

Versuch im Polymerpraktikum

Feinstrukturanalyse an teilkristallinen Polymeren

- Feinstrukturuntersuchungen von kristallisierten Polymersystemen mit Hilfe von Röntgenstrahlung
 - Röntgenographische Bestimmung des Kristallinitätsgrades von Polyethylen (PE) (Weitwinkeldiffraktometer)
 - Röntgenographische Untersuchungen an verstreckten Polyphenylensulphidfasern (PPS) (Flachkamera)
- Computersimulation
 - einer PE-Einheitszelle
 - einer PPS-Einheitszelle

1 Einleitung

Die Eigenschaften eines Materials werden auf atomarer Basis durch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen bzw. Molekülen bestimmt. Die spezifische Natur der Wechselwirkungskräfte beeinflusst die sich bei verschiedenen äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck) einstellende Struktur, d.h. die sich ergebende räumliche Anordnung der Atome / Moleküle. Zentralsymmetrische Kräfte beispielsweise werden nicht zur Ausbildung einer Orientierungsordnung anisotroper Partikel führen, während Kräfte mit einer orientierungsabhängigen Komponente diese Ordnung hervorrufen können. Die exakte Natur der Wechselwirkungskräfte lässt sich für einen bestimmten Molekültyp im Allgemeinen nicht angeben, wohl aber die durch diese Kräfte bestimmte Struktur. Mit der Kenntnis dieser Struktur lassen sich dann Rückschlüsse auf den Charakter der zugrunde liegenden Kräfte ziehen. Da andererseits eine Beziehung zwischen den Wechselwirkungskräften und der Struktur sowie zwischen den Wechselwirkungskräften und den Eigenschaften des Materials besteht, folgt auch ein direkter Zusammenhang zwischen der Struktur und den Eigenschaften eines Materials. Strukturuntersuchungen können also dazu dienen, die Eigenschaften eines Systems auf molekularer Basis zu verstehen. Ein Material liegt im Allgemeinen im gasförmigen, flüssigen oder kristallin-festen Zustand vor.

Es existieren noch eine Reihe weiterer Zustände, wie z.B. der Glaszustand, teilkristalline, amorphe und flüssigkristalline Zustände, die aber nicht von jedem Material verwirklicht werden.

Polymere sind im festen Zustand entweder amorph oder teilkristallin. Rein amorphe Polymere haben im Allgemeinen eine Molekülstruktur, die eine dreidimensionale periodische Anordnung der Moleküle nicht zulässt. Bei ataktischen Polymeren ist infolge des statistischen Wechsels der Konformation der Monomereinheiten in einer Kette kein sterisch einheitlicher Grundbaustein gegeben, der die Einheitszelle eines Kristalls aufbauen könnte. Ähnliche Probleme liegen bei statistischen Copolymeren vor. Bei stark vernetzten und verzweigten Polymeren verhindern die statistisch verteilten Vernetzungs- und Verzweigungspunkte die Ausbildung größerer geordneter Bereiche. Kristallisierende Polymere sind alle taktischen Polymere. Eine vollständige Kristallisation tritt jedoch im Allgemeinen nicht ein. Dies ist im Wesentlichen Kristallisationskinetik bedingt, die bei den meisten Kristallisationsarten der Kristallisation unter Kettenfaltung den Vorzug gibt.

Der Anteil an gestreckten Ketten ist im Allgemeinen gering, nur durch spezielle Kristallisationsverfahren (Schmelzen unter Druck, Lösung unter Scherung, Dehnungskristallisation)

gelingt es, diesen Anteil wesentlich zu erhöhen. Trotz des geringen Anteils an der Gesamtstruktur ist der Einfluss der gestreckten Ketten auf die mechanischen Eigenschaften erheblich, insbesondere bei großen Deformationen.

Schematisch kann man die verschiedenen Ordnungszustände der Polymere im festen Zustand wie im folgenden Schaubild darstellen:

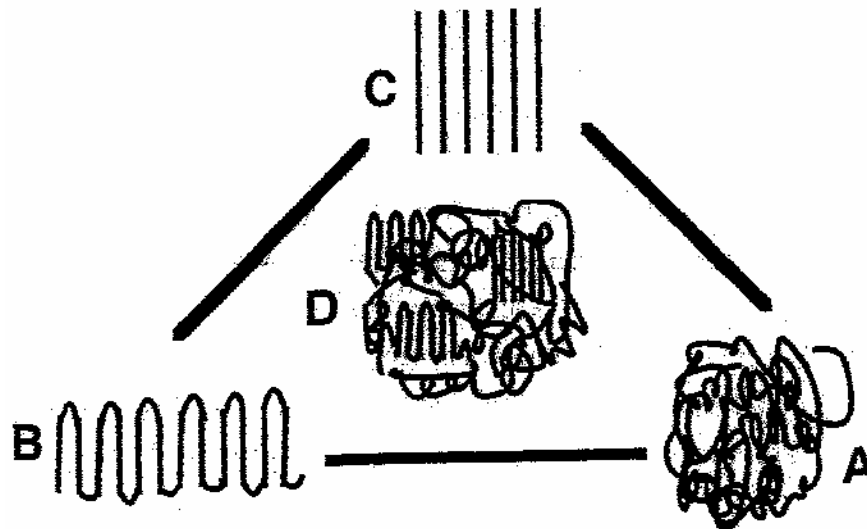


Abbildung 1: Ordnungszustände der Polymere

Die Grundzustände

- A: geknäulte Ketten (amorph)
- B: gefaltete Ketten (Lamellenkristall)
- C: gestreckte Ketten (extended-chain crystal)

stellen Extremfälle dar, die in jedem festen Polymer zu einem gewissen Anteil vorhanden sind (D).

Zu einer vollständigen Beschreibung der Struktur der Polymere gehören neben der Bestimmung der prozentualen Anteile der jeweiligen Grundzustände der Molekülanordnung auch eine Angabe über die Größe und den Ordnungsgrad der Bereiche homogenen Ordnungszustandes sowie über die Gruppierung dieser Bereiche zu größeren Struktureinheiten (Überstrukturen).

Eine sehr häufig anzutreffende Überstruktur ist ein Lamellenpaket mit einer regelmäßigen Folge von amorphen und kristallinen Schichten, deren Dicken je nach Kristallisationsbedingung mehr oder

weniger große statistische Schwankungen aufweisen.

Weiterhin gehört zur Charakterisierung der Struktur die Bestimmung der Orientierung der Kettenachsen der Moleküle im Raum. Wegen der hohen Anisotropie der Wechselwirkungen zwischen den Molekülsegmenten, bewirkt eine Vorzugsrichtung der Kettenachsen starke richtungsabhängige Änderungen der makroskopischen Eigenschaften, Im Folgenden soll beschrieben werden, wie der Kristallisationsgrad eines Polymers bestimmt werden kann.

Dichte-Methode:

Die wichtigste Methode zur Bestimmung des Kristallisationsgrades ist jedoch die Dichte-Methode. Die Dichte der Kristallite eines Polymers ist größer als die des geschmolzenen Polymers. Bei der Kristallisation aus der Schmelze kommt es deshalb zu einer Reduktion im spezifischen Volumen und zu einem Anstieg in der Dichte. Aus dem Verhältnis dieser unterschiedlichen Dichten ergibt sich der Kristallisationsgrad der Polymerprobe.

Die Dichte der Polymerprobe kann man leicht durch Flotation in einer Dichte-Gradient-Säule bestimmen. Die Dichte der Kristallite ist im Allgemeinen bekannt, sie lässt sich aus der Kristallstruktur berechnen. Die Dichte der amorphen Phasen kann man messen, wenn das Polymer in der vollständig amorphen Form erhältlich ist. Man muss dazu das Polymer nur genügend schnell aus der Schmelze abkühlen.

Im Folgenden sind die Kristallisationsgrade einiger Polymere zusammengestellt. Es sei aber betont, dass die Werte nur Näherungswerte darstellen, da die angewandten Gleichungen nur dann exakt sind, wenn die Polymerprobe keine Lücken oder Löcher und die Dichte der amorphen Phasen für alle amorphen Bereiche der Probe den gleichen Wert besitzt, was in der Praxis nie der Fall ist. Die Polymere besitzen Gitterfehler und die Dichte der amorphen Phasen hängt im Allgemeinen empfindlich von der thermischen Vorbehandlung der Probe ab.

Polymer	Kristallisationsgrad / %
Polyethylen linear	80 – 95
Polyethylen verzweigt	60
Polyvinylchlorid	0
Polyacrylnitril	40
Polyamid	60 – 80
Polyethylenterephthalat	50 – 80
Baumwolle	70
Kunstseide	40

Makromolekulare Chemie, M. D. Lechner, k. Gehrke, E. H. Nordmeier, Birkhäuser Verlag (1993)

Die Dichte-Methode soll jedoch im Rahmen dieses Versuches nicht eingehender behandelt werden und auch nicht zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades herangezogen werden.

2 Theorie zur Röntgenstrukturanalyse

2.1 Physik der Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, die beim inelastischen Auftreffen von schnellen Elektronen auf Materie entstehen. Dabei können die Elektronen auf zweierlei Weise Energie abgeben:

Erstens können sie im elektrischen Feld der Atomkerne abgebremst werden und dabei die Energie E verlieren, die als Röntgenlicht der Frequenz $\nu = E/h$ abgestrahlt wird. Da ein Elektron in diesem Fall einen beliebigen Bruchteil seiner Energie abgeben kann, gibt diese Wechselwirkung mit dem Atomkern Anlass zu einem kontinuierlichen Spektrum (Röntgenbremsspektrum) mit einer scharfen unteren Grenzwellenlänge, die der gesamten Energie des Elektrons entspricht. Das kontinuierliche Spektrum ist unabhängig vom Targetmaterial.

Zweitens können die Elektronen die getroffenen Atome ionisieren. Werden dabei Elektronen aus der inneren Schale herausgeschlagen, so fallen Elektronen von den äußeren Schalen auf die freigebliebenen Plätze und senden dabei Röntgenstrahlung mit einem vom Targetmaterial abhängigen

Linienspektrum aus (charakteristisches Spektrum). Linien, die von Elektronensprüngen auf die K-Schale herrühren, werden mit dem Buchstaben K gekennzeichnet, erfolgt dabei der Sprung von der L-, M-,...Schale aus, so wird dies durch den Index α , β , ... ausgedrückt. Ähnliches gilt für die L, M, ...-Linien. Da innerhalb der einzelnen Schalen weitere Energie-Aufspaltungen vorliegen, weisen die genannten Linien noch eine Feinstruktur auf, die jedoch hier nicht näher diskutiert werden soll. Damit ist jede Linie charakterisiert durch die Angabe des Targetmaterials und der Elektronenschalen, zwischen denen der Übergang erfolgt, z. B. Cu-K α .

Das gesamte Röntgenspektrum setzt sich additiv aus dem kontinuierlichen und dem Linienspektrum zusammen. Dabei heben sich nur die K α - und die K β -Linie wesentlich vom Kontinuum ab (siehe Abbildung 2). Für Strukturuntersuchungen wird im Allgemeinen monochromatisches Röntgenlicht benötigt. Es ist naheliegend, dafür die intensivste Linie, die K α -Linie, auszuwählen.

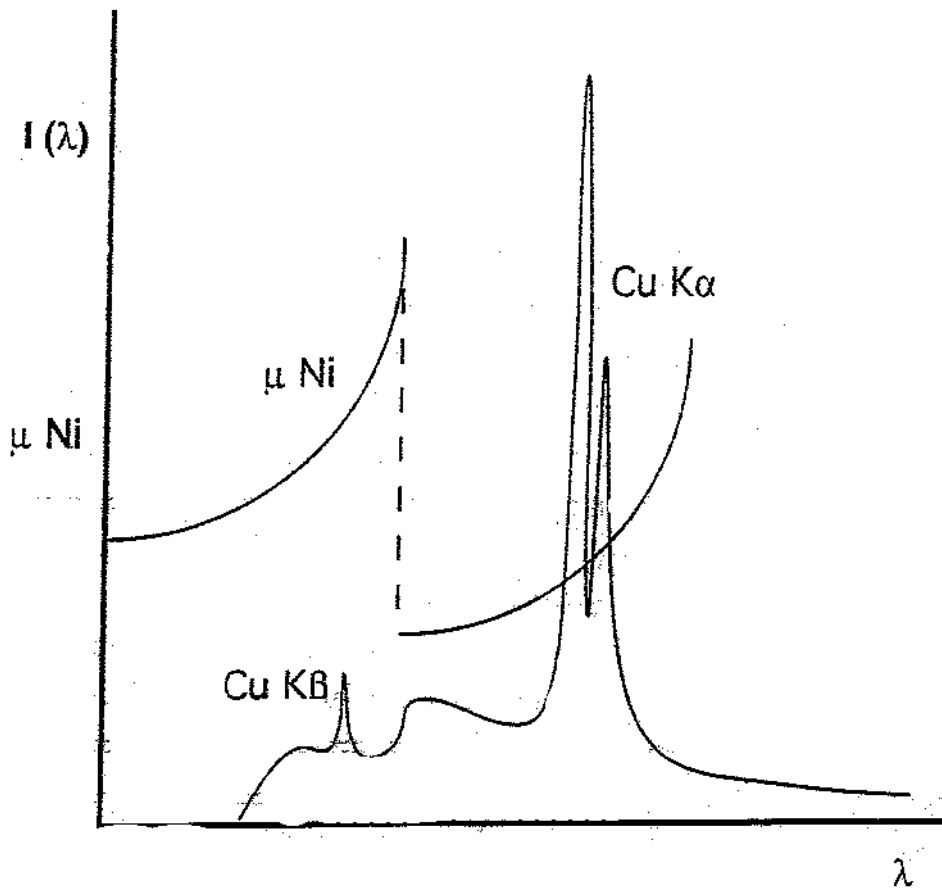


Abbildung 2: Kontinuierliches - und Linienspektrum (durchgezogene Linie); Verlauf des Extinktionskoeffizienten (gestrichelte Linie)

Dazu gibt es 3 Methoden:

- Man nutzt die Tatsache, dass Kristalle nur in bestimmten Richtungen bestimmte Wellenlängen reflektieren (Kristallmonochromatoren)
- Durch elektronische Energie-Diskriminierung wird nur Strahlung einer gewissen Wellenlänge registriert (Proportional-Zählrohr, Szintillations-Zähler)
- Die einfachste Monochromatisierungsmethode ist die Verwendung von Selektivfiltern. Hierbei handelt es sich um Kantenfilter, die die K_{β} -Linie sowie den größten Teil des Bremskontinuums unterdrücken, die K_{α} -Linie jedoch weitgehend durchlassen. Die Wirkungsweise solcher K_{β} -Filter wird aus dem Verlauf des Extinktionskoeffizienten deutlich (siehe Abbildung 2).

2.2 Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung

Treffen Röntgenstrahlen auf Materie, so werden nach dem klassischen Wellenbild die Elektronen der getroffenen Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt und senden dadurch als kleine Dipole Sekundärwellen aus. Das Beugungsbild ergibt sich durch Superposition der von jedem Streuzentrum ausgehenden Kugelwellen. Liegt eine völlig regellose Ansammlung von Streuzentren vor, so besteht zwischen den einzelnen gestreuten Wellen keine Phasenbeziehung. In diesem Fall weist das Beugungsbild keinerlei Struktur, sondern in alle Richtungen gleiche Intensität auf. Haben dagegen die Streuzentren eine periodisch regelmäßige Anordnung, so erhält man auf Grund der Interferenz der Sekundärwellen in gewissen Richtungen negative und in anderen positive Interferenz.

Die Streuung monochromatischer Röntgenstrahlen an kristallinen Substanzen erzeugt scharfe Maxima in der Streuintensität als Funktion des Streuwinkels. Nach Bragg kann man die Beugung an den dreidimensionalen Kristallgittern beschreiben als eine selektive Reflexion der Röntgenstrahlen an den sog. Netzebenen. Dies sind äquidistante Ebenen, die von homologen Atomen aufgespannt werden.

Die Bedingungen für das Auftreten eines Interferenzmaximums sind durch die Bragg'sche Gleichung gegeben,

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

in der d der Netzebenenabstand, θ der halbe Winkel zwischen dem Primärstrahl und der

Streustrahlung, n die Ordnung des Reflexes und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist. Bei einem isotropen Präparat wird man unabhängig von der Orientierung der Substanz in Bezug auf Primär- und Sekundärstrahl Interferenzen aller in der Probe definierbaren Netzebenen messen können, da die Isotropie voraussetzt, dass die Orientierung aller Netzebenen willkürlich ist. Somit sind unter jedem Einstrahlwinkel Netzebenen vorhanden, die die Geometrie wie in Abbildung 3 erfüllen, welches die Grundbedingung für das Auftreten einer Interferenz ist.

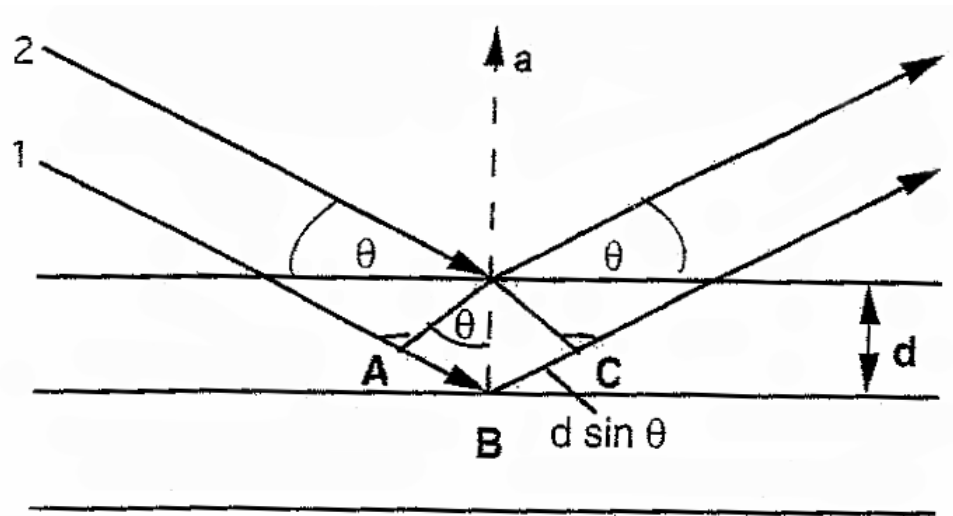


Abbildung 3: Streuung der Röntgenstrahlung am direkten Gitter; ABC: Gangunterschied; d : Braggabstand; θ : Streuwinkel

Man erhält also in jedem Fall die vollständige Verteilung aller Interferenzmaxima, die mit dem Index (hkl) der zugehörigen Netzebenen im Kristall bezeichnet werden.

Abbildung 4 zeigt zwei Meßanordnungen (a: Reflexion; b: Transmission), für die Messungen der Streuintensität als Funktion des Streuwinkels, die bei der Untersuchung von Polymerpräparaten mit einem Zählrohrdiffraktometer benutzt werden. Die Monochromatisierung wird dabei entweder elektronisch (Impulshöhendiskriminator) oder mit Hilfe eines Kristallmonochromators durchgeführt. Die Messungen dieses Versuches werden in Reflexion durchgeführt (Abbildung 4b)

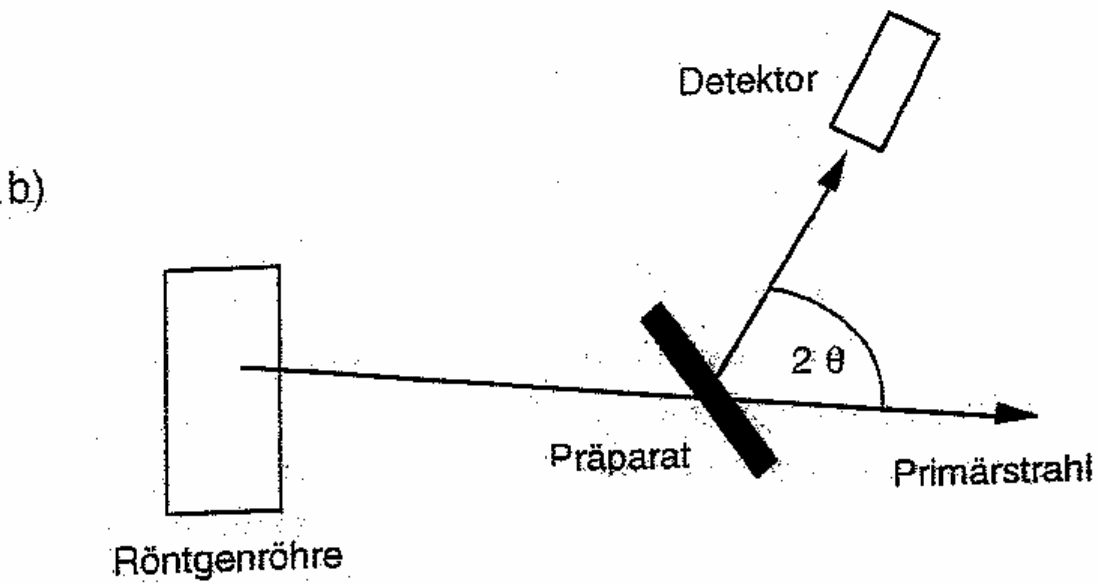
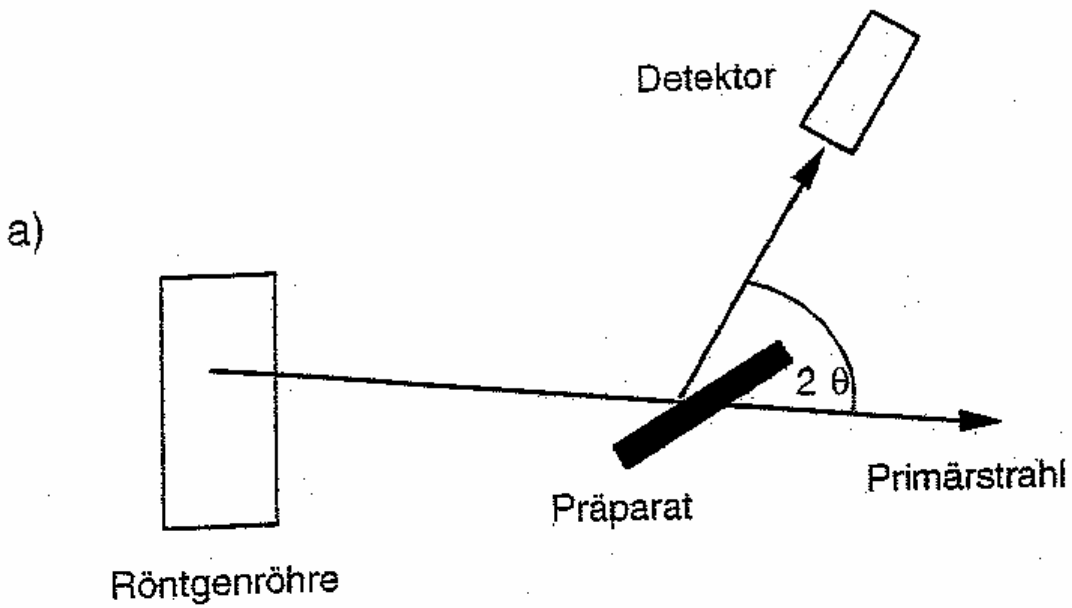


Abbildung 4: Meßanordnungen: a) Reflexion; b) Transmission

3 *Strukturanalyse an teilkristallinen Polymeren*

Viele Polymere kristallisieren zu einem bestimmten Anteil, wenn man die Polymerschmelze unter den Schmelzpunkt der kristallinen Phase abkühlt. Das Diffraktogramm zeigt dann einige mehr oder weniger scharfe Röntgeninterferenzen. Polymere kristallisieren sehr viel schwieriger als niedermolekulare Stoffe and nur sehr selten vollständig. Der Kristallinitätsgrad hängt von folgenden Faktoren ab:

- Abkühlgeschwindigkeit (Rate)
- Schmelztemperatur
- chemische Zusammensetzung
- Taktizität
- Molmasse des Polymers
- Grad der Kettenverzweigung
- Zusätze wie Nukleations-Agenzien

Bei einem isotropen Präparat wird man unabhängig von der Orientierung der Substanz in Bezug auf Primär- and Sekundärstrahl Interferenzen aller in der Probe definierbaren Netzebenen messen können, da die Isotropie voraussetzt, dass die Orientierung aller Netzebenen willkürlich ist. Somit sind unter jedem Einstrahlwinkel Netzebenen vorhanden, die die Geometrie wie in Abbildung 3 erfüllen, welches die Grundbedingung für das Auftreten einer Interferenz ist. Im folgenden Schaubild (Abbildung 5) ist die Streukurve eines Hochdruck-Polyethylen (PE) Präparates im Bereich $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ für $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (Cu K_α -Strahlung) gezeigt.

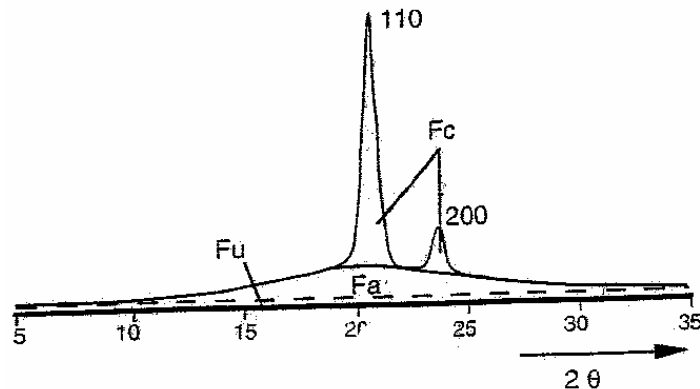


Abbildung 5: Diffraktogramm eines Hochdruck-PE-Präparats; Fa: amorpher Halo; Fc Kristallreflex; Fu: Untergrund

Die beiden Interferenzmaxima tragen die Indices (110) and (200) und gehören zu den in Abbildung 6 in die Einheitszelle des PE-Kristalls eingezeichneten Netzebenen.

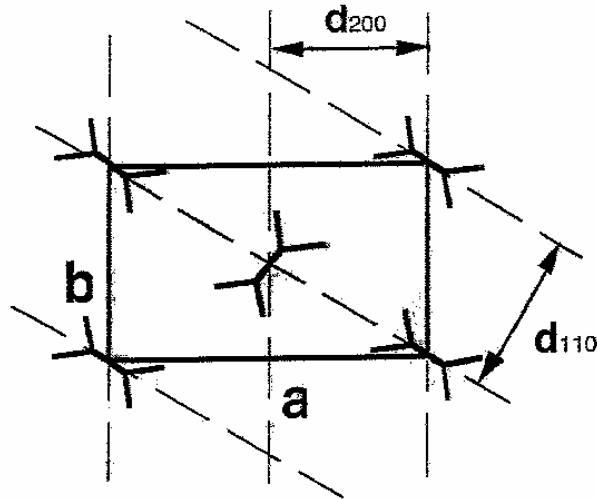


Abbildung 6: Einheitszelle eines PE-Kristalls

Nach dem allgemeinen Gesetz

$$d(hkl) = (h^2 / a^2 + b^2 / b^2 + l^2 / c^2)^{-1/2}$$

für orthorhombische Kristalle und den Dimensionen der Einheitszelle von $a = 7.418 \text{ \AA}$ und $b = 4.946 \text{ \AA}$ senkrecht zu den Kettenachsen, ergeben sich für die Netzebenenabstände $d_{(110)}$ und $d_{(200)}$ folgende Werte:

$$d_{(110)} = a b / (a^2 + b^2)^{1/2} = 4.115 \text{ \AA}$$

$$d_{(200)} = a / 2 = 3.709 \text{ \AA}$$

Mit $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ und $n = 1$ ergibt sich somit

$$\theta_{(110)} = 10.80^\circ \text{ und } \theta_{(200)} = 12.00^\circ.$$

Die hier angegebenen Gitterparameter gelten für hochkristallines lineares PE, bei weniger gut kristallisierten Proben oder bei verzweigten PE findet man etwas größere Werte für die Gitterparameter a und b , somit auch kleinere Streuwinkel für die Interferenzen (110) und (200).

Weiterhin muss man bei genauen Bestimmungen der Gitterparameter, berücksichtigen, dass bei der Messung in Reflexion (Abbildung 4a) durch die geringe Röntgenabsorption des PE ein Fehler in der Bestimmung des Streuwinkels θ eintritt, der im Allgemeinen negativ ist, wie in Abbildung 7 gezeigt wird.

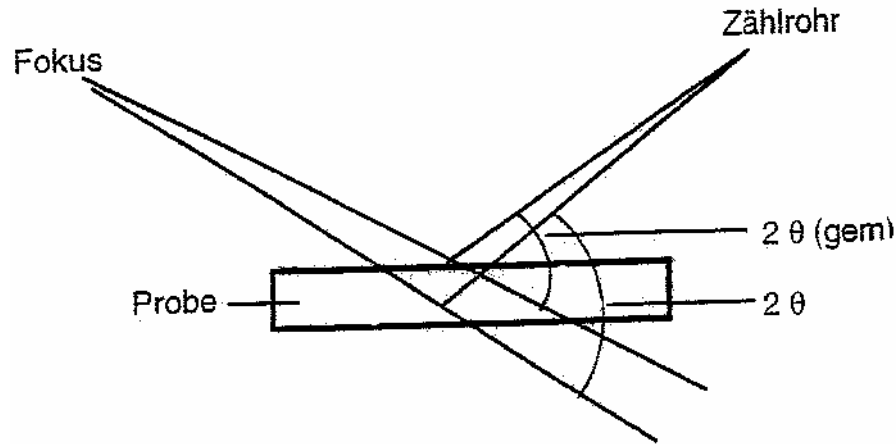


Abbildung 7: Streuwinkel

Der Fehler ist in erster Näherung

$$\theta = \theta - \theta_{\text{gem}} = \sin 2\theta / 4 m r$$

wobei θ der wahre Streuwinkel, θ_{gem} der mit dem Diffraktometer gemessenen Winkel, m der lineare Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlen ($m \sim 3.4 \text{ cm}^{-1}$ für PE bei $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) und R der Radius des Diffraktometers ist.

Während man aus der Lage der Interferenzlinien die Gitterkonstanten bestimmen kann, gibt die Integralintensität der Interferenzen an, wieviel Atome am Interferenzeffekt beteiligt sind.

Im Falle eines teilkristallinen Präparates sollte also die Kristallinität, d.h. das Verhältnis der Anzahl der Atome in den kristallinen Bereichen zur Gesamtzahl der Atome, proportional zur Integralintensität sein, vorausgesetzt, dass alle anderen Faktoren, die die Intensität beeinflussen (Primärstrahlintensität, ausgeleuchtetes Volumen usw.) konstant gehalten werden.

Die Kristallitgröße hat nur einen Einfluss auf die Linienbreite, nicht aber auf die Integralintensität einer Interferenz. Gitterstörungen beeinflussen sowohl die Linienbreite als auch die Integralintensität.

Die thermische Bewegung der Atome im Gitter ändert die Integralintensität der Linien und zwar nimmt die Intensität exponentiell mit dem Quadrat der mittleren Schwingungsamplitude ab (Debye-Waller-Faktor).

Die amorphen Bereiche eines teilkristallinen Polymers besitzen eine Nahordnungsstruktur, die man

zumindest formal als ein stark gestörtes Gitter ansehen kann. Diese Nahordnungsstruktur erzeugt ebenfalls Interferenzen, die jedoch wesentlich breiter als die der kristallinen Bereiche sind und mit Ausnahme eines flachen Maximums im Bereich der ersten kristallinen Interferenzen (siehe Abbildung 8) bei teilkristallinen Polymeren im Streuuntergrund verschwinden.

Die Abtrennung des diffusen Untergrundes erfolgt dabei rein subjektiv. Die röntgenographischen Kristallisationsgrade stimmen deshalb nur näherungsweise mit den Werten überein, die man mit der Dichte-Methode oder aus DSC-Experimenten erhält.

4 Charakterisierung der Struktur von Polymeren

4.1 Bestimmung des Kristallinitätsgrades von PE

Für ein stark vereinfachtes Verfahren zur Kristallinitätsbestimmung kann man die Integralintensität dieses Maximums (des sogenannten Halos) als proportional zur Anzahl der Atome in den amorphen Bereichen ansehen und unter der Annahme gleicher Proportionalitätsfaktoren für die kristallinen Bereiche aus dem Verhältnis

$$I_{cr} / (I_{am} + I_{cr}) = W_c$$

den Kristallanteil W_c abschätzen.

Hierbei ist I_{cr} die Integralintensität der Interferenzen (110) und (200), I_{am} die Integralintensität des amorphen Halo (Abbildung 8).

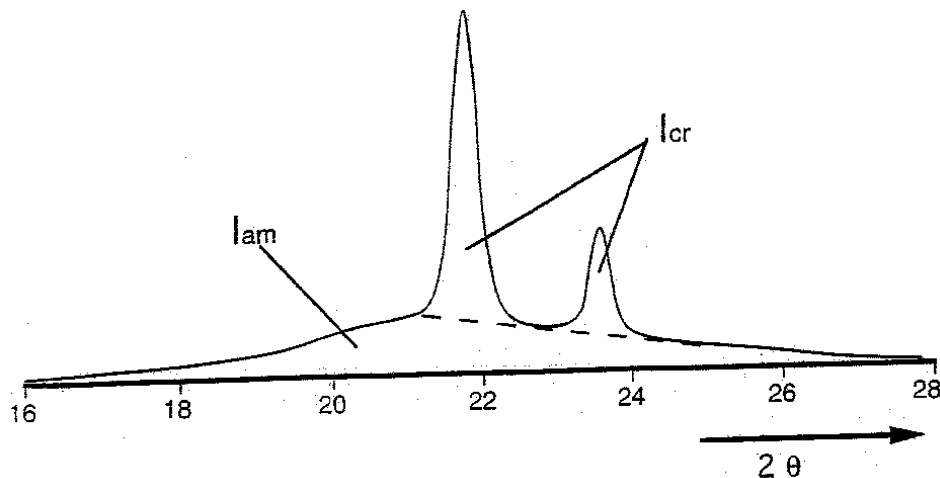


Abbildung 8: Vereinfachtes Verfahren zur Kristallinitätsgradbestimmung am Beispiel von PE

Bei einer exakten Kristallinitätsbestimmung müsste die Temperatur- und Gitterstörungenabhängigkeit der Integralintensitäten berücksichtigt werden, was jedoch einen erheblichen Meßaufwand erfordert. Für Polyethylen erhält man bei Raumtemperatur nach diesem einfachen Verfahren durchaus brauchbare Werte von W_c weil sich mehrere Fehler kompensieren. Für andere Temperaturen und andere Polymere ist das Verfahren weniger geeignet.

4.2 Flachkamerauntersuchungen an verstreckte PPS-Fasern

Mit Hilfe von Flachkameraaufnahmen können Strukturuntersuchungen an makroskopisch orientierten Proben (Fasern) durchgeführt werden. Dazu werden die Proben aus der Schmelze präpariert und mechanisch orientiert. Die Flachkamerauntersuchungen sollen durch die so erzielte Vorzugsrichtung und der Verwendung des Röntgenfilms als zweidimensionalem Detektor nähere Aussagen über die genaue Struktur der Substanz und der Orientierung der Moleküle ermöglichen.

Mit Hilfe dieser Untersuchungsmethode kann also ausgehend von der Reflexanordnung auf die Orientierung der Moleküle geschlossen werden. In Abbildung 9 ist der Aufbau einer solchen Flachkamera schematisch dargestellt.

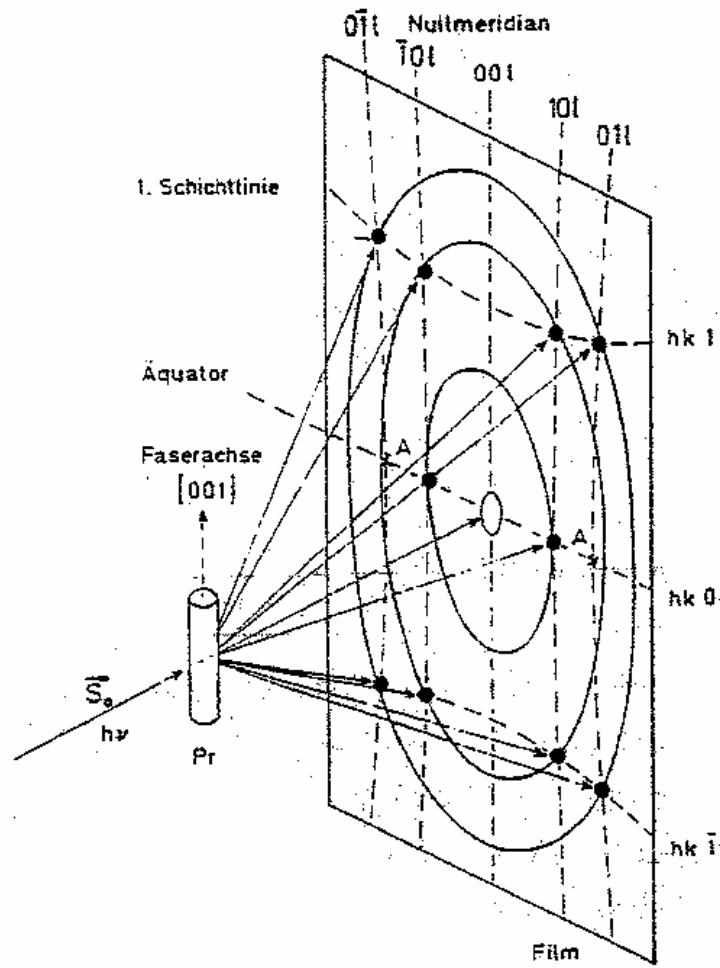


Abbildung 9: Schematischer Aufbau einer Flachkamera; S_0 : Primärstrahl; Pr: orientierte Probe

5 Computersimulation

Im Rahmen dieses Versuches sollen- die Strukturen von PE and PPS am Rechner simuliert werden. Die Grundlagen hierfür werden im Praktikumsversuch "Molecular Modeling von Polymerstrukturen" vorgestellt. Ziel ist es in beiden Fällen, die röntgenographischen Ergebnisse zu überprüfen.

6 *Literatur*

- Atkins, P.W.; "Physikalische Chemie; Die Bestimmung der Molekülstruktur: Beugungsmethoden"; VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim (1990), S. 561-587
- Hoffmann, M.; Krömer, H.; Kuhn, R.; "Polymeranalytik, Bd.2", Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1977)
- Guinier, A.; "X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies"; Dover Publications, Inc.; New York (1994)
- Wölfel; E.R.; "Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse"; Vieweg Verlag; Braunschweig (1973)
- Hellwege, K. H.; „Einführung in die Physik der Atome“; Springer Verlag; Berlin Heidelberg New-York (1974)