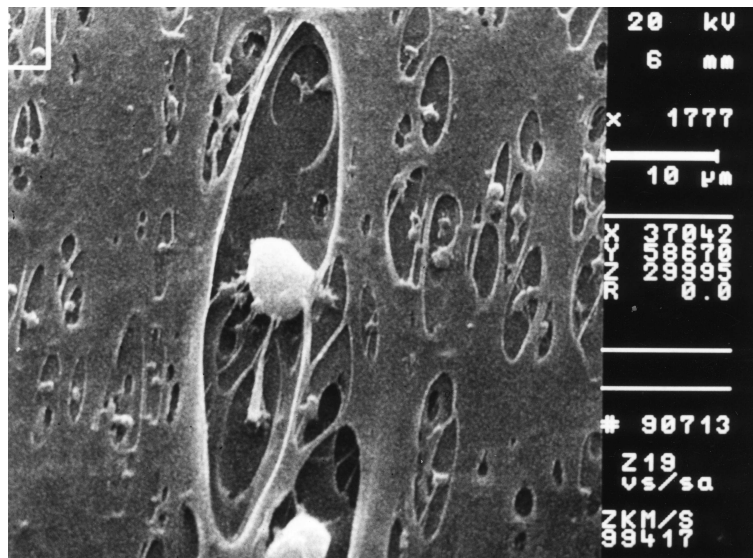


Abbildung 11: Mikroverstreckung und Hohlrumbildung in Polypropylenmatrix um EP Kautschukpartikel. Die Untersuchung erfolgte durch in-situ Deformation bei gleichzeitiger Beobachtung im REM

Makromolekülen überspannt werden. Diese öffnen sich bei weiterer Beanspruchung unter Kettenbruch in den verstreckten Fibrillen zu linsenförmigen mikroskopischen Hohlräumen. Abbildung zeigt einen solchen bereits geöffneten Hohlraum, in dessen Zentrum sich noch das rissauslösende Kautschukpartikel befindet (s. Abbildung 11). Die Crazebildung um die Polybutadienpartikel ist in Abbildung 10 deutlich durch bevorzugte Kontrastierung der Fibrillen zu erkennen.

3.4 Phasensegregierte Blockcopolymerer

Blockcopolymerer, die aus molekular definierten Blöcken thermodynamisch unverträglicher Polymersegmente bestehen, werden auf molekularer Ebene entmischen. Es bilden sich zwei Phasen mesoskopischer Dimension aus (typische Phasengröße 20 nm - 50 nm), die hochge-

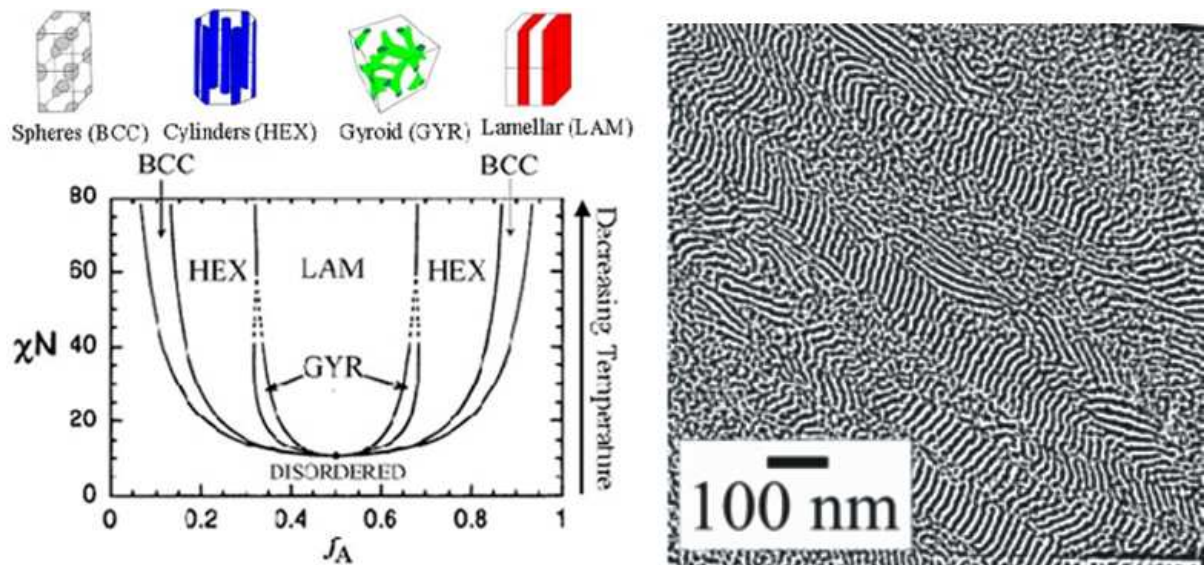


Abbildung 12: Links: Morphologievariation der Phasenstruktur in Blockcopolymeren unterschiedlichen Volumenanteils, Rechts: Zylindermorphologie in einem Polystyrol-/Polybutadienblockcopolymeren

ordneten Überstrukturen mit langreichweitiger Ordnung ausbilden können. Die Geometrie der entmischten Phasen wird durch deren Volumenanteil im System bestimmt. Charakteristische Geometrien, wie sie in einer Vielzahl untersuchter Blockcopolymersysteme in Abhängigkeit vom Volumenbruch der Comonomerkomponenten zu beobachten sind, sind in Abbildung 12 als Funktion des Volumenbruchs veranschaulicht. Der Strukturtyp wird **ausschliesslich** vom Volumenbruch der Komponenten im System bestimmt. Die absolute Grösse der Strukturelemente, z.B. der Durchmesser der Zylinder oder Kugeln, wird durch das Molekulargewicht der Makromoleküle und somit durch deren geometrische Abmessung bestimmt. Die Form der jeweiligen Phasen ist durch die Minimierung der Grenzfläche (Grenzflächenenergie zwischen den nicht mischbaren Phasen) als Minimalfläche bestimmbar. Blockcopolymersysteme gewinnen durch ihre chemisch definierbare Mikrophasenstruktur, die zu definierten regelmässigen Mesostrukturen führen, zunehmend an Bedeutung als Werkstoffe der

Mikrostrukturtechnik und Nanotechnologie. Neben den grosstechnisch etablierten Systemen auf Basis Styrol/Butadien (PS/PBu) sind weitere Systeme auf Basis Styrol/Vinylpyridin oder auch polyethylenoxidhaltige Systeme von Interesse. Eine typische Zylindermorphologie der mit Osmiumtetroxid kontrastierten PBu Zylinder ist in Abbildung 12 dargestellt. Bei der Ultradünnschnittpräparation sind die Zylinder in unterschiedlicher Orientierung angeschnitten, sodass eine vermeintliche aber nicht vorhandene Uneinheitlichkeit in den Zylindern vorzuliegen scheint.

4 Methoden

4.1 Mikroskopische Methoden

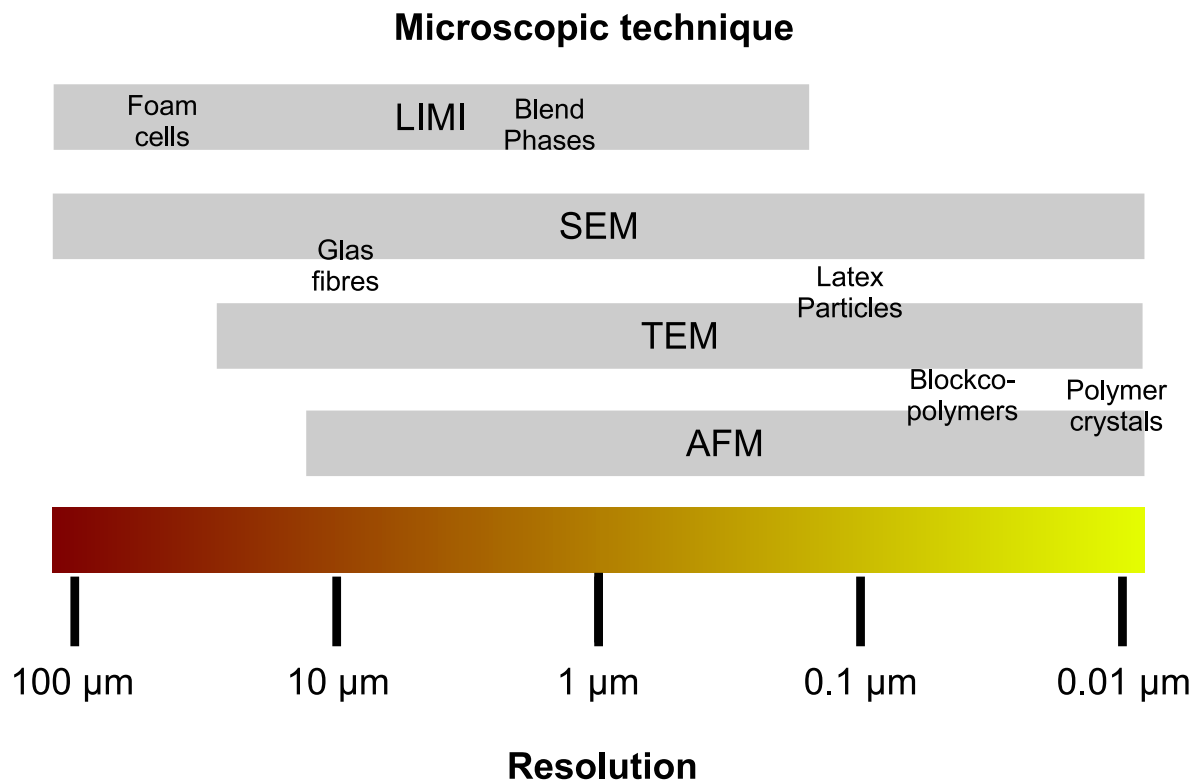


Abbildung 13: Mikroskopische Methoden und charakteristische Dimensionen wichtiger Strukturen in polymeren Werkstoffen

Bei der mikroskopischen Charakterisierung morphologischer Struktureinheiten, z.b. kristalliner Strukturen in teilkristallinen Polymeren, disperser Phasen in mehrphasigen Polymermischungen oder mesoskopischer Strukturen in phasensegregierten Blockcopolymeren, sind bei der Auswahl der mikroskopischen Methode zwei Kriterien zu berücksichtigen:

- Grösse der zu untersuchenden Struktureinheit und Auflösungsvermögen der mikrosko-

pischen Methode und

- Kontrastmechanismus zwischen den analysierenden Phasen

Abbildung 13 stellt die Dimensionen wesentlicher polymerer Struktureinheiten dem Auflösungsvermögen wichtiger mikroskopischer Methoden gegenüber.

Wesentliche für den Kontrast in abbildenden und beugenden Methoden relevanten physikalischen Größen des Systems sind:

- **Lichtmikroskopie, Lichtstreuung** - Variation des Brechungsindex
- **Röntgenbeugung** - Variation der Elektronendichte
- **Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung** - Variation der Elektronendichte
- **Neutronenstreuung** - Variation der Streulängen (Wichtig Streulängenunterschied zwischen Wasserstoff und Deuterium)

4.2 Mikrotomie

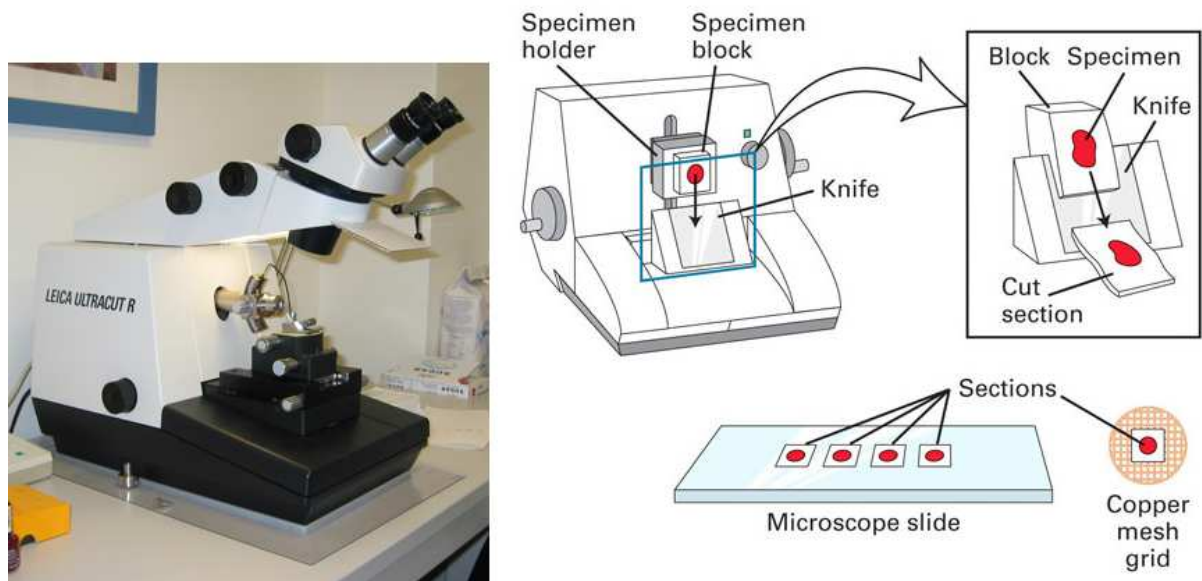


Abbildung 14: Mikrotom

Die zur Herstellung ultradünner elektronentransparenter metallischer oder kermaischer Proben üblichen Ätzverfahren können bei Polymerpräparation nicht eingesetzt werden. Die mechanischen Eigenschaften von polymeren, insbesondere ihre hohe Elastizität und ihre geringe Härte lassen auch keine Schleifprozesse zu. Zur Präparation polymerer Materialien hat sich die für die Präparation biologischer Proben entwickelte Ultradünnschnitttechnik oder Ultramikrotomie etabliert. Die Probe wird wie in Abbildung 14 veranschaulicht in einem Klemmhalter fixiert und die Schneide eines scharfkantigen Glas- oder Diamantmessers wird an der ca. 0,5 mm x 0,5 mm dimensionierten Anschnittfläche entlang geführt. Dabei wird jeweils ein Präparateschnitt am Messer abgestreift, von einer Flüssigkeit aufgenommen und anschließend auf ein befilmtes Cu-Netz überführt. Die Schnittstärke ist durch den Vorschub, den das Präparat zwischen zwei Schnittprozessen erfährt, definiert und beträgt typischerweise 50 nm - 100 nm.

4.3 Kontrastierung

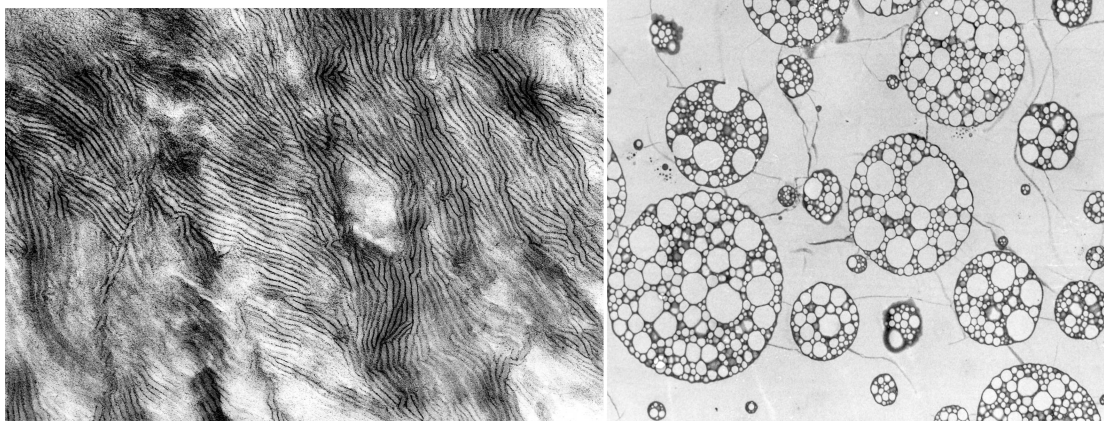


Abbildung 15: Links: Lineares Polyethylene mit Chlorsulfonsäure / Uranylacetat kontrastiert, Rechts: Schlagzähes Polystyrol mit Osmiumtetroxid kontrastiert

Bei der Kontrastierung mit Schwermetallverbindungen wird das Schwermetall zur Erhöhung der Elektronendichte **struktureselektiv** mit dem Polymerpräparat chemisch zur Reaktion gebracht. Die Struktureselektivität wird in der Regel bewirkt durch

- die unterschiedliche Reaktivität des Kontrastierungsmittels in amorphen bzw. kristallinen Bereichen eines chemisch einheitlichen Polymeren (z.B. Polyolefin)
- die chemisch unterschiedliche Reaktivität unterschiedlicher und phasensegregierter Bestandteile eines Blockcopolymeren oder einer Polymermischung (z. Polystyrol- Polybutadiensysteme)

Die Kontrastierung von Polyolefinen kann durch Umsetzung mit Chlorsulfonsäure und Uranylacetat oder durch oxidative Reaktion mit Rutheniumtetroxid erfolgen. Beim ersteren Verfahren werden nur die amorphen Bereiche des teilkristallinen Gefüges mit der Chlorsulfonsäure unter Anbindung von Sulfonsäuregruppen an die Polyolefinkette umgesetzt. Im zweiten

Schritt kann die Kontraststeigerung durch Salzbildung der Uranylkationen des Uranylacetats und der Sulfonsäureanionen im amorphen Polyolefin erfolgen. Die elektronenmikroskopische Abbildung einer so behandelten Probe (Abbildung 15) zeigt eindeutig die Kontrastmittelanreicherung ausserhalb der dem Kontrastierungsmittel nicht zugänglichen kristallinen Bereiche. Die Grenzflächen der Kristallamellen sind als schwarz konturierte Linien durch die hohe Elektronenabsorption deutlich erkennbar.

Die selektive chemische Umsetzung der Schwermetallverbindung Osmiumtetroxid wird bei polybutadienhaltigen Systemen genutzt. Polybutadieneinheiten können dabei entweder als chemische Blockstruktur in einem phasensegregierten Blockcopolymeren (Abbildung 12) oder als chemisch eigenständige Polybutadienphase in eine weitere Polymerphase eingelagert sein. Letzteres ist beim sogenannten schlagzähen Polystyrol bei Polybutadienkautschukteilchen mit zellulärem Aufbau in die amorphe Polystyrolmatrix eingebracht sind der Fall. Die Polybutadieneinheiten enthalten auf Grund des Polymerisationsprozesses aus 1,4 Butadien immer cis 1,2 Butadien Gruppen, die bei der 1,2 Verknüpfung des Butadiens im Polymerisationsprozess entstehen. Diese cis ständigen Doppelbindungen reagieren chemisch mit dem Osmiumtetroxid unter Ausbildung eines kovalent gebundenen Osmatesteringes und werden damit chemisch selektiv in der Elektronendichte angereichert.

4.4 Gibbs Thomson

Die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Teilchengrösse wurde thermodynamisch bereits durch Gibbs und Thomson beschrieben. Sie formulierten für sphärische Teilchen die Temperaturabhängigkeit der Schmelztemperatur vom Teilchenradius R . Eine für lamellare Systeme der Lamellendicke L und der Grenzflächenenergie σ_f der Lamelle und der Schmelzenthalpie ΔH_m gültige Form der Gibbs Thomson Gleichung wird durch Gleichung 2 beschrieben, die von Helfand und Lauritzen abgeleitet wurde.

$$T_m(l) = T_m^\infty \left(1 - \frac{2\sigma_f}{\Delta H_m L}\right) \quad (2)$$

Die Gleichgewichtsschmelztemperatur eines Lamellenkristalls $T_m(l)$ wird mit abnehmender Lamellendicke L deutlich gegenüber der Gleichgewichtsschmelztemperatur einer unendlich dicken Lamelle T_m^∞ herabgesetzt. Die Ursache liegt in dem zunehmenden Einfluss der Grenzflächenenergie, die die freie Energie des Systems verkleinert und mit zunehmender spezifischer Grenzfläche in kleineren Objekten grösser wird, zu sehen.

Die ausgeprägte Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Lamellendicke hat für die thermischen Eigenschaften von Polymeren und deren Untersuchung weitreichende Konsequenzen:

- Bedingt durch die Lamellendickenverteilung in einer Polymerprobe gibt es auch eine Schmelztemperaturverteilung. Jede Lamelle hat eine eigene Schmelztemperatur.
- Die Lamellendicke kann sich durch Temperprozesse unterhalb der Schmelztemperatur vergrössern, da die Ketten bereits einige 10 Grad unterhalb der Schmelztemperatur eine hohe Beweglichkeit entlang der Kettenachse besitzen und es durch sogenannte Rotationsdiffusion in der Lamelle zum Dickenwachstum kommen kann.
- Bei der Messung der Schmelztemperatur z.B. in einem DSC (Differential Scanning Calorimetry) Experiment findet ein solcher Temperprozess ebenfalls während des Aufheizens

der Probe statt. Damit erhöht sich die Lamellendicke und in Folge die Schmelztemperatur.

- Eine korrekte Bestimmung der Schmelztemperatur teilkristalliner Polymerer soll bei unterschiedlichen Aufheizraten (unterschiedliche Temperprozesse) und einer Extrapolation der jeweils gemessen Schmelztempertaur auf eine unendliche Aufheizrate (Vermeidung des Dickenwachstum) erfolgen.