

Kalorimetrische Untersuchungen
Röntgenographische Untersuchungen
Polyethylenterephthalat (PET)

Stichworte

Kristallisation

Keimbildung und Wachstum

Schmelzen

Kristallitgröße und Schmelzpunkt

Kristallisationsgrad

Glasübergang

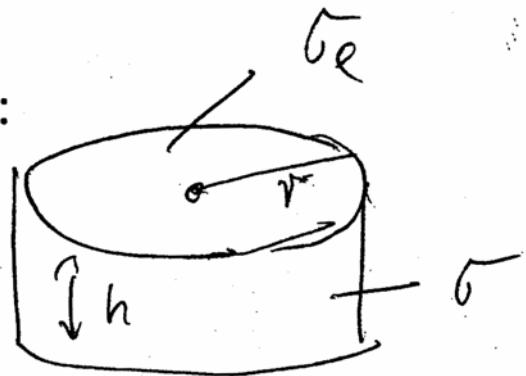
Beim Abkühlen aus der Schmelze kristallisiert PET; dies führt im Kalorimeterexperiment beim Abkühlvorgang zu einem exothermen Peak. Der Peak ist breit und seine Lage auf der Temperaturskala hängt von der Abkühlgeschwindigkeit ab, weil es sich bei der Kristallisation um einen stark durch die Kristallisationskinetik gesteuerten Strukturbildungsvorgang handelt (siehe Anlage Gesamtkristallisation). Keime werden gebildet, sie vermögen zu wachsen, wenn sie eine kritische Größe überschreiten (siehe Anlage Kinetik Kristallisation)

Kinetik Kristallisation

Keimbildung/Wachstum

zylinderförmiger Keim,
 σ Grenzflächenenergien

Modell:



$$\Delta G_K = \Delta G_{\text{volumen}} + \Delta G_{\text{oberfläche}}$$

$$\Delta G_K = r^2 \pi h \Delta G_{\text{vol}} + 2 r^2 \pi \sigma_e + 2 r \pi h \sigma$$

<0

>0



Kritische Größen Keimbildung

$$r^* = (2\sigma T_m / \Delta H) / \Delta T$$

$$h^* = (2\sigma_e T_m / \Delta H) / \Delta T$$

$$\Delta G_K^* = (32\sigma \sigma_e T_m^2 / \Delta H^2) / \Delta T^2$$

l^* legt kinetische Lamellendicke fest

ΔG_K^* kontrolliert Keimbildungsrate I

$$I = I_0 \exp(-\Delta G_K^* / kT) \exp(-\Delta G_\eta / kT)$$

mit: $\exp(-\Delta G_\eta / kT)$: Verlangsamung Diffusion

Gesamtkristallisation

$X(t)$ Massenbruch, der zur Zeit t

transformiert ist

$$\text{z.B. } X(t) = (\rho(t) - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$$

Avrami-Gesetz

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n)$$

K, n Avramikonstanten

Die Kristallisation verläuft nicht zu 100 % ab weil strukturelle Defekte dies verhindern. Kristallisationsgrade zwischen 0 und etwa 50 % sind beim PET erzielbar. Aus der Kristallisationswärme läßt sich der Kristallinitätsgrad berechnen.

Beim weiteren Abkühlen tritt im Kalorimeterdiagramm eine stufenweise Absenkung der spezifischen Wärme auf, hervorgerufen durch das Einfrieren von Bewegungsfreiheitsgraden; es tritt ein Glasübergang auf (siehe Anlage Glasübergang). Im Fall teilkristalliner Materialien tritt der Glasübergang nur in den nichtkristallinen Bereichen auf.

Beim Aufheizen wird wiederum der Glasübergang beobachtet und bei höheren Temperaturen ein breiter endothermer Schmelzpeak. Die Schmelzenthalpie gibt wiederum Auskunft über den Kristallinitätsgrad und die Breite wird bestimmt durch die vorherrschende Kristallitgrößenverteilung. Da die Gesamtenthalpie eines Kristalls auch durch seine Oberfläche bestimmt wird, hängt die Schmelztemperatur von der Größe ab. Aus dem gleichen Grund ist der Schmelzpunkt immer höher als die Kristallisationstemperatur: kleine Keime müssen stabil werden um die Kristallisation zu starten.

Der Kristallisationsgrad ist auch aus Röntgenweitwinkeluntersuchungen zugänglich. Die amorphen Bereiche führen im Streudiagramm zu einem amorphen Halo, die kristallinen Bereiche verursachen charakteristische kristalline Reflexe. Durch Zerlegung des Beugungsdiagramms in die 2 Komponenten gelingt eine Bestimmung des Kristallinitätsgrads.

Glaszustand

Beobachtung:

- keine Änderung der Nahordnung bei T_g
 - kein Sprung in V , H , S
- Lage T_g abhängig von Zeitfenster τ , von Frequenzfenster ω

Glasübergang:

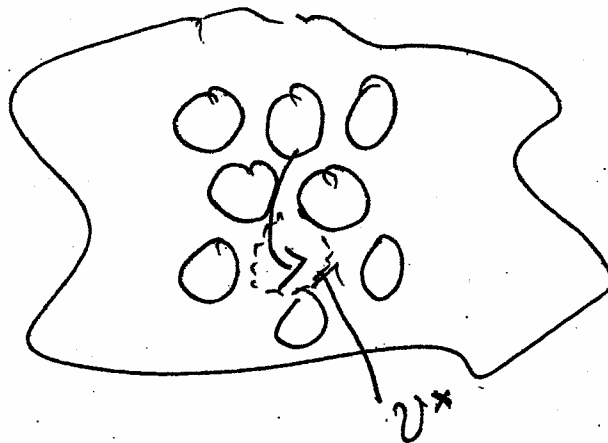
- starker Anstieg der Viskosität
 - Einfrieren der Flüssigkeit
- Übergang in Nichtgleichgewichtszustand
 - Wegabhängigkeit der Eigenschaften
 - Auftreten physikalischer Alterung

Keine thermodynamische Phasenumwandlung !!

Molekulare Beweglichkeit oberhalb Glasübergang I

Beobachtung: Viskosität, Sprungraten sind
thermisch aktiviert für $T \gg T_g$

Modellvorstellung (freie Volumen Theorie)



- im flüssigen Zustand ist freies Volumen v_f
vorhanden
- ein Sprung ist möglich, wenn v_f größer als ein
kritischer Wert v^*

Molekulare Beweglichkeit oberhalb Glasübergang II

Wahrscheinlichkeit P fuer Auftreten v_f

$$P(v_f) \sim \exp(- E_{v_f}/kT)$$

$$P(v_f > v^*) \sim \exp(-\varepsilon^*/kT)$$

(ε^* : Energie zur Schaffung v^*)

mit Sprungfrequenz $\phi \sim P(v_f > v^*)$

und

$$\eta \sim 1/\phi$$

$$\eta = \eta_0 \exp(\varepsilon^*/kT):$$

thermisch aktiviert

Molekulare Beweglichkeit nahe Glasübergang

Experiment zur Viskosität (WLF-Gleichung):

$$\ln(\eta_{T_g}/\eta) = \langle C_1(T-T_g) \rangle / \langle C_2 + (T-T_g) \rangle$$

mit C_1, C_2 Konstanten

Modell:

- mittleres freies Volumen v_f zu klein für Sprung
- Sprung durch kooperatives Verhalten:

$$v'_f = q v_f \text{ mit } q > 1$$

$$P(v'_f) \sim \exp(-\beta v'_f / v_f)$$

Sprung für $v^* < v'_f <$

mit Sprungfrequenz $\phi \sim P(v'_f > v^*)$; $\eta \sim 1/\phi$

$$\eta = B \exp(\beta^* v^* / v_f)$$

mit $v_f = v_f(T) \gg v_g$ WLF-Gleichung :

$$C_1, C_2 = f(v^*, v_f(T_g), v_g)$$

3.6 Geräte zur Röntgenstrukturanalyse

Entsprechend der Art der Proben und der speziellen Fragestellungen werden unterschiedliche Geräte zur Röntgenstrukturanalyse benutzt. Für unorientierte Proben kann ein Weitwinkelgoniometer benutzt werden, in dem die durch die Proben gestreute Strahlung als Funktion des Streuwinkels mit einem Zählrohr abgetastet wird. Für orientierte Proben wird zur Analyse der Orientierungsordnung ein Texturgoniometer verwandt, in dem bei konstantem Streuwinkel die Intensitätsverteilung relativ zur Probenorientierung ermittelt werden kann. Neben den Zählrohrmethoden werden auch photographische Flachkameras oder Zylinderkameras verwandt.

3.7 Versuche

a) Kristallinitätsgradbestimmung

Wie niedermolekulare Substanzen können auch polymere Stoffe entweder kristallisieren oder glasig erstarren. Welcher Fall eintritt, hängt wie dort - von der Natur des Stoffes und von der Behandlung ab. Als Faustregel kann man sagen, dass Polymere um so leichter kristallisieren, je einfacher und regelmässiger sie aufgebaut sind. Am besten kristallisiert daher lineares Polyäthylen, dessen Molekeln aus kettenförmig aneinandergereihten CH_2 -Bausteinen bestehen. Polyäthylenterephthalat kristallisiert aufgrund seines Aufbaues aus CH_2 - und Phthalsäurerestgruppen ($-\left[\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \langle \text{Benzolring} \rangle - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n -$) lang-

sam und kann bei schnellem Abkühlen aus der Schmelze in amorphem Zustand erhalten werden.

Daneben gibt es bei allen Polymeren eine Behinderung der Kristallisation, die bei niedermolekularen Stoffen nicht auftreten kann: Wegen des kettenförmigen Aufbaus der Makromolekeln bilden sich immer Verschlaufungen und Verknotungen, die sich nach Einsetzen des Kristallisationsprozesses nicht mehr lösen können und so verhindern, dass das gesamte Material kristallisiert. Aus diesem Grund können Polymere wenn sie überhaupt kristallisieren - grundsätzlich nur *t e i l k r i s t a l l i n* auftreten; es existieren nebeneinander kristalline und amorphe Bereiche. Das Röntgen-Beugungsbild einer solchen Probe stellt daher eine Überlagerung von scharfen Röntgen-Reflexen und breiten Flüssigkeitshalos dar. Viele Eigenschaften der teilkristallinen Polymeren hängen von dem Verhältnis des kristallinen zum amorphen Anteil ab. Eine wichtige Grösse ist daher der *K r i s t a l l i n i t ä t s g r a d*, der relative Kristallanteil, der sich röntgenographisch bestimmen lässt.

Die integrale Streuintensität im gesamten Weitwinkelbereich ist proportional zur Zahl der im durchstrahlten Probevolumen enthaltenen Elektronen. Da die Elektronen in organischen Substanzen den Atomen bzw. Molekülen fest zugeordnet sind, ist die integrale Intensität proportional zur Masse m im durchstrahlten Probevolumen. Im isotropen Fall gilt:

$$I = 4 \pi \int_0^{\infty} i(s) s^2 ds \sim m \quad (32)$$

mit $S = |\vec{S}| = 2 \sin \vartheta$ (siehe (9))

oder $I = \text{const.} \int_0^{\pi} i(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \quad (33)$

$$I = \text{const.} \int_0^{\pi} \frac{i(\vartheta)}{L P} d\vartheta \quad (34)$$

L wird als Lorentzfaktor bezeichnet (5). Die beobachtete Intensität $i(\vartheta)$ muss noch mit dem Polarisationsfaktor P korrigiert werden, den Polarisationsgrad der Röntgenstrahlung nach dem Streuvorgang berücksichtigt.

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \quad (35)$$

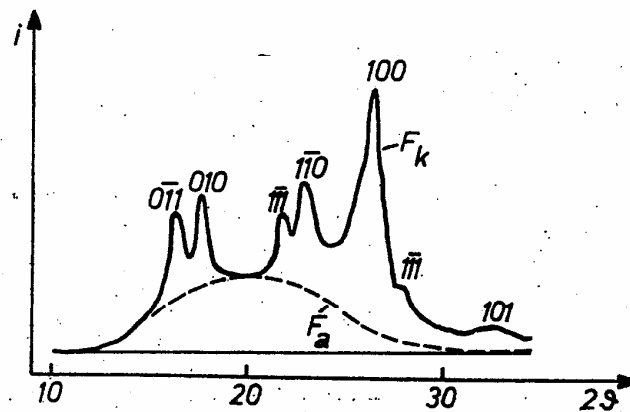
Wenn man auf weitere Korrekturen, etwa auf Temperaturbewegung der Moleküle, inkohärente Streuung oder Eigenabsorption der Probe verzichtet, ergibt sich damit die integrale Streuintensität endgültig

$$I = \int_0^{\pi} \frac{1}{L P} (\dots) d\psi \quad (36)$$

Der Faktor PL ist tabelliert.

Definition des Kristallinitätsgrads

Unter Verwendung eines Zweiphasenmodells setzt sich das Beugungsdiagramm aus einem amorphen (F_a) und einem kristallinen (F_k) Anteil zusammen (siehe Abb. 11). Für beide gilt entsprechend Gleichung (4):



Beugungsdiagramm des PETP

Abb. 12

$$F_k \sim I_k \sim m_k \sim \int_0^{\pi} \frac{1}{L P} (\dots) d\psi \quad (37)$$

$$\text{bzw. } F_a \sim I_a \sim m_a \sim \int_0^{\pi} \frac{i_a(\check{\nu})}{L P} d\check{\nu} \quad (38)$$

$$\text{Mit } I = I_k + I_a \quad \text{oder} \quad F = F_k + F_a \quad (39)$$

lässt sich der Kristallinitätsgrad folgendermassen definieren:

$$d = \frac{F_k}{F} = \frac{m_k}{m} = \frac{I_k}{I} \quad (40)$$

Um d zu bestimmen, muss die Streukurve in die beiden Anteile zerlegt werden. Eine korrekte Zerlegung ist allerdings kompliziert, da auch das Beugungsbild der (Real-)Kristalle auf Grund von thermischen Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage, der Kleinheit der Kristallite (Lineardimensionen: Grössenordnung 100 Å) und parakristalliner Gitterstörungen (mangelnde Fernordnung) einen diffusen Untergrund besitzt. In Kapitel 3.7 wird deshalb ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Kristallinitätsgrads angegeben.

Aufgaben

Bestimmung des Kristallinitätsgrades einer PETP - Probe

Mit Hilfe eines Zählrohr-Goniometers wird das Beugungsdiagramm einer amorphen und einer teilkristallinen PETP-Probe im Winkelbereich $10^\circ \leq 2\check{\nu} \leq 35^\circ$ aufgenommen und der Kristallinitätsgrad nach

$$d = \frac{\int_{2\check{\nu}=10^\circ}^{2\check{\nu}=35^\circ} \frac{i_k(\check{\nu})}{L P} d\check{\nu}}{\int_{2\check{\nu}=10^\circ}^{2\check{\nu}=35^\circ} \frac{i(\check{\nu})}{L P} d\check{\nu}} \quad (41)$$

bestimmt. Dazu wird der von der inkohärenten Streuung herrührende Untergrund linear abgezogen und die Streukurve mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Unter kleinen Winkeln wird dann die "amorphe" Streukurve an die der "teilkristallinen" angepaßt. Die Integrale werden mit Hilfe eines Planimeters bestimmt.

Fragen :

Welche prinzipiellen Fehler werden bei der Bestimmung des Kristallinitätsgrades nach der angegebenen Methode gemacht ?

Welche anderen Methoden könnte man neben der röntgenographischen zur Bestimmung des Kristallinitätsgrads heranziehen ?

- b) Bestimmung der Identitätsperiode (krist. C-Achse) einer orientierten PETP-Probe

Bei diesem Versuch wird die abgebeugte Strahlung auf einem ebenen photographischen Film festgehalten. Dieser Film muss in der Dunkelkammer bei dunkelgrünem Licht folgendermassen behandelt werden: ca. 5 min. mit Spezial-Röntgenentwickler entwickeln - kurz zwischenwässern - ca. 5 min. fixieren - ca. 15 min. schlußwässern. Der Versuch zerfällt in zwei Teile :

- i) Aufnahme des Beugungsbildes einer unorientierten PETP-Probe Flachkammeraufnahme. Belichtungszeit ca. 90 min.
- ii) Eine PETP-Probe ist bis an die Grenze der Reissfestigkeit zu verstrecken. Dadurch ordnen sich die Molekülketten weitgehend parallel zu einander und zur Verstreckrichtung an, was eine entsprechende Kristallorientierung bedingt.

Eine neuerliche photographische Aufnahme (Belichtungszeit entsprechend dem Verstreckungsgrad verlängern) zeigt daher keine gleichmässig geschwärtzten Interferenzringe mehr, sondern sichelförmige Beugungsfiguren. Das erhaltene sogenannte Faserdiagramm lässt sich wie eine Drehkristallaufnahme auswerten. Insbesondere liefern die Schichtlinienabstände (Meridianreflexe) die Identitätsperiode längs der Kettenrichtung (siehe Abb. 5).

- iii) Man bestimme das Volumen der triklinen Elementarzelle des PETP und berechne die Anzahl der Monomereinheiten innerhalb der Elementarzelle.

$$\begin{aligned} a &= 4.48 \text{ \AA} \\ b &= 5.85 \text{ \AA} \\ c &= \text{Identitätsperiode} \\ \alpha &= 99.5^\circ \\ \beta &= 118.4^\circ \\ \gamma &= 111.2^\circ \\ \rho_k &= 1.515 \text{ g/cm}^3 \text{ (Dichte der krist. Bereiche)} \end{aligned}$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Kristallisation von Polymeren

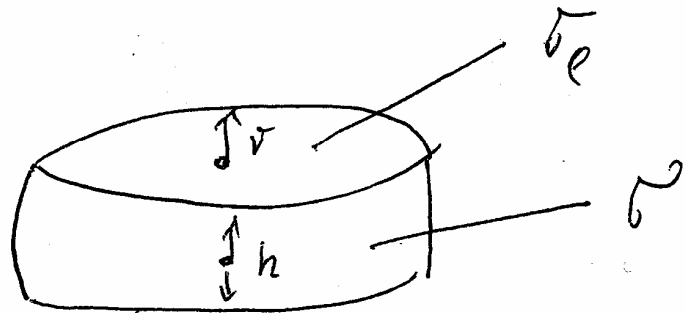
Die Kristallisation aus der Schmelze ist eine Phasenumwandlung I. Ordnung. Erste Ableitungen der freien Enthalpie $G(p,T)$ nach Temperatur und Druck (Volumen V und Entropie S) springen an der Umwandlung ebenso wie die Enthalpie H .

Die Kristallisation setzt nicht bei der derselben Temperatur (T_c) ein wie das Schmelzen der Kristalle (T_m), sondern vielmehr bei deutlich tieferen Temperaturen, d.h es tritt eine Unterkühlung $\Delta T = T_m - T_c$ auf. Die Ursache ist, dass eine Kristallisation von kleinen Keimen aus startet. Die Gesamtenthalpie ist daher durch Beiträge der Oberflächen beeinflusst.

Keimbildungsenthalpie:

Modell: Zylinderförmiger Keim

σ Grenzflächenenergien



$$\Delta G_K = \Delta G_{\text{volumen}} + \Delta G_{\text{oberfläche}}$$
$$\Delta G_K = r^2 \pi h \Delta G_{\text{vol}} + 2 r^2 \pi \sigma_e + 2 r \pi h \sigma$$

<0 >0 $= \pi$

Ein Wachstum der Keime tritt dann auf, wenn die kritischen Werte r^* , h^* überschritten werden. Die Aktivierungsbarriere ΔG hängt ebenso wie die kritischen Werte r^* , h^* stark von der Unterkühlung ab, sie nehmen stark mit zunehmender Unterkühlung ab.

Kritische Größen Keimbildung

$$r^* = (2\sigma T_m / \Delta H) / \Delta T$$

$$h^* = (2\sigma_e T_m / \Delta H) / \Delta T$$

$$\Delta G_K^* = (32\sigma \sigma_e T_m^2 / \Delta H^2) / \Delta T^2$$

l^* legt kinetische Lamellendicke fest

ΔG_K^* kontrolliert Keimbildungsrate I

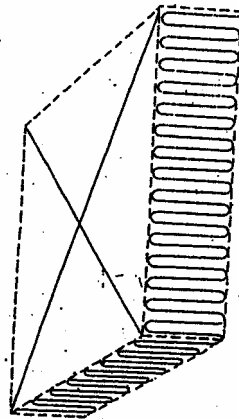
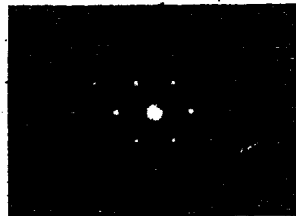
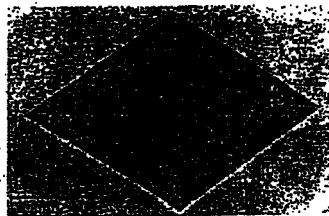
$$I = I_0 \exp(-\Delta G_K^* / kT) \exp(-\Delta G_\eta / kT)$$

mit: $\exp(-\Delta G_\eta / kT)$: Verlangsamung Diffusion

Kristallisation aus verdünnter Lösung

Ausbildung von Lamellenkristallen

Ausbildung von Faltlamellen mit Ketten parallel
zur Lamellennormale

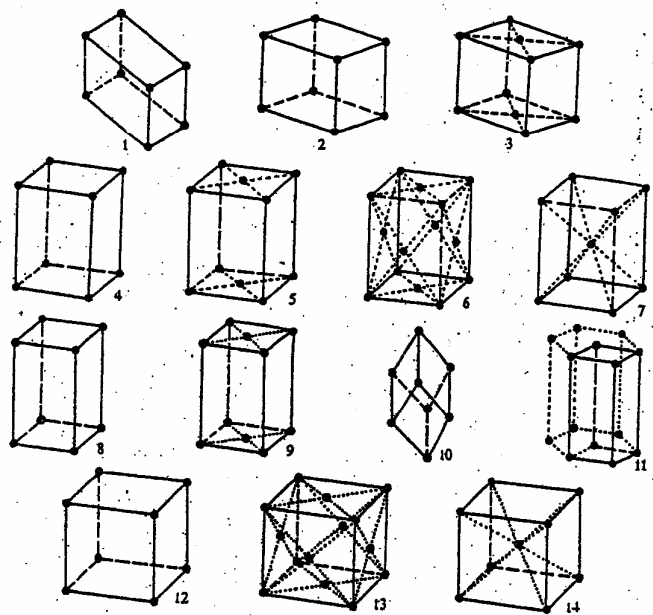


Typisch für die Kristallisation von Polymeren ist die Bildung von Lamellenkristallen, wie sie in Reinform bei Kristallisation aus Lösung erhalten werden

Die Ketten verlaufen entlang der Lamellennormale, sie falten im Idealfall. Die Lamellendicke liegt typisch im Bereich einiger Nanometer, die laterale Ausdehnung im Bereich einiger Mikrometer.

Die von Polymeren gebildeten Kristallstrukturen entsprechend denen anderer Stoffe, Symmetriebetrachtungen legen fest, welche Kristallstrukturen denkbar sind (Bravaisgitter).

Bravaisgitter



Die 14 Kristallgitter nach Bravais (aus H. Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse, 2. Aufl., Oldenbourg, München 1982).

Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung
1	Triklin	8	Tetragonal
2	Monoklin	9	Tetragonal basiszentriert
3	Monoklin basiszentriert	10	Rhombisch
4	Rhombisch	11	Hexagonal
5	Rhombisch basiszentriert	12	Kubisch
6	Rhombisch flächenzentriert	13	Kubisch flächenzentriert
7	Rhombisch raumzentriert	14	Kubisch raumzentriert

Die Ketten können innerhalb der Kristalle/Lamellen gestreckt sein oder eine Helix bilden

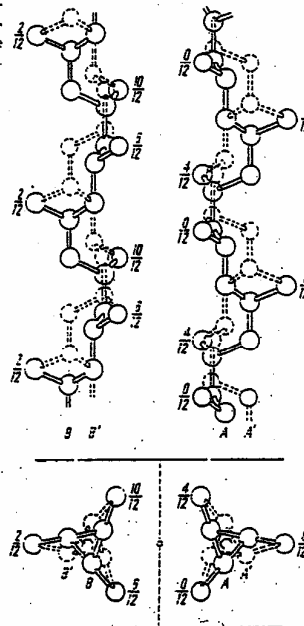


Bild 45. Konformationen isotaktischer Polypropylenketten im Kristall (nach [100])

Die Elementarzelle des Polypropylengitters (Bild 46) ist monoklin mit den Konstanten [97, 100]:

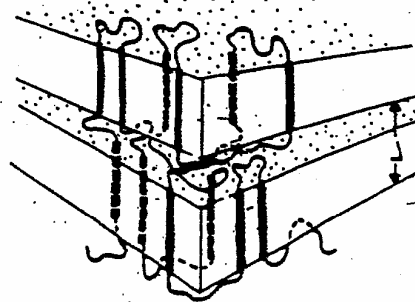
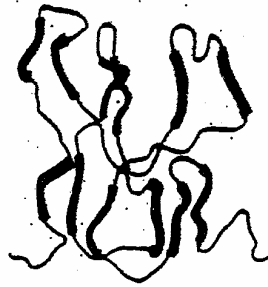
$$a = 6,66 \text{ \AA}; b = 20,98 \text{ \AA}; c (\text{Faserachse}) = 6,30 \text{ \AA} \text{ und } \beta (\text{Winkel zwischen } a\text{- und } c\text{-Achse}) = 98^\circ 20'$$

Sie enthält 12 Monomereinheiten (je 3 Einheiten von 4 Ketten)

Aus der Schmelze oder aus höher konzentrierten Lösungen bilden sich Polymere, die nur partiell kristallin, niemals 100% kristallin sind.

Bei schmelzekristallinen Polymeren bilden sich regelmäßige Lamellenstapel mit einer Abfolge von amorphen und kristallinen Bereichen; es bildet sich eine Überstruktur aus mit Abmessungen im Bereich einiger 10 Nanometer. Die Ketten falten nicht mehr streng zurück an den Lamellenenden, sondern laufen in andere Lamellen hinein, enden in den amorphen Schichten oder falten locker zurück.

Der begrenzte Kristallinitätsgrad ist u.a. die Folge von Verschlaufungen von Kettenmolekülen, die einen Einbau in weitere Kristalle verhindern.



Typische Kristallinitätsgrade

PE	80%	PET	0-50%
PAG	bis 40%	PVPT	60%

Bestimmung des Kristallisationsgrades w_c

Dichtemessungen

$$w_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Röntgenbeugung
amorphem Halo

Relative Flächen unter kristallinen Reflexen und

DSC – Messungen

$$w_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$$

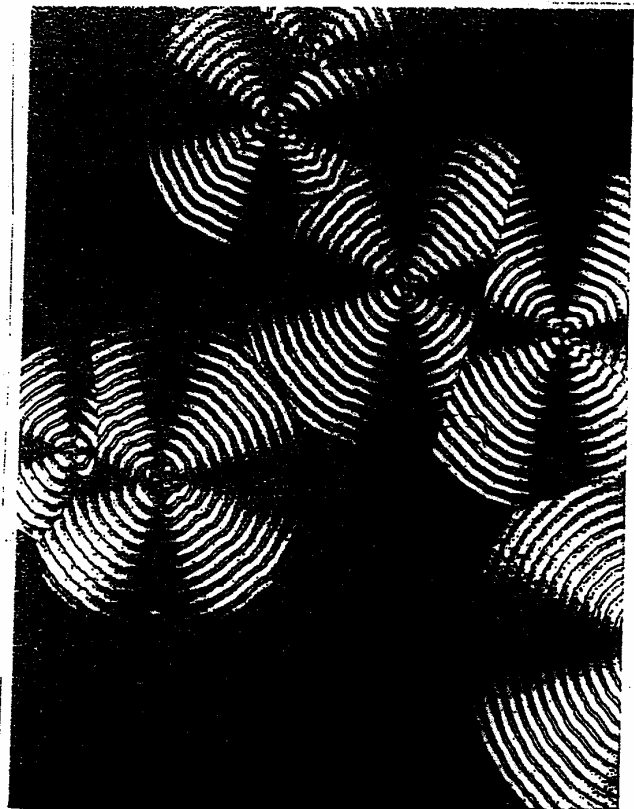
Die Schmelzpunkte der Kristalle hängen sehr stark von der Lamellendicke ab. So gilt folgender Zusammenhang

$$T_m = T_m^0 - A \frac{\sigma}{d \Delta H_m^0}$$

wobei σ die Oberflächenenergie und d die Lamellendicke ist, ΔH_m^0 die Schmelzenthalpie

Sphärolite

Polymere neigen dazu, eine Überstruktur im Bereich μm auszubilden. Sie zeigen sich im Polarisationsmikroskop als runde glatte oder zerfranste Scheiben.



Sphärolitwachstum

Die Beobachtung ist, dass die Sphärolite bei fester Temperatur ein lineares Wachstum im Radius r zeigen, d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit ist zeitlich konstant

$$r = v \cdot t$$

Dieses Verhalten wird auf Wachstum durch Oberflächen nukleation zurückgeführt. Auf der Oberfläche bildet sich ein Keim definierter Dicke. Der Keim sorgt für die schnelle Ausbildung einer Schicht in der Dicke, die durch den Keim vorgegeben wird. Die Keimbildungsrate ist dabei unabhängig vom aktuellen Radius. Sind Anlagerungsgeschwindigkeit für den Keim und für die Restschicht etwa gleich groß führt dies zu einer Aufrauung der Sphärolitoberfläche, zu fraktalen Oberflächen bis hin zu zerfledderten Sphäroliten.

Mit abnehmender Unterkühlung nimmt die Wachstumsrate stark zu, durchläuft ein Maximum und sinkt bei Annäherung an die Glasatemperatur wieder stark ab. Dies lässt sich beschreiben durch eine Nukleationsrate gemäß

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \cdot e^{-\frac{E\eta}{RT}}$$

wobei der erste Term ein thermodynamischer und der zweite ein dynamischer (Transport) ist.

Sphärolitnukleation

Man unterscheidet zwischen einer konstanten Anzahl von Sphäroliten ($N = \text{const.}$), athermische Keimbildung, und einer konstanten Nukleationsrate $N = \text{const.}$, thermische Nukleation. Im zweiten Fall wird die Keimbildung durch Fluktuationen bestimmt, im ersten Fall durch Fremdkeime, Nukleationskeime.

Gesamtkristallisation

$X(t)$ Massenbruch, der zur Zeit t
transformiert ist

$$\text{z.B. } X(t) = (\rho(t) - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$$

Avrami-Gesetz

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n)$$

K, n Avramikonstanten