

Ausgewählte Sachverhalte zur Physikalischen Chemie der Polymere

Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

Inhalt

1	Allgemeines.....	1
2	Kettenkonformation	1
2.1	Irrflug und Knäuelgröße.....	1
3	Molekulargewichte.....	3
3.1	Allgemeines zu den Messmethoden.....	3
4	Kettendynamik	5
4.1	Kurze Ketten: Rouse Modell und Zimm-Modell	5
4.2	Lange Ketten: Reptation	6
4.3	Polyelektrolyte: Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität	6
4.4	Elastomere und Gele, Gummielastizität.....	7
4.5	Lineare Rheologie	7
5	Glasartige Polymere	9
6	Teilkristalline Polymere	10

1 Allgemeines

Polymere bestehen oft zum großen Teil aus linearen, flexiblen Ketten. Daraus ergeben sich die meisten Polymer-typischen Eigenschaften. Selbst wenn die Moleküle verzweigt oder vernetzt sind, spielt die Kettenflexibilität eine große Rolle. Auch hochvernetzte Polymere („Duromere“) haben auf lokaler Ebene noch eine gewisse Beweglichkeit, welche unter Belastung zu einer Dissipation von Energie führt und so dem Sprödebruch entgegenwirkt. Bei den teilkristallinen Polymeren¹ macht sich die Kettenflexibilität in den amorphen Bereichen bemerkbar. Weitere wichtige Stichworte sind die Gummielastizität, amorphe und teilkristalline Polymere, transiente Verhakungs-Netzwerke, sowie eine komplexe und einstellbare Rheologie.

Merke

- Die charakteristischen Eigenschaften der Polymere ergeben sich aus den flexiblen Ketten.

2 Kettenkonformation

2.1 Irrflug und Knäuelgröße

Die Konformation von flexiblen linearen Ketten ist zufallsgesteuert.² Das einfachste Modell für die Kettenkonformation ist der *Gauß'sche Irrflug*. Der Ensemble-gemittelte End-zu-End-Abstand R_E (auch: Fadenendabstand) ist gegeben als

Glg. 2.1.1

$$R_E = \left\langle \left(\vec{r}_n - \vec{r}_0 \right)^2 \right\rangle^{1/2} = N^{1/2} l$$

N ist hier die Anzahl der Segmente, l ist die Segmentlänge. Die Indices 0 und n bezeichnen das erste und das letzte Segment. Eine erste Korrektur zu dieser einfachen Formel wird nötig, weil die Bindungen zwischen den Segmenten in der Regel nicht so frei beweglich sind, wie vom Irrflug-Modell gefordert. Man führt die *statistische Segmentlänge* b (auch: „*Kuhn-Länge*“) ein und schreibt:

¹ z.B. Polyethylen (Frischhaltefolie) und Polypropylen

² Eine Ausnahme sind die globulären Proteine, welche sich in wohldefinierter Weise falten.

$$R_E = \tilde{N}^{1/2} b$$

Eine statistische Segmentlänge entspricht mehreren chemischen Segmentlängen. Der Parameter \tilde{N} in Glg. 2.1.2 ist gegeben als $N \cdot l / b$, weil für die Kontourlänge der Kette L_c gelten soll $L_c = Nl = \tilde{N}b$. Bisweilen schreibt man auch $R_E = C_\infty \cdot N^{1/2} l$ mit C_∞ dem „charakteristischen Verhältnis“. Das ∞ als Subskript zeigt an, dass die Konstante C_∞ nur den Grenzfall langer Ketten korrekt erfasst. Für die gewöhnlichen, flexiblen Polymere ist b immer noch viel kleiner als die Konturlänge. Wenn dies nicht mehr der Fall ist (Beispiel: doppelsträngige DNA) spricht man von semiflexiblen Polymeren. Wenn b viel größer ist als L_c , spricht man von starren Stäbchen.

Eine zweite Korrektur zum Irrflug-Modell wird nötig, weil beim Irrflug einer Kette im Raum zwei Segmente sich niemals am gleichen Ort aufhalten können. (Beim Irrflug eines diffundierenden Teilchens kann durchaus ein bestimmter Ort mehrfach aufgesucht werden). Wegen dieses Verbots wird aus dem gewöhnlichen Irrflug wird ein „selbstvermeidender Irrflug“ („*self-avoiding random walk*“, *SAW*). Für den SAW gilt

$$R_E = N^{\nu} l = N^{0.588} l$$

$\nu = 0.588$ ist der *Flory-Exponent*. Er ersetzt den Exponenten $1/2$ aus dem gewöhnlichen Irrflug.

Das Argument oben bezieht sich auf eine Einzelkette ohne Wechselwirkungen. Dieser Fall tritt ein bei hoher Verdünnung in einem guten Lösungsmittel, will sagen, in einem Lösungsmittel aus kleinen Molekülen, die den Kettensegmenten ähnlich sind. Falls die Lösungsmittelmoleküle den Segmenten nicht ähnlich sind, greift die Regel „Gleiches löst Gleiches“. Weil Kette und Lösungsmittel nicht völlig gleich sind, suchen die Kettensegmente den Kontakt zueinander. Im schlechten Lösungsmittel wird aus der Kette eine kompakte Kugel. Wenn viele Ketten vorliegen, fallen diese aus und es kommt zur makroskopischen Phasentrennung. Es gibt nun mit der sogenannten „ θ -Bedingung“ (Theta-Bedingung im „ θ -Lösungsmittel“, oft bei einer bestimmten Temperatur, der „ θ -Temperatur“) eine spezielle Situation, in welcher ein marginal gutes Lösungsmittel gewisse attraktive Wechselwirkungen zwischen den Segmenten herstellt, ohne dass die Kette als Ganze kollabieren würde. Bei der θ -Bedingung sind die attraktiven Wechselwirkungen gerade so groß, dass sie die Selbstvermeidung kompensieren und der Irrflug erneut pseudoideal ist. Die Vorsilbe „pseudo“ zeigt an, dass zwar der Fadenendabstand der Relation $R_E = N^{1/2} b$ folgt, dass aber die Verhältnisse in anderer Hinsicht komplizierter sind. Pseudoidealität liegt auch dann vor, wenn sich Kette in einer Schmelze aus anderen gleichartigen Ketten befindet. Die Begründung ist durchaus kompliziert.

Der Fadenendabstand ist experimentell schwer zu bestimmen. Streuexperimente (mit Licht, Röntgenstrahlen oder Neutronen) führen zum „*Gyrationsradius*“ R_G . R_G ist definiert als

$$R_G = \left\langle (r - r_{CM})^2 \right\rangle^{1/2}$$

Das Subskript CM steht für „center of mass“. Für die Gauß-Kette gilt

Glg. 2.1.5

$$R_G = \frac{1}{\sqrt{6}} R_E$$

Für die selbstvermeidende Kette ist dieses Ergebnis nicht ganz korrekt.

Merke

- Lineare Ketten folgen der Irrflugstatistik
- Für die Gauß-Kette ist der Fadenendabstand proportional zur Wurzel der Kettenlänge ($R_E \propto N^{1/2}$).
- Aufgrund der lokalen Kettensteifheit wird die chemische Segmentlänge in der Regel durch die statistische Segmentlänge ersetzt.
- Experimentell zugänglicher als der Fadenendabstand ist der Gyrationradius
- Im guten Lösungsmittel wird der Exponent von $1/2$ aus der idealen Irrflugstatistik durch den Flory-Exponenten $\nu = 0.588$ ersetzt.
- Bei der θ -Bedingung und in der Schmelze herrscht Pseudoidealität in dem Sinne von $R_E \propto N^{1/2}$.

3 Molekulargewichte

3.1 Allgemeines zu den Messmethoden

Das Molekulargewicht von Polymeren unterliegt in der Regel einer Verteilung (Ausnahme: globuläre Proteine). Es gibt mehrere Verfahren, um das mittlere Molekulargewicht zu bestimmen. Für hinreichend kurze Ketten führt die *Osmometrie* zum Ziel. Der osmotische Druck, den eine Polymerlösung aufbaut, ist eine kolligative Eigenschaft und damit in etwa proportional zur Anzahl der Ketten.³ Wenn eine bestimmte Menge von Polymer (in Einheiten von Gramm statt mol) aus kurzen Ketten besteht, ist die Anzahl der Ketten hoch und osmotische Druck ist ebenfalls hoch. Achtung: Die *kurzen* Ketten (und deshalb zahlreichen Ketten) führen zu einem hohen osmotischen Druck.

Die Osmometrie bestimmt das *Anzahl-gewichtete mittlere Molekulargewicht*, definiert als

Glg. 3.1.1

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

n_i ist die Anzahl der Ketten mit Molekulargewicht M_i .

Auch die *statische Lichtstreuung* eröffnet einen Zugang zum Molekulargewicht. Vereinfacht ausgedrückt: Je länger eine Kette, desto mehr streut sie das Licht. Die Lichtstreuungseffizienz hängt aber weiterhin von der Konzentration c und vom Streuwinkel θ ab. Deshalb muss man beide variieren und zu Null extrapolieren (sowohl für die Konzentration als auch für den Streuwinkel). Es gilt die Formel

³ Der osmotische Druck ist nur in etwa proportional zur Anzahl der Ketten, weil die höheren Terme der Virial-Entwicklung (welche Wechselwirkungen quantifizieren) diese Proportionalität stören.

Glg. 3.1.2

$$\frac{Kc}{\Delta R(\theta, c)} \approx \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \right) + 2A_{2,w}c$$

$$q = 2n_0 \frac{2\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

K ist eine Konstante, über die wir hinweggehen. ΔR ist eng verwandt mit der Streuintensität beim Winkel θ . q (definiert in der zweiten Zeile) ist der Betrag des Streuvektors. M_w ist das Molekulargewicht. Es handelt sich – im Unterschied zu der zu der Größe M_n aus der Osmometrie – um das *massenwichtige mittlere Molekulargewicht*, definiert als

Glg. 3.1.3

$$M_w = \frac{\sum (M_i n_i) M_i}{\sum (M_i n_i)}$$

Die Gewichtsfunktion ist nicht die Anzahl der betreffenden Ketten (wie in der Osmometrie), sondern die Summe der Massen der betreffenden Ketten. Für Molekulargewichtsverteilungen mit einer Breite größer als null gilt $M_w > M_n$. Der Quotient M_w/M_n ist ein Maß für die Breite der Verteilung. M_w/M_n heißt auch „*Polydispersitätsindex*“, PDI. Schmale Verteilungen (z.B. erhalten über kontrollierte Polymerisation) haben ein M_w/M_n von 1.05 bis 1.1. Freie radikalische Polymerisation führt zu Werten von M_w/M_n im Bereich von 2 bis 3. Auch noch breitere Verteilungen kommen durchaus vor und sind oft sogar erwünscht.

Der Parameter R_G aus Glg. 3.1.2 ist der Gyrationradius. Der Parameter $A_{2,w}$ ist der *zweite Virialkoeffizient*. Das Subskript w wird verwendet, weil die Konzentration in g/L angegeben wird (statt mol/L, wie in der gewöhnlichen Virial-Entwicklung). Beachten Sie weiterhin, dass die Größe $A_{2,w}c$ die Dimension eines inversen Molekulargewichts hat.

Wenn der 2. Virialkoeffizient positiv ist, stoßen benachbarte Kettensegmente sich ab. Bei $A_{2,w} = 0$ stellt sich ideales oder pseudoideales Verhalten ein. Die Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten werden bisweilen auch mit dem χ -Parameter (chi-Parameter, Flory-Huggins interaction parameter) quantifiziert. Der Zusammenhang zwischen $A_{2,w}$ und χ ist

Glg. 3.1.4

$$\frac{2M_0^2}{b^3 N_A} A_{2,w} = 1 - 2\chi$$

N_A ist die Avogadro Konstante, M_0 ist das Molekulargewicht des einzelnen Segments. Pseudoideales Verhalten (die θ -Bedingung) tritt bei $\chi = 1/2$ ein (also nicht etwa bei $\chi = 0$).

Einen weiteren Zugang zu den Molekulargewichten stellt die Messung der Viskosität dar. Man variiert die Konzentration, extrapoliert zu Konzentration null, und definiert den „*Viskositätsindex*“ $[\eta]$ (auch: intrinsische Viskosität) als

Glg. 3.1.5

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \frac{\eta(c) - \eta_s}{\eta_s}$$

η_s ist die Viskosität des reinen Lösungsmittels. $[\eta]$ hat die Dimension L/g. Für kleine Kugeln hat $[\eta]$ den Wert $2.5 \bar{V}/\bar{M}$ mit \bar{V} Molvolumen und \bar{M} dem Molgewicht. Für kleine Kugeln gilt die Einstein-Relation: $\eta = \eta_s(1 + 2.5\phi + \dots)$ mit ϕ dem Volumenbruch der Minoritätskomponente. Die Zahl 2.5 ist der „shape factor“. Für Zylinder, Ellipsoide, etc. ist der shape factor größer als 2.5.

Für Polymerlösungen gilt die *Mark-Houwink-Relation*

$$[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha}$$

Glg. 3.1.6

K ist eine Konstante, über die wir hinweggehen. M_{η} ist das Viskositätsmittel des Molekulargewicht. (M_{η} ist weder strikt identisch mit M_n noch strikt identisch mit M_w .) Der Exponent α ist mit dem Flory-Exponenten aus Glg. 2.1.3 verknüpft. Es gibt explizite Gleichungen, denen aber Annahmen zugrunde liegen. Für die θ -Bedingung liegt α bei 0.5. Im guten Lösungsmittel steigt α an (so wie der Flory-Exponent auch). α erreicht dann Werte im Bereich von 0.7 – 0.8.

Einen weiteren Zugang zu den Molekulargewichten stellt die *Gel-Permeations-Chromatographie* dar (auch: „size exclusion chromatography“, SEC). Die Säule ist mit porösen Kugeln gefüllt. Kleine Moleküle verweilen länger in den Poren als große Moleküle. Die GPC liefert nicht nur einen Mittelwert des Molekulargewichts, sondern die gesamte Verteilung. Allerdings ist es ein gewisses Problem, aus der Elutionszeit auf das Molekulargewicht umzurechnen. Oft wird die Säule mit Polymeren, deren Molekulargewicht unabhängig bestimmt wurde, kalibriert. Solche „Standards“ gibt es aber nur für bestimmte Polymere (PMMA, Polystyrol). Für andere Polymere bleibt bei der Auswertung von GPC Elugrammen insofern eine Unsicherheit, als deren Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial möglicherweise etwas verschieden von der des Standards ist.⁴

Merke

- Für technische Polymere unterliegt die Kettenlänge stets einer Verteilung.
- Die verschiedenen Methoden führen zur verschieden gewichteten mittleren Molekulargewichten. Wichtig sind M_w und M_n , sowie der Quotient M_w/M_n .
- Unter den Methoden zur Bestimmung von mittleren Molekulargewichten sind die Osmometrie, die statische Lichtstreuung und die Viskosimetrie.
- Die statische Lichtstreuung bestimmt darüber hinaus den Gyrationradius und den zweiten Virialkoeffizienten.
- Der zweite Virialkoeffizient ist ein Maß für die Abstoßung bzw. Anziehung zwischen den Kettensegmenten. Er ist eng verknüpft mit dem χ -Parameter.
- Die GPC bestimmt Verteilungen von Molekulargewichten.

4 Kettendynamik

4.1 Kurze Ketten: Rouse Modell und Zimm-Modell

Die Dynamik (z.B. die Diffusivität und die Viskosität) von Polymeren ist gegenüber der Dynamik von kleinen Molekülen deutlich verlangsamt. Wir besprechen zunächst Ketten mit einer Länge unterhalb der Schwelle, bei der Verschlaufungen (entanglements) bedeutsam werden. Für diese Ketten greift in der Schmelze das Rouse-Modell und in der Lösung das Zimm-Modell. Zunächst zum Rouse-Modell: Auf kurzen Zeitskalen ($t < \tau_R$ mit τ_R der „Rouse-Zeit“) bewegen sich die Segmente, ohne dass dies eine Bewegung des Massenschwerpunktes zur Folge hätte. Weil die Segmente angebunden sind,

⁴ Es gibt Wege, mit diesem Problem umzugehen. Über Einzelheiten gehen wir hinweg.

muss die Bewegung kooperativ erfolgen: Je weiter die Wege (je größer das mean-square-displacement, MSD) desto mehr Segmente müssen teilnehmen. Wegen der Kooperativität skaliert das MSD nicht wie die Zeit t , sondern wie $t^{1/2}$. (Zur Erinnerung: Für die Fick'sche Diffusion gilt $\langle (r(t) - r(t=0))^2 \rangle = 6Dt$.) Auf eine Zeitskala größer als τ_R bewegen sich die Ketten als Ganze. Die Diffusionskonstante skaliert in diesem Bereich wie N^{-1} .

Formal (aus mathematischer Sicht) erscheint das Zimm-Modell als eine Erweiterung des Rouse-Modells. Im Zimm-Modell wechselwirken die Segmente miteinander nicht nur entlang der Kette über viele kleine Federn, sondern auch durch den Raum auf dem Wege der Hydrodynamik. Konzeptionell sind die Konsequenzen sehr bedeutsam. Im Langzeit-Grenzfall bilden gemäß Zimm-Modell die Ketten zusammen mit dem Lösungsmittel in ihrem Inneren kleine Kugeln. Man spricht von einem „*undurchspülten Knäuel*“. (Die Rouse-Kette ist „*durchspült*“.) Die Diffusivität der Ketten als Ganze skaliert wie der inverse Radius dieser Kugeln. Ketten im Lösungsmittel folgen dem Zimm-Modell. Ketten in der Schmelze (Ketten umgeben von anderen Ketten) folgen dem Rouse-Modell. Das liegt – etwas verkürzt ausgedrückt – daran, dass die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Segmenten durch den Raum abgeschwächt ist, wenn der Raum von anderen Ketten (statt Lösungsmittelmolekülen) ausgefüllt ist.

4.2 Lange Ketten: Reptation

Wenn die Kettenlänge eine bestimmte Schwelle überschreitet, nehmen die Verhakungen Einfluss auf das Fließverhalten. Der Übergang wird besonders eindrücklich, wenn man den Logarithmus der Viskosität gegen den Logarithmus des Molekulargewichts aufträgt. Man sieht einen Knick beim „*entanglement molecular weight*“. Unterhalb des Knicks ist die Steigung 1 (will sagen $\eta \propto M^1$). Oberhalb des Knicks ist die Steigung 3.4 (will sagen $\eta \propto M^{3.4}$). Die Dynamik von Polymeren mit Verhakung wird durch die *Reptationstheorie* beschrieben. Die Gesamtheit der Verhakungen erzeugt eine Röhre, in der sich das Polymer wie eine Schlange bewegt („reptiert“). Natürlich ist die Bewegung Zufalls-gesteuert. Das Verhakungsnetzwerk wird auch in der rheologischen Spektren sichtbar (Abb. 4.2). Die Verhakungen führen zu einem zweiten Maximum in einer Auftragung von $\log G''$ gegen $\log \omega$ bei kleinem $\log \omega$.⁵ G'' ist der Verlustmodul (der Imaginärteil des Schermoduls). Dieses zweite Maximum bei kleinen Frequenzen ist Konsequenz einer langsamen Relaxation, nämlich der Entschlaufung.

4.3 Polyelektrolyte: Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität

Bei der Viskosität von Polyelektrolyten (also geladenen Ketten) gibt es eine Besonderheit insofern, als die Viskosität bisweilen mit steigender Polymerkonzentration *abfällt*. Dies ist auf den ersten Blick erstaunlich. Das Phänomen führt den Namen „Polyelektrolyt-Effekt“. Des Rätsels Lösung sind die vielen Gegenionen. Bei hoher Konzentration führen diese zu einer kleinen Debye-Länge und in der Folge zu einer elektrostatischen Abschirmung der Wechselwirkung zwischen Ionen auf der Kette. Dieser Effekt ist so stark, dass die geladene Kette sich bei kleiner Konzentration (und in Abwesenheit von zugesetztem Salz) streckt. Dabei steigt die Viskosität an und dieser Effekt ist stärker als der (ebenfalls vorhandene) Effekt der Verdünnung.

⁵ Das andere Maximum, verknüpft mit der lokalen „Segmentrelaxation“, tritt in ähnlicher Form auch bei Flüssigkeiten aus kleinen Molekülen auf.

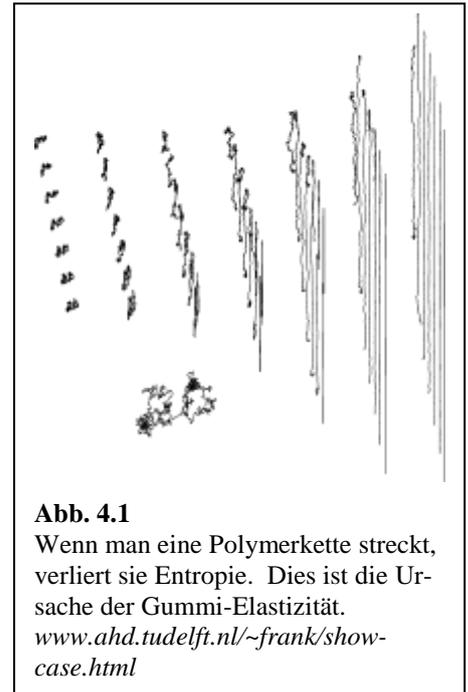
4.4 Elastomere und Gele, Gummielastizität

Elastomere und Gele sind schwach-vernetzte Netzwerke, wobei die Gele im Gegensatz zu den Elastomeren in einem Lösungsmittel vorliegen (will sagen: in einem Lösungsmittel gequollen sind). Charakteristisch für beide ist die Gummielastizität.

Wenn ein Polymer-Netzwerk gestreckt wird, wird auch jede einzelne Kette gestreckt (Abb. 4.1). Bei der Streckung einer Kette sinkt die Anzahl der zugänglichen Mikrokonformation der Kette. Im Grenzfall der völlig gestreckter Kette gibt es nur noch eine einzige solche Mikrokonformation. Wegen $S = k_B \ln \Omega$ (S die Entropie, Ω die Anzahl der Mikrokonformationen) sinkt mit der Streckung die Entropie. Es steigt die Freie Energie A wegen $A = U - TS$. Dieser Anstieg treibt die elastische Rückstellkraft. Die Gummielastizität erzeugt ein *entropische* Kraft. (Auch der Druck auf den Kolben einer Luftpumpe ist eine entropische Kraft.)

Glg. 4.4.1

$$\kappa = - \left(\frac{\partial f_{el}}{\partial h} \right)_{T,v} = \frac{3k_B T}{Nb^2}$$



Zur Erinnerung: Wir haben hier nur die Einzelkette betrachtet. Die Behandlung von Netzwerken würde noch einige Komplikationen hinzufügen.

Merke

- Die Dynamik von kurzen Ketten wird durch das Rouse-Modell (durchspült, Schmelze) und das Zimm-Modell (Lösung, undurchspült) beschrieben.
- Bei großen Molekulargewichten kommt es zur Reptation. Es bildet sich ein transientes Verhakungsnetzwerk.
- Bei Polyelektrolyten spielt die Abschirmung der Ladung durch die Gegenionen eine große Rolle. Bisweilen sinkt die Viskosität mit steigender Konzentration
- Die Gummi-Elastizität führt zu einer entropischen Kraft, die der Kettenstreckung entgegenwirkt. Die Federkonstante der Streckung von Einzelketten ist gegeben als $\kappa = 3 k_B T / (Nb^2)$.

4.5 Lineare Rheologie

Rheologie ist die Wissenschaft vom Fließen. Wir beschränken uns im Folgenden auf die lineare Rheologie. Dort sind die Verscherung bzw. die Scherrate so klein, dass die Scherspannung proportional zur Verscherung ist. Der Quotient führt den Namen Schermodul, G . Die Experimente werden in der Regel unter oszillatorischer Anregung durchgeführt. In der Frequenzdomäne ist der Schermodul eine komplexe Funktion der Frequenz ($\hat{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$).

Abb. 4.2 zeigt das rheologische Spektrum einer Schmelze aus einem langkettigen linearen Polymer. Man sieht zwei Maxima in $G''(\omega)$. Schmelzen aus langkettigen linearen Polymerketten weisen zwei „Relaxationen“ auf. Es handelt sich um die Entschlaufung und die Segment-Relaxation. Die Segment-Relaxation tritt bei allen Flüssigkeiten auf. Die Entschlaufung ist ein Charakteristikum der Polymere.

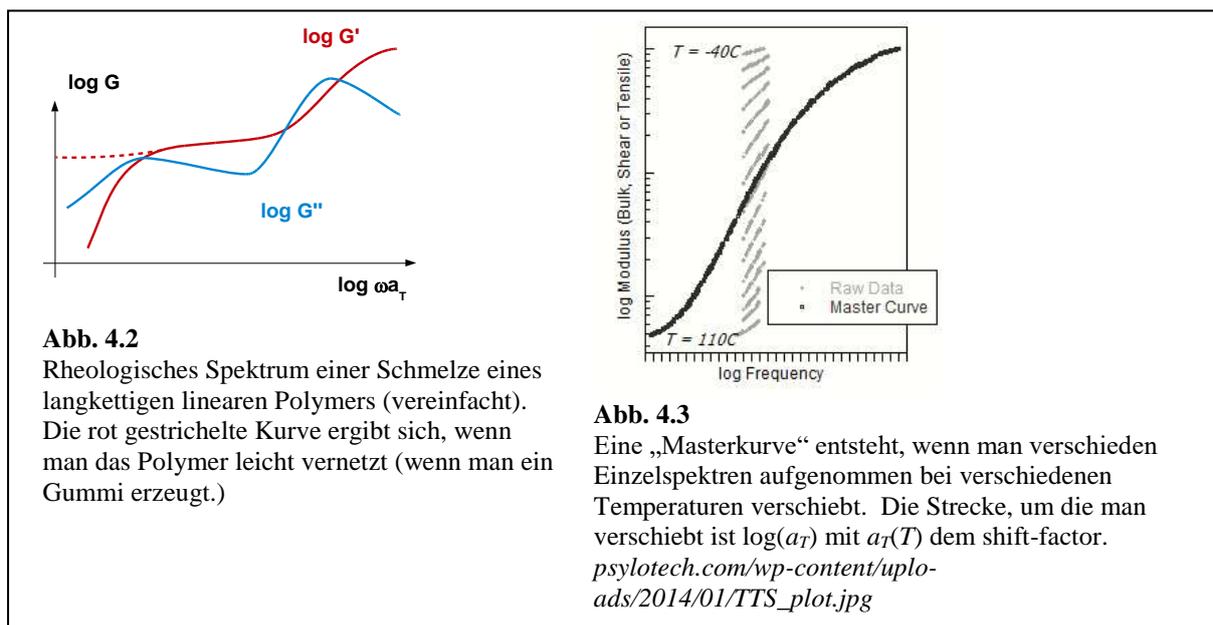
Die x-Achse in Abb. 4.2 enthält einen Faktor a_T , den sogenannten „shift-factor“. Abb. 4.2 zeigt eine sogenannte „Masterkurve“. Die x-Achse überstreicht hier viele Dekaden. Rheometer sind in der einen oder anderen Weise makroskopische Testgeräte, deren Maximal-Frequenzen durch die akustischen Resonanzen des betreffenden Aufbaus begrenzt werden. Typische Maximal-Frequenzen liegen bei etwa 50 Hz. Deshalb kann man experimentell nur einen Frequenz-Bereich von 2 bis 3 Dekaden überstreichen. Die rheologischen Spektren erstrecken sich aber über 10 und mehr Dekaden. Für die „thermo-rheologisch einfachen“ Flüssigkeiten kann man sich an dieser Stelle mit einem Trick helfen. Wenn das Instrument nicht zur Probe kommen kann, dann muss eben die Probe zum Instrument kommen. Bei den thermo-rheologisch einfachen Flüssigkeiten verschiebt sich das rheologische Spektrum zu kleineren Frequenzen, wenn man sie abkühlt. Anstatt also schnell zu messen, misst man einer gekühlten Probe. Man führt eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen durch und verschiebt danach die Spektren entlang der $\log \omega$ -Achse solange, bis sie überlappen. Der Verschiebeweg ist $\log a_T$. Der shift-factor a_T ist Temperatur-abhängig. Für viele Polymere gilt die sogenannte WLF-Gleichung:

Glg. 4.5.1

$$\log a_T \approx \frac{c_1 (T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}}$$

T_{ref} ist eine Referenz-Temperatur. c_1 und c_2 sind Konstanten. Es läuft also auf dasselbe heraus, ob man eine Messung schneller durchführt, oder ob man die Probe abkühlt und deren Dynamik auf diesem Wege verlangsamt. Dies ist der Inhalt des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips (englisch: time-temperature-superposition, TTS). Wenn man nicht viel Zeit hat, führt man rheologische Messungen bei einer einzigen Frequenz durch, variiert die Temperatur, und stellt G' und G'' als Funktion der Temperatur dar. Aufgrund der TTS sehen diese „Spektren“ der Abb. 4.2 ähnlich (wobei man die x-Achse spiegeln muss, weil die hohen Moduln bei tiefen Temperaturen auftreten).

TTS kann nicht immer anwendbar sein. TTS gilt, wenn alle Relaxationszeiten einen gemeinsamen Vorfaktor haben, in dem die Temperatur-Abhängigkeit enthalten ist. Wenn das so ist, verschiebt eine Temperatur-Änderung das Spektrum auf der $\log \omega$ -Achse, ohne dass sich die Gestalt der Kurve ändern würde. Polymere Glasbildner sind in der Regel thermo-rheologisch einfach. TTS bricht unter



anderem dann zusammen, wenn eine Abkühlung die Struktur der Probe verändert. Das ist bei der Kristallisation der Fall. Bei semikristallinen Polymeren gilt TTS nur oberhalb des Schmelzpunkts. TTS ist auch bei heterogenen Materialien (Polymer Blends, kolloidale Dispersionen) fraglich.

Merke

- Das rheologische Verhalten von Polymeren ist kompliziert.
- Man sieht oft zwei separate Relaxationen (Maxima in $G''(\omega)$), wobei die langsamere Relaxation der Entschlaufung zugeordnet wird.
- Für thermo-rheologisch einfache Flüssigkeiten kann man die Probe kühlen, anstatt die Frequenz zu erhöhen.
- Wenn TTS greift, kann man aus vielen Spektren in einem schmalen Frequenzbereich eine Masterkurve auf einem großen Frequenzbereich konstruieren. Der shift-factor a_T hängt von der Temperatur ab.
- Bisweilen misst man auch bei einer festen Frequenz, variiert die Temperatur, und bezeichnet das Ergebnis als ein rheologisches Spektrum.

5 Glasartige Polymere

Der Glaszustand wird gewöhnlich anhand Abb. 5.1 erklärt. Bisweilen ist bei Abkühlung zu einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts die Nukleation des Kristalls langsam und man erhält eine unterkühlte Schmelze. Bisweilen unterbleibt die Nukleation ganz und man erhält schließlich einen amorphen Festkörper, ein „Glas“. Bei der Glastemperatur T_g fällt das Material aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Die betreffenden Freiheitsgrade frieren ein. Gemäß einer Mehrheitsmeinung ist dies ein rein kinetischer Übergang ohne jede strukturelle Veränderung.

Weil das Glas im Gegensatz zur Keramik keine Kristallite enthält, sind Gläser oft transparent. Weil keine Korngrenzen die Risspropagation stoppen, neigen Gläser zum Sprödbbruch. Es gibt auch sogenannte Glaskeramiken. Bei diesen sind in das Glas kleine Kristallite eingebettet. Panzerglas und das Ceran-Kochfeld bestehen aus einer Glaskeramik.

Polymere Gläser ordnen sich in diesen Rahmen ein, haben aber einige Besonderheiten. Zunächst besteht bei ataktischen Polymeren oft „eingefrorene Unordnung“ auf der Ebene der Einzelketten. Bei Polymeren mit einer Zickzack-Kohlenstoff-Hauptkette können Seitengruppen entweder nach „rechts“ oder nach „links“ zeigen. Die Art und Weise, wie dies geschieht heißt „Taktizität“. Bei Zufalls-gesteuerter Taktizität von Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polystyrol (PS) ist eine Kristallisation völlig unmöglich. Es gibt keinen wohlgeordneten energetischen Grundzustand, welcher nur deshalb nicht erreicht würde, weil die Nukleation zu langsam wäre.

Eine zweite Besonderheit der Polymere ist, dass sie so gut wie nie vollständig kristallisieren. Sie sind stets teilamorph. Dies liegt an der Kettentopologie. Man erklärt das Problem am besten anhand von Abb. 5.2. Damit die Lamelle sich bilden kann, muss die Kette sich zurückfalten. Diese Bereiche sind oft amorph. Auch Kettenenden sind oft nicht in die Kristallite integriert.

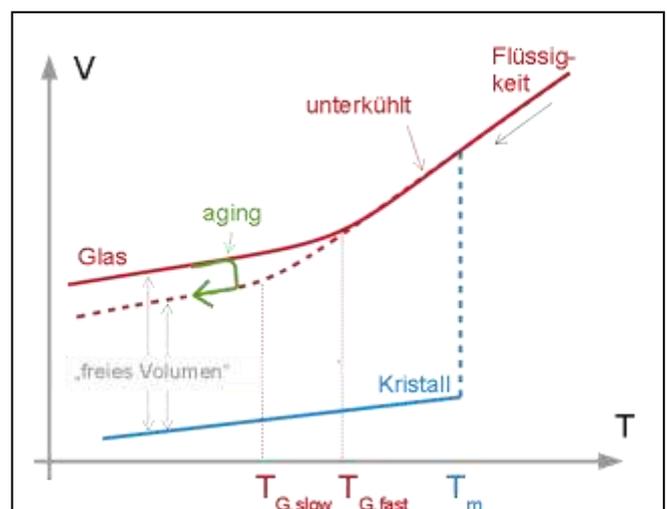


Abb. 5.1

Der Glasübergang äußert sich unter anderem in einem Knick in der Temperatur-Volumen-Beziehung. Am Glaspunkt fällt die unterkühlte Flüssigkeit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Je langsamer die Abkühlung, desto tiefer die Glastemperatur.

Eine dritte Besonderheit ergibt sich ebenfalls aus der Kettentopologie. Polymere Gläser (wie z.B. das ataktische PMMA, Plexiglas) neigen nicht zum Spröbruch, weil die Ketten das verhindern. Das Versagensverhalten unter mechanischer Last ist kompliziert und interessant. Es gibt einen yield-stress, bei dem eine irreversible plastische Deformation einsetzt, ohne dass es sofort zum Bruch käme. Das hat aus technischer Sicht Vorteile. Andererseits liegt dieser yield stress deutlich tiefer als der korrespondierende Stress bei Metallen. Polymere Gläser bleiben in Bezug auf Steifigkeit, Bruchfestigkeit und Oberflächenhärte hinter den Metallen zurück.

Brillengläser sind zwar heutzutage aus Polymeren (geringe Dichte, geringes Gewicht) nicht jedoch aus Plexiglas, sondern aus „CR-39“ (Einzelheiten in Wikipedia) oder auch aus einem speziellen Polyurethan („Trivex“). Die vielen H-Brücken im Polyurethan bewirken einerseits eine gute Festigkeit, bewirken andererseits aber auch oft, dass Material nicht völlig amorph ist. Das ist tolerierbar, solange die geordneten Bereiche nanoskopisch klein sind. Kristallite sind meist doppelbrechend und haben einen anderen Brechungsindex als die amorphe Phase. Grundsätzlich streuen sie das Licht (wie man dies vom Waschbecken kennt). Das Streuvermögen skaliert aber in etwa wie d^6 mit d dem Kristallit-Durchmesser. Nanokristallite lassen das Material nicht trüb werden. Auch die PET-Flasche ist teilkristallin. Der Vorteil der Teilkristallinität liegt hier sowohl bei der mechanischen Festigkeit, als auch bei der verringerten Gas-Permeabilität (insbesondere der kleinen Sauerstoff-Permeabilität).

Abschließend sei an die graduelle Erstarrung und das graduelle Erweichen von teilmamorphen Substanzen beim Abkühlen bzw. Aufheizen erinnert. Dies ist ein zentraler Vorteil für die Verarbeitung. (Auch der Stahl wird weich bevor er schmilzt und kann in diesem Zustand geschmiedet werden.)

Merke

- Aus struktureller Sicht sind Gläser unterkühlte Flüssigkeiten.
- Der Glasübergang ist ein kinetischer Übergang. Die unterkühlte Flüssigkeit fällt bei $T = T_G$ aus dem thermodynamischen Gleichgewicht.
- Polymere sind oft teilmorph, weil die Kettentopologie eine vollständige Kristallisation unterbindet.
- Bisweilen verhindert bei eine zufallsgesteuerte Taktizität eine Kristallisation (eingefrorene Unordnung).
- Bisweilen enthalten Polymere, die glasartig erscheinen, nanoskopisch kleine Kristallite.

6 Teilkristalline Polymere

Die meisten strukturellen Polymere (Polyethylen, Polypropylen) sind teilkristallin. Die meisten synthetischen Fasern sind teilkristallin. Dies liegt ganz einfach an der höheren Steifigkeit und Festigkeit. Aus den schon in Abschnitt 5 genannten Gründen sind Polymere stets nur teilkristallin.⁶

Den Kristallisationsgrad kann man in gewissen Grenzen über die Anzahl der Verzweigungen steuern. Verzweigungen behindern die Kristallisation. Hier liegt der Unterschied zwischen low-density polyethylene (LDPE) und high-density polyethylene (HDPE). HDPE hat weniger Verzweigungen und kristallisiert besser.

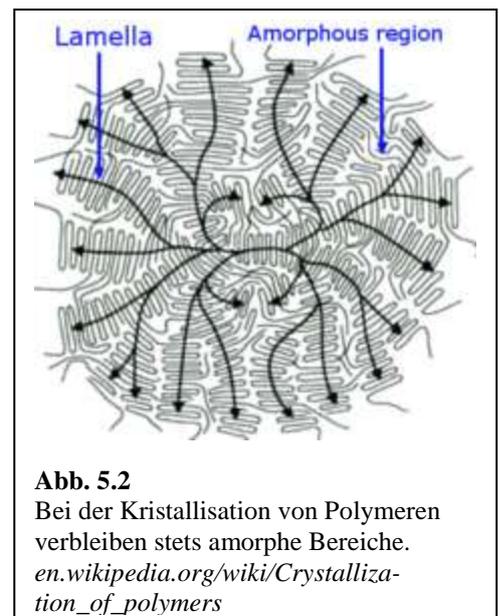


Abb. 5.2
Bei der Kristallisation von Polymeren verbleiben stets amorphe Bereiche.
en.wikipedia.org/wiki/Crystallization_of_polymers

⁶ Man hat auch Einkristalle aus Polymeren gezüchtet. Das ist diffizil. Diese Einkristalle haben keine technische Anwendung.

Kristallisation lässt sich durch Verstrecken induzieren und steuern. Verstrecken richtet die Ketten aus und erleichtert die Kristallisation. Die Prozesse im Einzelnen sind enorm kompliziert. Elastomere können im gestreckten Zustand lokal reversibel kristallisieren. Wenn das Elastomer in den unverstreckten Zustand zurückkehrt, lösen sich die kleinen Kristallite auch wieder auf.

Bisweilen kristallisieren Polymere (insbesondere Polyethylen, PE und Polypropylen, PP) in einzelne Lamellen (Abb. 6.1). Diese Lamellen haben stets einen Rand.⁷ Weil der Platzbedarf am Rand größer ist als in der Mitte, haben die Lamellen eine Tendenz zu einer Schraubenverformung (Twist). Bisweilen wachsen die Lamellen aus einem Zentrum heraus nach außen und bilden dann Sphärolite.

Merke

- Teilkristalline Polymere enthalten oft Lamellen und Sphärolite.

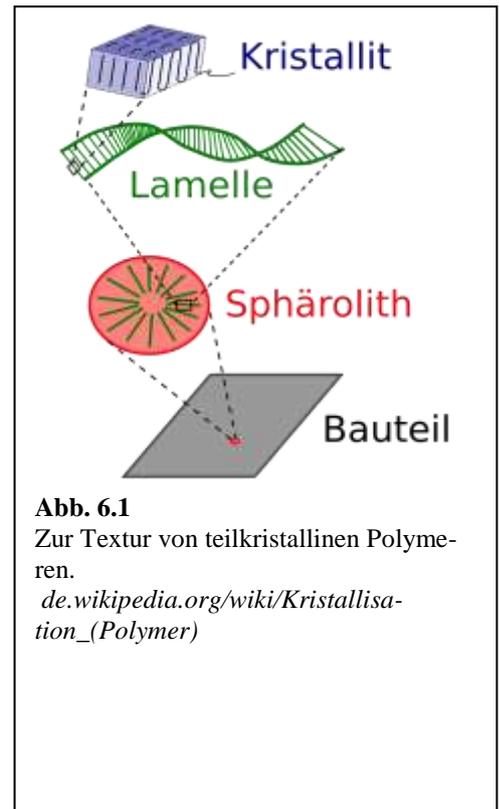


Abb. 6.1

Zur Textur von teilkristallinen Polymeren.

de.wikipedia.org/wiki/Kristallisation_(Polymer)

⁷ Die Lamellen der Biomembran haben keinen Rand. Die Biomembran bildet sphärische Vesikel.