

UNPUBLISHED PRELIMINARY DATA

Zeitabhängige Vorgänge des Kristallisierens und Erstarrens bei Linearen Hochpolymeren.

Bernhard Wunderlich
 Department of Chemistry,
 Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York. NSG-100

Einleitung:

Die Schmelze ist der einzige Gleichgewichtszustand der linearen Hochpolymeren der leicht zu erreichen ist. In der Schmelze sind die Molekülketten mehr oder weniger willkürlich angeordnet. Um zeitabhängige Prozesse zu verstehen, müssen wir die Bewegungszustände dieser Ketten analysieren, eine Arbeit, die bisher nur sehr unvollkommen gelöst ist.¹ Bei Hochpolymeren können wir uns auf zwei Bewegungsarten beschränken, Oszillationen und gehemmte Rotationen.² Die Zeitkonstante der Oszillationen³ ist etwa 10^{-12} - 10^{-13} sec., viel zu klein, um makroskopisch langsam erfolgende Prozesse zu kontrollieren. In diesem Falle bleibt nur die gehinderte Rotation als molekulare Ursache der Zeitabhängigkeit. Diese Rotation kann, abhängig von Hinderungspotential und Temperatur, Zeitkonstanten von fast jeglicher Grösse haben. Ausserdem hat natürlich jede chemische Bindung, um welche Rotation erfolgen kann, ihr eigenes charakteristisches Hinderungspotential, was zusätzlich noch von den momentanen Nachbarn beeinflusst wird.

Glase:

Kühlt man eine Gleichgewichtsschmelze ab, so werden die gehemmten Rotationen langsamer und bei einer gewissen Temperatur wird die Molekularbewegung so langsam, dass sie nicht mit der Abkühlgeschwindigkeit Schritt halten kann. Dieser Temperaturbereich wird als glasiger Einfrierbereich bezeichnet. Eine Möglichkeit das Einfrieren als Funktion der Zeit zu beobachten,

THIS REPORT IS UNCLASSIFIED EXCEPT WHERE SHOWN OTHERWISE

GPO PRICE \$ _____
 CFSTI PRICE(S) \$ _____

Hard copy (HC) _____

1.00

Microfiche (MF) _____

.50

653 July 66

FACILITY FORM 602

N66-15422

(ACCESSION NUMBER)

(PAGES)

(CODE)

(THRU)

(NASA CR OR TMX OR AD NUMBER)

(CATEGORY)

ist die kontinuierliche Bestimmung der spezifischen Wärme c_p . Jegliche Bewegungsform trägt zur Gesamtenergie des Systems bei und folglich muss die spezifische Wärme sich beim Einfrieren einer Bewegungsart ändern. Diese Änderung von c_p ist jedoch so gering, dass sie schwer zu bestimmen wäre. Im Falle des Einfrierens der Schmelze wird die spezifische Wärme hauptsächlich dadurch herabgesetzt, dass das Verschwinden der gehemmten Rotation die Volumenabnahme durch kompakteres Arrangieren der Ketten bei tieferer Temperatur verhindert. Man kann diesen Beitrag erfassen, indem man eine Gleichgewichtszahl von "Löchern" postuliert, die einer Boltzmann Verteilung folgt, jedoch unterhalb der Einfriertemperatur wegen Zeitmangel sich nicht mehr ändern kann. Benutzt man die Molekularparameter solch einer Lochtheorie*, das molare Lochvolumen v_h , die Molzahl N , die molare Lochenergie ϵ_h und die Relaxationszeit τ_h , welche durch Aktivierungsenergieparameter errechnet werden kann, so ist der "Lochanteil" der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur:

$$(1) \quad c_{pR} = \frac{\epsilon_h}{q\tau_h} e^{-\phi(T)} \left[N^*(T_a) - N_a + \int_{N^*(T_a)}^{N^*(T)} e^{\phi(T)} dN^*(T) \right]$$

$$\phi(T) = \int_{T_a}^T \frac{dT'}{q\tau_h}$$

Die Zeitabhängigkeit wird hier durch die Aufheizrate q bestimmt. T_a ist die Anfangstemperatur, $N^*(T_a)$ ist die Gleichgewichtsllochzahl bei der Temperatur T_a , während N_a die momentane Lochzahl bei der Temperatur T_a ist. Gleichung 1 beschreibt die zeitabhängigen Beobachtungen beim Abkühlen und Aufheizen im gesamten Einfrierintervall. Verschiedene Werte der Abkühl-

rate q liefern verschiedene Einfriertemperaturen und natürlich auch physikalisch verschiedene Glase. Messung der Einfriertemperatur hat also nur dann Sinn, wenn auch gleichzeitig q bestimmt wird. In diesem Falle ist $N_a = N^*(T_a)$. Dies ist nicht der Fall, wenn die Einfriertemperatur durch Aufheizen eines Glases gemessen werden soll. Um die Einfriertemperatur beim Aufheizen zu bestimmen, muss N_a bekannt sein, welches durch die thermische Vorgeschichte bestimmt wird. Ausserdem muss auch wiederum die Aufheizrate q bekannt sein.

Kristalle:

Sind die Polymermoleküle in der Schmelze regelmässig genug gebaut, so ist es meistens möglich, die Schmelze weit oberhalb der Einfriertemperatur zum Kristallisieren zu bringen. Das Ordnen einer willkürlich verknäulten Polymerkette ist natürlich wieder ein stark zeitabhängiger Prozess. Kooperatives Anordnen von aufeinanderfolgenden Ketteneinheiten ist nötig und je nach der zur Verfügung stehenden Zeit für die Kristallisation, werden verschiedene morphologische Strukturen gebildet. Aehnliche zeitabhängige Vorgänge sind nötig, um geordnete Molekülketten beim Schmelzen wieder in eine willkürliche Konformation zu bringen. Im folgenden werden nur die hochkristallinen Polyäthylene besprochen. Ausser diesen gibt es noch eine Vielzahl wenig erforschter Strukturen im Gebiet der "semikristallinen Polymeren". Wie auch bei den Glasen hatten in der Vergangenheit Hochpolymere den Ruf, irreproduzierbare Substanzen mit irreproduzierbaren Umwandlungen zu sein. Nur das Studium der Polymeren als Funktion der Temperatur und Zeit kann diese Meinung berichtigen. Die Abbildungen auf der nächsten Seite zeigen dies besonders deutlich am Beispiel des zeitabhängigen Schmelzpunktes von Polyäthylen.

Das thermodynamisch stabilste Polyäthylen unterhalb des Schmelzpunktes ist der Einkristall mit gestreckter Ketten-

KERO COPY

KERO COPY

KERO COPY

konformation^o(Abb.1). Diese Kristalle konnten für höhere Molekulargewichte bisher nur bei hohem Druck (4000 atm.), hoher Kristallisationstemperatur und langsamer Kristallisationsgeschwindigkeit erzeugt werden^o. Ihr Schmelzverhalten zeigt deutliches Ueberhitzen. Kurve I und II bringen die starke Molekulargewichtsabhängigkeit des Ueberhitzens zum Ausdruck. Ueberhitzen ist ein Zeichen dafür, dass es längere Zeit dauert einen Kristall zu schmelzen, als es dauert, die nötige Schmelzwärme zuzubringen. Ein überhitzter Kristall hat eine Innentemperatur höher als der Schmelzpunkt. An der Oberfläche findet kontinuierliches Schmelzen statt, so dass der Kristall mit einer Geschwindigkeit, die von der Natur des Hochpolymeren, seiner Morphologie, seines Molekulargewichts und der Temperatur abhängt, kleiner wird.⁷.

Unter Atmosphärendruck wachsen, wenn das Molekulargewicht hoch genug ist, nur die Kristalle, die gefaltete Molekularketten haben. Die Kurven II - VI sind alle an identischen Polymermolekülen von einem Gewichts-Molekulargewichtsmittel von 100 000 gemessen worden. Meistens ist die Morphologie sphärolitisch (Abb.2) mit einer Kettenfaltungsperiode zwischen 200 und 500 Å. Wenn die Kristalle langsam aus der Schmelze kristallisiert werden (Kurve III) zeigen sie einen reproduzierbaren Schmelzpunkt. Die grosse Oberfläche, durch die Kettenfaltung bedingt, reduziert den Schmelzpunkt. Ausserdem ist die Ueberhitzung erheblich weniger, da die Kristalle wesentlich weniger perfekt sind. Wird Polyäthylen abgeschreckt (Kurve IV), dann zeigt sich bei langsamer Aufheizrate ein höherer Schmelzpunkt als bei schnellerer Aufheizrate. Die Kristalle sind so metastabil, dass sie während des Aufheizens in stabilere übergehen. Bei schnellerer Aufheizrate kann dieses jedoch weitgehend verhindert werden und ein "Zero Entropy Production" Weg wird approximiert^o. Dieses "Zero Entropy Production"-Schmelzen kann analog zur Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden. Ueberhitzen spielt nur eine untergeordnete Rolle in den hier

verwandten Aufheizraten.

Schnell aus der verdünnten Lösung kristallisiertes Polyäthylen bildet Dendrite (Abb.3, Kurve V). Diese haben noch grössere Defektkonzentrationen und höhere Reorganisationsgeschwindigkeiten der metastabilen Kristalle⁹. Der anormale hohe Schmelzpunkt, der mit höherer Aufheizrate etwa konstant bleibt, ist ein Zeichen für Schmelzen eines Kristalls, der auf dem Heizwege Umwandlungen erlitten hat, die schneller vor sich gehen, als das Aufheizen selbst. Der Schmelzpunkt hat hier also nichts mit der Struktur der Kristalle bei tiefer Temperatur, die in Abb.3 gezeigt wird, zu tun. Lösungskristallisierte Einkristalle (Abb.4, Kurve VI) zeigen keine Reorganisation mehr, wenn die Aufheizrate über 10°C/min. ist. Der tiefe Schmelzpunkt ist in quantitativem Einklang mit der Oberflächenenergie. Ueberhitzen wurde selbst bei Aufheizraten von 3000°C/min. nicht festgestellt.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Ungenauigkeiten in der Behandlung von Hochpolymeren häufig verschwindet, sobald die Zeitabhängigkeit berücksichtigt wird.

Financial support of the above described research from the National Aeronautics and Space Administration, the Office of Naval Research and the National Science Foundation is gratefully acknowledged.

Text zu den Abbildungen

(Kann ausgelassen werden im Falle von Platzmangel).

- Abb. 1 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Replicas der Oberfläche von Polyäthyleneinkristallen mit gestreckter Kettenmorphologie. Der Kristall ist etwa 3 Mikron dick.
- Abb. 2 Optische Mikrophotographie von polyäthylen Sphäroliten zwischen gekreuzten Polarisator und Analysator. Die Kristalle enthalten 2-500 Å dicke gedrehte Lamellen, welche vom Zentrum aus gewachsen sind, so dass die Kugelsymmetrie erreicht wird. Die Molekularketten sind im rechten Winkel zur Oberfläche der Lamellen angeordnet, so dass sie alle 200-500 Å falten müssen. Eine typische Molekularkette ist 30 000 Å oder 3 Mikron lang.
- Abb. 3 Interferenz Mikrophotographie von einem geglätteten polyäthylen Dendrit aus Lösung kristallisiert. Die laterale Grösse ist etwa 50 Mikron. Die Ketten sind etwa alle 130 Å gefaltet.
- Abb. 4 Interferenz Mikrophotographie einer Polyäthylenwachstums-spirale. Die Lamellen der gefalteten Ketten sind in der Papierebene, während die Molekularketten senkrecht zum Papier angeordnet sind. Die Gesamtschicht ist etwa 20 000 Å dick und enthält demnach etwa 180 Lagen von Lamellen.
- Kurven I-VI**
Schmelztemperaturen als Funktion der Aufheizrate. Die Schmelztemperaturen wurden durch differentialthermische Analyse oder Mikroskopie ermittelt. Senkrechte Linien durch die experimentellen Punkte der Kurven I-III geben Ungenauigkeiten an. In Kurven IV-VI geben die senkrechten Linien den Bereich der experimentellen Punkte an, die wegen ihrer grossen Zahl nicht eingetragen werden konnten.

Literatur

1. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., 37, 2429 (1962)
2. B. Wunderlich, J. Polymer Sci., C 1, 41 (1963)
3. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., 37, 1207 (1962)
4. B. Wunderlich, D. M. Bodily, and M. H. Kaplan, J. Appl. Phys. 35, 95 (1964)
5. P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich and T. Arakawa, J. Polymer Sci., 2 A, 3707 (1964)
6. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., 2 A, 3697 (1964)
7. B. Wunderlich, E. Hellmuth, H. Baur, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. of Polymer Chem., 5, 346 (1964)
8. B. Wunderlich, Polymer, 5, 125 (1964) und (1965)
9. B. Wunderlich, P. Sullivan, T. Arakawa, A. DiCyan and J. Flood, J. Polymer Sci., 1 A, 3581 (1963)

SCHMELZVERHALTEN VON POLYÄTHYLEN ALS FUNKTION DER MORPHOLOGIE UND AUFHEIZRATE

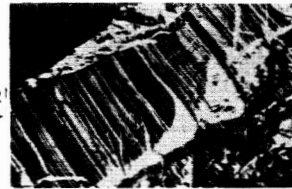
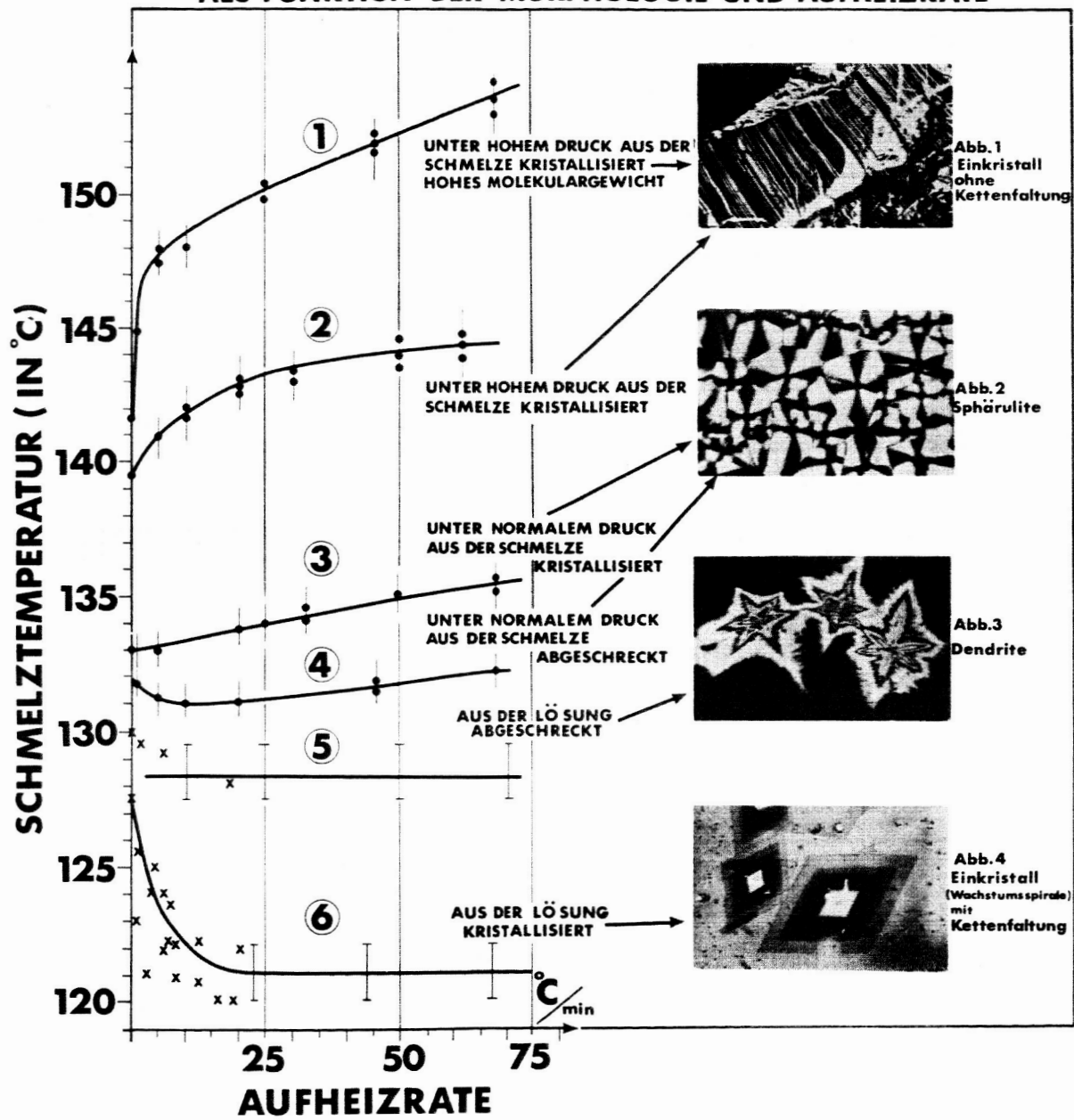


Abb. 1
Einkristall
ohne
Kettenfaltung

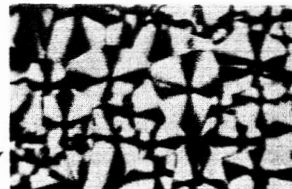


Abb. 2
Sphärolite

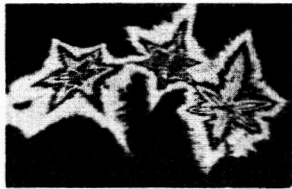


Abb. 3
Dendrite

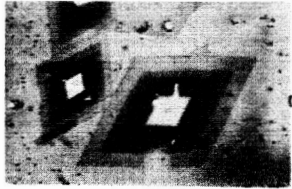


Abb. 4
Einkristall
(Wachstumsspirale)
mit
Kettenfaltung