

# **Versuch im Polymerpraktikum**

## **Untersuchung des Sphärolithwachstums teilkristalliner Polymere mittels des Polarisationsmikroskops**

### **Bestimmung der Wachstumsrate als Funktion der Unterkühlung / der Kristallisationstemperatur**

# 1 *Kristallisation*

Bei Abkühlung einer Polymerschmelze versuchen sich die verschlauften oder verhakten Molekülketten auszurichten und geordnete Strukturen zu bilden. Durch Kettenfaltung entstehen lamellare Bereiche, deren verschiedene Anordnungsmöglichkeiten zu unterschiedlichen übermolekularen Strukturen führen. Da entropische Barrieren jedoch eine vollständige Ausrichtung der Ketten verhindern, bleiben zwischen den Kristalliten (Lamellen) ungeordnete Bereiche bestehen, so dass Polymere bei der Kristallisation stets teilkristalline Festkörper bilden.

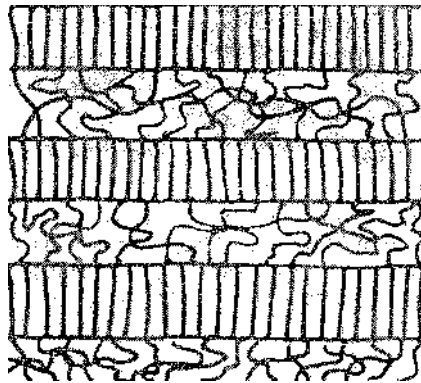


Abbildung 1: Teilkristalline Polymere charakterisiert durch eine Abfolge amorpher Bereiche und kristalliner Lamellen.

Bei vielen Polymeren findet man eine radiale Anordnung der Lamellenstapel, wodurch sphärische Struktureinheiten entstehen. Die Größe dieser Sphärolithe wird dabei von den Kristallisationsbedingungen, insbesondere der Kristallisationstemperatur, und der Molmasse des Polymeren bestimmt.

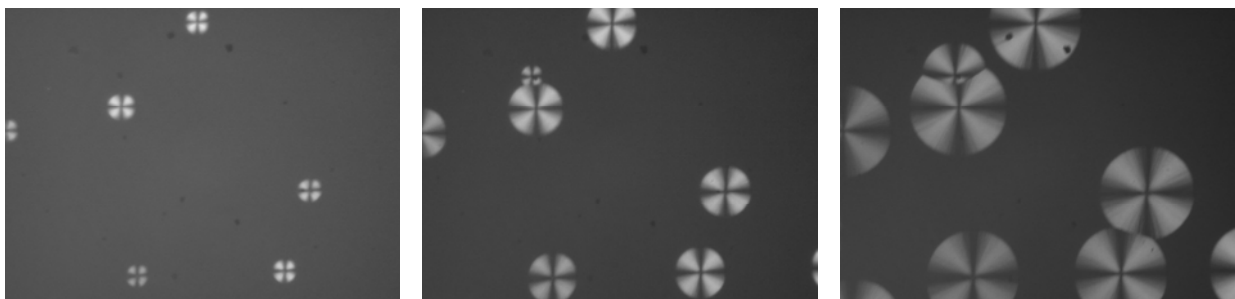


Abbildung 2: Sphärolithe, beobachtet unter dem Polarisationsmikroskop

Im zeitlichen Verlauf der Kristallisation lassen sich generell zwei Phasen, die *Keimbildung* und das *Keimwachstum*, unterscheiden. In der ersten Phase können sich durch zufällige Ausrichtung der Moleküle in einem räumlich eng begrenzten Bereich oder an Fremdpartikeln bzw. an der

Gefäßwandung Kristallkeime entwickeln (homogene- bzw. heterogene Keimbildung). Ihre Anzahl hängt dabei in starkem Maße von der Kristallisationstemperatur ab. Während bei schwacher Unterkühlung die Bildung der Keime sporadisch und in geringer Zahl erfolgt, wächst ihre Anzahl bei stärkerer Unterkühlung rasch an. Das Wachstum der Keime kann durch Angliederung weiterer makromolekularer Ketten in verschiedenen Dimensionen erfolgen. Es setzt eine Diffusion von kristallisierbaren Einheiten voraus.

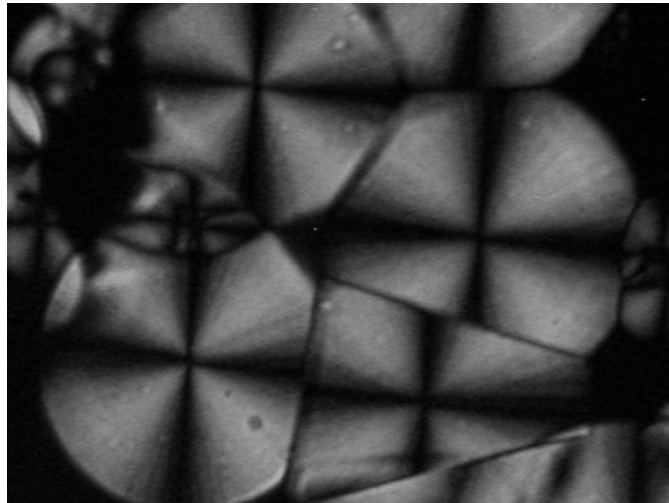


Abbildung 3: Wachstum der Sphärolithe bis zum gegenseitigen Anstoß

Bei sphärolithischer Kristallisation wächst in der Anfangsphase der Radius gewöhnlich linear mit der Zeit  $R(t) = G \cdot t$  an, bis benachbarte Sphärolithe aneinanderstoßen. Die radiale Wachstumsrate  $G$  hängt dabei von der Molmasse und der Kristallisationstemperatur ab. Das lineare Wachstum wird dabei verursacht durch eine Nukleation neuer Schichten auf der Sphärolithoberfläche. Während die Rate mit steigender Molmasse kontinuierlich abnimmt, erreicht sie in Abhängigkeit der sich mit der Temperatur ändernden thermodynamischen Kräfte und molekularen Beweglichkeiten bei einer charakteristischen Temperatur  $T_{k,m}$  ( $T_s > T_{k,m} > T_g$ ;  $T_g$ : Glasübergangstemperatur,  $T_s$ : Schmelztemperatur) ein Maximum. Das experimentell beobachtbare Kristallisationsverhalten versucht man mithilfe unterschiedlicher theoretischer Ansätze zu erklären. Neben Gleichgewichtstheorien werden zunehmend kinetische Theorien herangezogen.

AVRAMI beschreibt phänomenologisch die Zunahme des kristallinen Volumenanteils bei einer isothermen Kristallisation mittels der Gleichung

$$1 - X(t) = e^{-Kt^n}$$

wobei  $X(t)$  der zur Zeit  $t$  in den teilkristallinen Zustand transformierte Massenbruch ist und in

der die Parameter  $n$  und  $K$  vom Wachstumstyp (Mechanismus und Dimensionalität) bzw. von der Keimbildung abhängen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Wachstumsparameter  $n$  und  $K$  in Abhängigkeit von Wachstumsmechanismus und Dimensionalität

	athermische Keimbildung		thermische Keimbildung	
	$n$	$K$	$n$	$K$
Stäbchen	1	$\rho f v N$	2	$\rho f v N^{\cdot} / 2$
Scheiben	2	$\rho \pi d v^2 N$	3	$\rho \pi d v^2 N^{\cdot} / 3$
Kugeln	3	$\rho \pi f v^3 N^{4/3}$	4	$\rho \pi f v^3 N^{\cdot} / 3$

Mehr Einsicht in die Mikrostruktur und molekularen Prozesse bieten die beiden anderen Theorien. Nach KEITH-PADDEN hängt die innere Struktur der Sphärolithe von der radialen Wachstumsrate  $G$  ab. Das radiale Wachstum wird dabei als thermisch aktivierter Prozess betrachtet, der durch die freie Energie der Bildung eines Oberflächenkeims und der Aktivierungsenergie für die Polymerkettenbewegung (Reptation) bestimmt wird. Auf der Basis dieser konkurrierenden Prozesse, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate, insbesondere das Auftreten eines Maximums verstehen. HOFFMAN nimmt ferner an, dass die freie Energiebarriere, die mit der Keimbildung verbunden ist, energetischen, also nicht entropischen Ursprungs ist. Zudem unterscheidet er in Abhängigkeit von der Kristallisierungstemperatur drei verschiedene Kristallisationsregime. Speziell in dem mittleren Sphärolithe bildenden Regime sollte die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate vor allem durch die thermisch aktivierten Reptations- und Keimbildungsprozesse bestimmt werden.

## 2 *Polarisationsmikroskopie*

Experimentell kann man den Kristallisationsprozess mittels der Polarisationsmikroskopie beobachten. Lässt man dabei Licht durch zwei gekreuzte Polarisatoren treten, so wird es ausgelöscht, wenn sich zwischen ihnen ein optisch isotropes Medium, z.B. eine Polymer-schmelze, befindet. Bringt man dagegen mit einem Kristalliten ein optisch anisotropes Medium zwischen die Polarisatoren, so erhält man ein farbiges Ringsystem, das von einem Extinktionskreuz durchsetzt ist. Diese Erscheinung lässt sich durch die an den Lamellen des Kristalliten auftretenden Doppelbrechungen und die durch den Analysator sichtbar werdenden Interferenzen des polarisierten Lichts erklären.

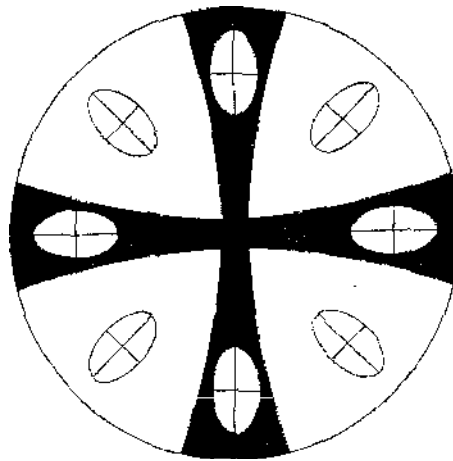


Abbildung 4: Optisches Modell für einen Sphärolithen

Geht man davon aus, dass die einzelnen Lichtstrahlen des konvergent einfallenden Lichtbündels die Polymerprobe unter verschiedenen Winkeln durchsetzen, so tritt zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl ein vom Einfallswinkel und der Wellenlänge abhängiger Gangunterschied auf, der durch den Analysator in Form konzentrischer farbiger Ringe sichtbar gemacht wird. Die beiden Balken des Extinktionskreuzes fallen mit der Polarisations Ebene des einfallenden Lichts bzw. der dazu senkrechten Richtung zusammen und drehen sich bei einer Rotation des Analysators bzw. Polarisators.

### **3     *Hinweise zur Durchführung und Auswertung***

Zunächst sind für die Durchlichtmikroskopie geeignete Polymerproben herzustellen. Dazu wird in Pulverform vorliegendes Polymer aufgeschmolzen und unter Druck zu einem dünnen Polymerfilm mit einer Dicke von wenigen  $\mu\text{m}$  gepresst. Zur Beobachtung der Kristallisation wird der Film zwischen zwei Deckgläsern in einer Heizkammer untergebracht, die auf dem Mikroskopisch montiert wird.

Anschließend wird die Probe in der Heizkammer aufgeschmolzen und der Schmelzvorgang mit dem Mikroskop beobachtet. Nach dem vollständigen Aufschmelzen wird die Probe auf die gewünschte Kristallisationstemperatur abgekühlt und mit Hilfe eines Temperaturreglers isotherm kristallisiert. Während der Kristallisation ist nach geeigneten Zeitintervallen das Sphärolithwachstum fotografisch zu registrieren. Nach vollständiger Kristallisation, wenn sich benachbarte Sphärolithe berühren, wird die Probe erneut aufgeschmolzen und der Kristallisationsvorgang bei zwei weiteren Kristallisationstemperaturen auf analoge Weise registriert. Für eine sichere Bestimmung der radialen Wachstumsrate sollten pro Kristallisationstemperatur ca. 8 - 10 verschiedene Radiuswerte registriert werden.

Zur *Auswertung* des Kristallisationsverhaltens ist die zeitliche Änderung der Sphärolithradien zu ermitteln und die radiale Wachstumsrate  $G$  für die verschiedenen Kristallisationstemperaturen zu bestimmen. Die Wachstumsrate ist in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur darzustellen und die gefundene Abhängigkeit auf der Basis der molekularkinetischen Vorstellungen zu interpretieren.

## **4    *Hinweise zur Vorbereitung***

Unterscheiden Sie mögliche Kristallisationsformen aus Schmelze und aus Lösungen!

Charakterisieren Sie die unterschiedlichen Phasen bei der Kristallisation aus der Schmelze!

Erläutern Sie die molekulare Kinetik der Kristallisation!

Skizzieren Sie die Grundzüge der Avrami-Theorie zum Kristallwachstum!

Erläutern Sie die Möglichkeiten der Polarisationsmikroskopie zum Studium von Phasenübergangsprozessen!

Erklären Sie die Interferenzfiguren von polarisiertem Licht beim Durchgang durch doppelbrechende Materialien (Entstehung des Extinktionskreuzes)!

Literatur:

Strobl, G.: *The Physics of Polymers* (Springer, Berlin 1996)

Sperling, L.H.: *Introduction to Physical Polymer Science* (J. Wiley, New York 1992)

Gedde, U.W.: *Polymer Physics* (Chapman, London 1995)

Grimsehl, E.: *Lehrbuch der Physik, Bd. 3: Optik* (Teubner, Leipzig 1988)