

Kapitel 2

Grundlagen

Verschiedene Theorien und experimentelle Untersuchungen beschäftigen sich mit der Gleichgewichtsthermodynamik und der Nichtgleichgewichtsthermodynamik von Polymermischungen. Ein wichtiger Aspekt ist die Mischbarkeit der unterschiedlichen Polymerkomponenten. Mischbar im thermodynamischen Sinn heißt, daß sich die Kettensegmente der unterschiedlichen Polymerkomponenten auf molekularer Ebene mischen. Eine Verbesserung der Mischbarkeit zweier nichtmischbarer Polymere kann durch den Einsatz spezieller Block-Copolymere, sogenannter Verträglichkeitsmacher, erreicht werden. Kristallisationsprozesse werden das Phasenverhalten und die Strukturausbildung zusätzlich beeinflussen. Die resultierende Morphologie des mehrkomponentigen Multiphasensystems ist i. allg. komplexer Natur.

2.1 Phasenverhalten von Polymeren

2.1.1 Einführung

Die Möglichkeiten, zwei verschiedene Polymere miteinander zu vermischen oder zu verbinden, sind nahezu unbegrenzt. Im thermodynamischen Gleichgewicht bestehen solche Systeme, unter Vernachlässigung der Kristallisation, aus einer oder zwei Phasen. In Abb. 2.1 sind für eine beliebige binäre Polymermischung mit hohem Molekulargewicht zwei mögliche Fälle des Phasenverhaltens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur dargestellt. Das Phasenverhalten in Abb. 2.1 a) wird von sehr vielen Polymermischungen gezeigt. Es ist charakteristisch für Polymersysteme, die aus nichtmischbaren Komponenten A_i bestehen. Es zeigt, daß die Löslichkeit des einen Polymers in dem anderen sehr begrenzt ist und auch nicht durch eine Temperaturerhöhung verbessert wird. Der Fall eines mischbaren Polymersystems ist

in Abb. 2.1 b) dargestellt. Hier ist das eine Polymer in jeder Konzentration vollständig löslich in dem anderem Polymer. Bei einer Erhöhung der Temperatur kann es jedoch zu einer Entmischung und somit zu einer Phasenseparation kommen. Im Gegensatz zu niedermolekularen Systemen zeigen in einem bestimmten Temperaturbereich mischbare Polymersysteme bei höheren Temperaturen eine Tendenz zur Phasenseparation. Dieses Auftreten einer unteren kritischen Lösungstemperatur wird als LCST-Verhalten bezeichnet (**L**ower **C**ritical **S**olution **T**emperatur). In einer Reihe von Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Phasenseparation von Polymersystemen nahe der LCST entropie-bedingt ist [35]. Bei den Block-Copolymersystemen wird einer Entmischung der nichtmischbaren Polymere durch Ausbildung kovalenter Bindungen entgegengewirkt. Bei der Block-Copolymerisation werden genügend große Sequenzen der nichtmischbaren Homopolymere A_i über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft. Es entstehen so Block-Copolymere¹ $A_{1n} - A_{2m}$. Dies verhindert dann die Entmischung.

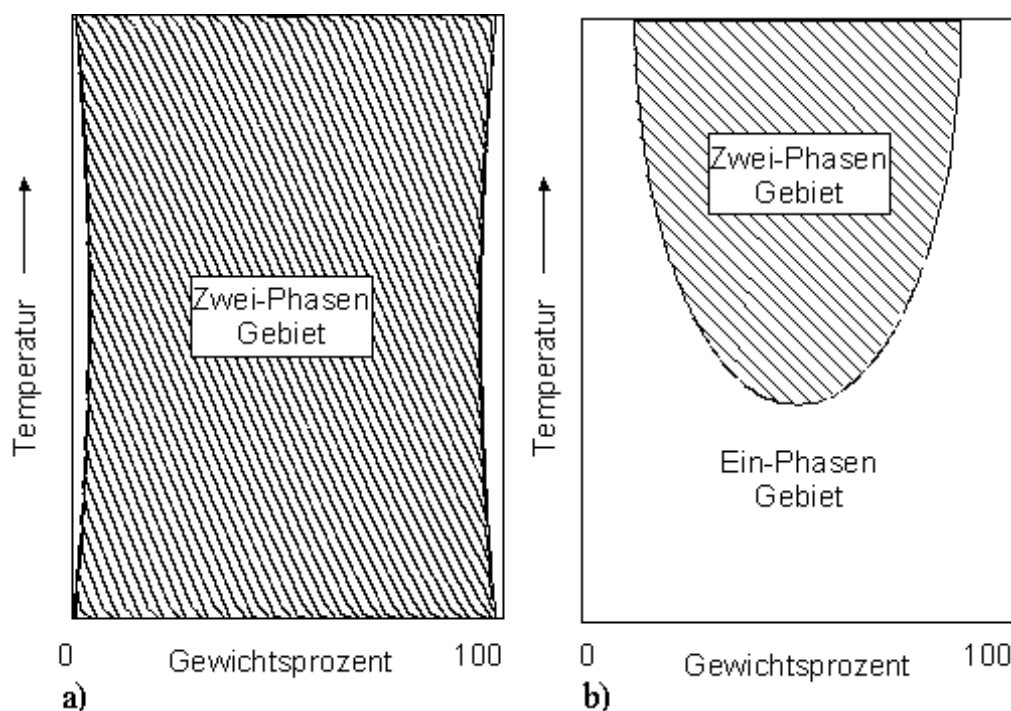


Abb. 2.1: Phasendiagramm für a) nichtmischbare und für b) mischbare binäre Polymersysteme.

Die möglichen Morphologien in einem Zwei-Phasensystem sind in Abb. 2.2 dargestellt. Die Nichtmischbarkeit zweier Polymere führt im thermodynamischen Gleichgewicht zu einer makroskopischen Separation. Dies ist in Abb. 2.2 a) gezeigt. Polymerschmelzen sind jedoch so hochviskos, daß sich in phasenseparierten Polymersystemen eine Gleichgewichtsmorphologie selten einstellt. Häufig entmischt die Minorphase A_1 in eigenen, relativ großen (einige μm -Bereich) Einschlüssen innerhalb der Matrix A_2 . Durch die Zugabe eines Block-

¹Die Indizes m und n geben die Anzahl der Wiederholungen der jeweiligen Homomonomere A_1 und A_2 an.

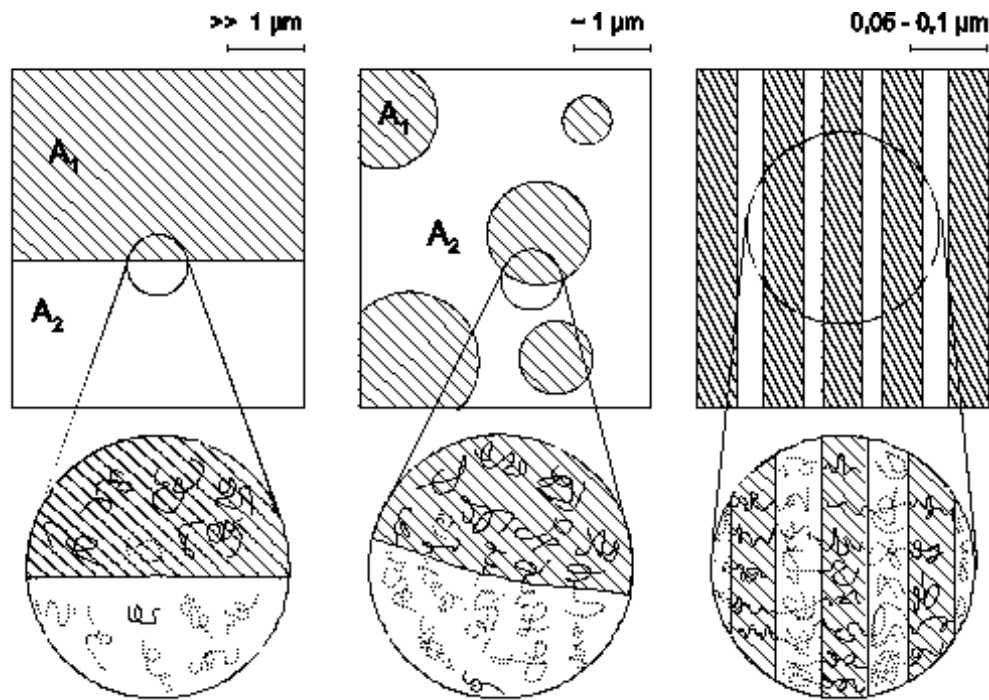


Abb. 2.2: a) Makrophasenseparation zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 (—) und A_2 (· · ·), b) resultierende Phasenmorphologie bei Zugabe eines korrespondierenden Block-Copolymers $A_1 - A_2$ (— · · ·) und c) Mikrophasenseparation in einem Block-Copolymersystem $A_1 - A_2$ (— · · ·).

Copolymers kann die Morphologie des Systems jedoch verändert werden, wobei jedoch das Mikrophasenverhalten des Block-Copolymersystems mitberücksichtigt werden muß. Ist das Block-Copolymer in der Grenzphase lokalisiert, entsteht eine neue stabilisierte Morphologie, wobei die mittlere Domänengröße der Minorphase A_1 abnimmt. Dies ist in Abb. 2.2 b) dargestellt. In Block-Copolymersystemen verhindert die kovalente Bindung eine makroskopische Separation der chemisch verschiedenen und nichtmischbaren Polymerblöcke. Dies führt zur Ausbildung von mikroskopischen Heterogenitäten der Copolymerphase in Bereichen bis 100 nm. Ein Beispiel einer aus der Mikrophasenseparation entstandenen mikrostrukturierten Phase ist für ein symmetrisches Diblock-Copolymer mit gleich großen Blöcken A_i in Abb. 2.2 c) dargestellt. Die Mikrophasenseparation ist charakteristisch für viele Block-Copolymere, eine detaillierte theoretische Vorhersage des Phasenverhaltens ist jedoch nur für einige wenige Copolymersysteme bestimmter Architektur möglich [36]-[42].

2.1.2 Thermodynamik des Phasenverhaltens

Im folgenden werden die charakteristischen Größen zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Polymersystemen vorgestellt. Momentan liefert keines der

vorhandenen physikalischen Modelle eine komplette Beschreibung für das Phasenverhalten realer Polymersysteme. Die Modelle liefern jedoch gute Näherungen oder besitzen für spezielle Anwendungen Gültigkeit. Für eine ausführliche Behandlung der Problematik wird auf die Literatur verwiesen [43, 44].

Das Phasenverhalten von Polymeren wird durch die Änderung der Gibbschen Freien Enthalpie beim Mischprozeß ΔG beschrieben. ΔG ist die Differenz der Änderung der Mischungsenthalpie ΔH und der Entropie ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.1)$$

Phasenseparation tritt auf, wenn ΔG positiv ist ($\Delta G > 0$). Bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht ist der Beitrag von ΔS zu ΔG sehr gering. Die Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit und somit das Phasenverhalten von mehrkomponentigen Polymersystemen wird im wesentlichen durch die Mischungsenthalpie ΔH bestimmt. Sie kann in Beziehung gesetzt werden zum Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter² $\chi_{A_1A_2}$ der jeweiligen Polymerpaare [46]:

$$\Delta H = f(\chi_{A_1A_2}) \quad (2.2)$$

Die Wahl eines bestimmten Paares von Polymeren A_i bestimmt die Größe und das Vorzeichen von χ und somit approximativ auch ΔH [3, 45, 46]:

$$\chi_{A_1A_2} = \frac{1}{k_B T} \left[\epsilon_{A_1A_2} - \frac{1}{2}(\epsilon_{A_1A_1} + \epsilon_{A_2A_2}) \right], \quad (2.3)$$

wobei $\epsilon_{A_1A_2}$ die Wechselwirkungsenergie zwischen den jeweiligen Segmenten der verschiedenen Komponenten A_1 , A_2 sowie $\epsilon_{A_1A_1}$ bzw. $\epsilon_{A_2A_2}$ die Wechselwirkung zwischen den Segmenten der Komponente A_1 bzw. A_2 darstellt, k_B ist die Boltzmann-Konstante. Ein negativer Wert für $\chi_{A_1A_2}$ resultiert aus einer bevorzugten Wechselwirkung durch den Mischungsprozeß. Die Wechselwirkungen der Segmente der verschiedenen Polymere A_1 - A_2 führen im Mittel zu einer Herabsetzung der Systemenergie im Vergleich zu den A_1 - A_1 - und A_2 - A_2 -Wechselwirkungen. Bestimmte Arten der A_1 - A_2 -Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrücken-Bindungen oder Ion-Dipol-Wechselwirkungen, können zu einem negativen $\chi_{A_1A_2}$ -Wert führen. Positive Werte für $\chi_{A_1A_2}$ treten auf, wenn die resultierende Systemgesamtenergie aufgrund der Wechselwirkungsenergie ϵ_{ij} ansteigt.

Sehr häufig wird in der experimentellen angewandten Polymerphysik für den Wechselwirkungsparameter $\chi_{A_1A_2}$ ein Ausdruck angegeben, in dem das Quadrat der Differenz der Löslichkeitsparameter δ_{A_1} , δ_{A_2} der beiden Komponenten A_1 und A_2 als Maß für die Art der Wechselwirkung verwendet wird [41, 43, 49, 50]:

$$\chi_{A_1A_2} = (\delta_{A_1} - \delta_{A_2})^2 (V / RT), \quad (2.4)$$

²1941 stellten unabhängig voneinander *P.J. Flory* und *M.L. Huggins* ein thermodynamisches Modell zur Beschreibung des Mischungsverhaltens von Polymerlösungen auf [47, 48].

wobei V das molare Volumen, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur sind. Der Löslichkeitsparameter δ des jeweiligen Polymers wird mit einer empirischen Gruppeninkrement-Formel berechnet [43, 51]:

$$\delta = (\rho \sum F_i)/M.$$

M ist das Molekulargewicht des wechselwirkenden Segmentbereichs der Kette, ρ die Dichte bei der betreffenden Temperatur und $\sum F_i$ die Summe der Gruppenattraktor-Konstanten des jeweiligen Polymers.

Die meisten nichtpolaren Polymere wie Polypropylen oder Polyethylen sind durch *van der Waals*-Wechselwirkungen charakterisiert. Für polymere Mischungen, welche über disperse Wechselwirkungen ϵ_{ij} gesteuert werden, gilt somit $\chi > 0$. Sie bilden in der Regel nichtmischbare Polymersysteme.

2.2 Polymergrenzflächen

2.2.1 Einführung

Kenntnisse über die Grenzflächeneigenschaften sind für heterogene Polymersysteme von besonderem Interesse, da: (1) ΔG die treibende Kraft für die Phasenseparation ist; (2) die Grenzflächenspannung ein Maß für die Nichtverträglichkeit der jeweiligen Komponenten darstellt; (3) das Grenzphasenvolumen in nichtmischbaren Systemen unter bestimmten Umständen einen nichtvernachlässigbaren Anteil besitzt und (4) die Grenzfläche die Endeigenschaften bei der Applikation des Materials mitbestimmt [52]-[54]. Im Falle nichtmischbarer Polymersysteme kommt der Phasengrenze eine besondere Bedeutung zu.

2.2.2 Modelle für Polymergrenzflächen

Ein Modell einer Grenzfläche zwischen zwei nichtmischbaren Polymeren mit unendlich großem Molekulargewicht ist in Abb. 2.3 gezeigt [52]. Abb. 2.3 a) zeigt eine repräsentative Konformation der Polymerketten in der Phasengrenzfläche. Zur Verdeutlichung ist ein Teil einer Molekülkette der Komponente A_1 , die sich in der Phase A_2 befindet, fett eingezeichnet. Abb. 2.3 b) zeigt den Verlauf der Dichte an der Phasengrenzfläche. Die Grenzflächendicke a_l sowie die Grenzflächenspannung γ charakterisieren die Grenzfläche. Bei einem scharf ausgebildeten Grenzflächenprofil existiert die geringste Anzahl von Kontakten zwischen den unterschiedlichen Polymeren A_1 und A_2 , so daß der Beitrag der Wechselwirkung zwischen ungleichen Segmenten gering ist. Die Konformationsbeschränkungen führen jedoch zu einer Entropiebeschränkung, so daß ΔG

zunimmt. Eine breite Grenzfläche führt zu einem großen Entropiebeitrag, parallel dazu zu einem Anstieg der Wechselwirkungsenergie zwischen ungleichen Kettensegmenten und somit zu einem Anstieg von ΔG . Die Grenzschichtdicke zwischen zwei nichtmischbaren Polymeren wird also durch die Balance zwischen Entropie- und Enthalpiebeiträgen bestimmt. Darauf basierend wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung der Grenzfläche zwischen nichtmischbaren Polymerpaaren entwickelt [54]-[61].

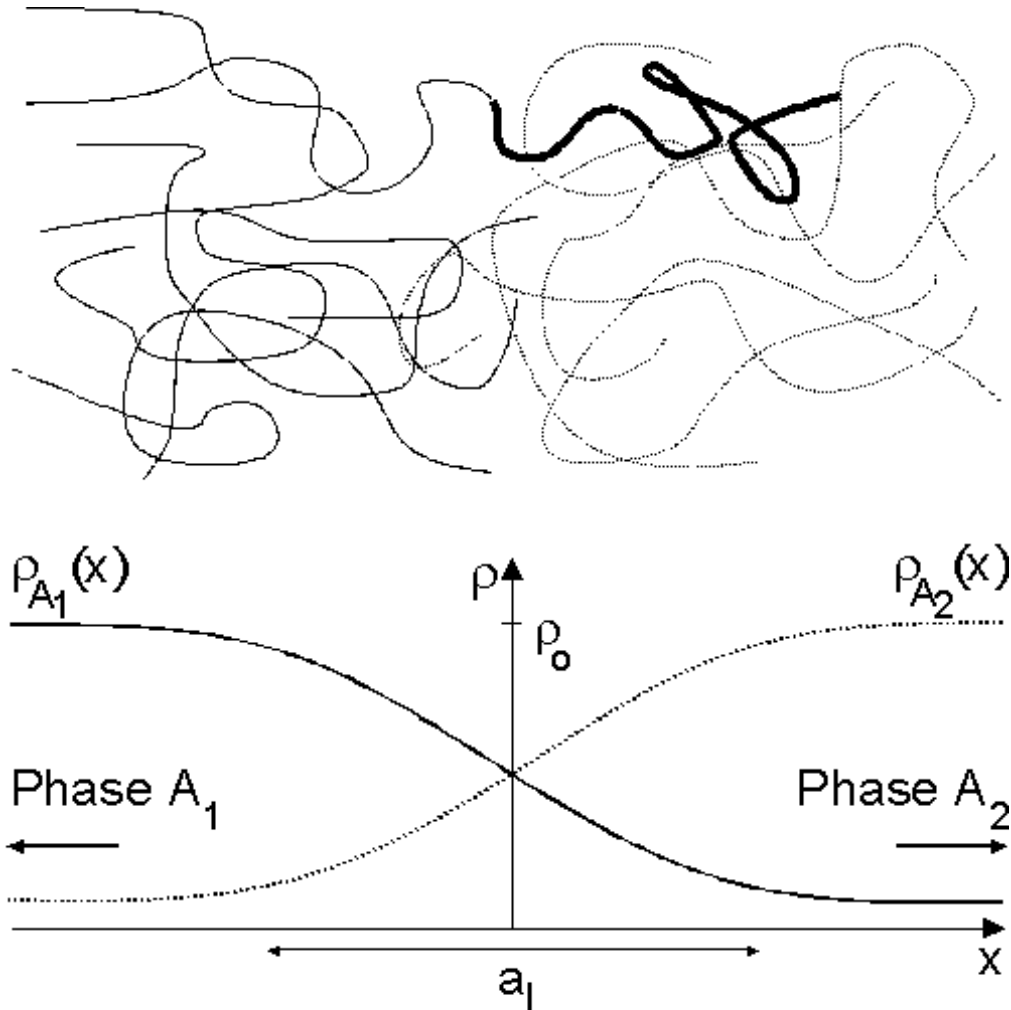


Abb. 2.3: Grenzfläche zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 und A_2 nach Helfand [54, 56]-[62]: a) Konformation der Ketten an der Grenzfläche, die fett eingezeichneten Segmente einer Kette des Polymeren A_1 sind durch die Grenzfläche in das Gebiet des Polymeren A_2 diffundiert. b) Dichteprofil an der Phasengrenze (a_1 : Ausdehnung der Grenzfläche, $\rho(A_i)$: Dichte der Phase A_i , ρ_0 : mittlere Dichte in der Grenzfläche).

Ist a_1 groß ist im Vergleich zur Bindungslänge der Polymerkette sowie der Reichweite der Wechselwirkungskräfte, wenn also gilt $0 < \chi \leq 0,1$, kann ein *Random-Walk*-Modell eines statistischen Knäuels zur Beschreibung der

Grenzfläche entwickelt werden³. Die in der Grenzfläche befindlichen Segmente besitzen aufgrund der Ausdehnung der Grenzfläche eine relativ große Konformationsentropie. Eine an der Grenzfläche befindliche Polymerkette muß dann eine modifizierte Diffusionsgleichung erfüllen. Die Segmente der Kette bewegen sich unter dem Einfluß eines, durch die benachbarten Ketten erzeugten, mittleren Kraftfeldes in dem Grenzflächenbereich. Die Konformationsstatistik einer Polymerkette in der Grenzfläche wird durch eine Funktion $Q_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}_0)$ beschrieben. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine Polymerkette mit t Segmenten der mittleren Segmentlänge b ein Ende bei \mathbf{r}_0 und das andere Ende bei \mathbf{r} hat. In einem feldfreien Gebiet kann $Q_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}_0)$ durch eine Gaußfunktion dargestellt werden:

$$Q_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}_0) = \left(\frac{3}{2\pi b^2 t}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2b^2 t}|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2\right) \quad (2.5)$$

Q_i erfüllt die erweiterte Diffusionsgleichung in einem externen Potentialfeld $U_i(\mathbf{r})$:

$$\delta Q_i / \delta t = (b^2/6)\nabla^2 Q_i - [U_i(\mathbf{r})/k_B T] Q_i \quad (2.6)$$

Das Feld wird durch die benachbarten Makromoleküle vom Typ $j \neq i$ erzeugt. In einer *Mean-Field*-Approximation wird das externe Potential $U_i(\mathbf{r})$ durch ein chemisches Potential μ_i ersetzt. Das chemische Potential kann als Funktion der Dichte ρ_i angegeben werden. Eine Polymerkette des Polymers A_1 erfährt durch die Polymerketten des Polymers A_2 in der Grenzfläche das chemische Potential:

$$\mu_{A_1}(\mathbf{r}) = \chi \left[\frac{\rho_{A_2}(\mathbf{r})}{\rho_0} \right]^2 + \frac{1}{\kappa k_B T \rho_0} \left[\frac{\rho_{A_1}(\mathbf{r}) + \rho_{A_2}(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})}{\rho_0} \right] \quad (2.7)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist das chemische Potential aus der Flory-Huggins-Theorie. Es resultiert aus den abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Molekülsegmenten der Polymere A_1 und A_2 . Der zweite Term beschreibt die Tendenz von Volumensystemen, das mittlere reduzierte Volumen konstant zu halten. Der Verlauf der Dichte in der Grenzfläche kann als Funktion der Wahrscheinlichkeitsfunktion Q_i ($i = A_1, A_2$) dargestellt werden:

$$\rho_i = (\rho_0/Z) \int_0^Z dt \int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_a Q_i(\mathbf{r}_e, Z - t, \mathbf{r}) Q_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}_a) \quad (2.8)$$

wobei Z der Polymerisationsgrad ist. Gl. 2.8 besagt, daß die Dichte am Ort \mathbf{r} bestimmt wird durch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Endvektor des Moleküls bei \mathbf{r}_a ist, das t -te Segment der Polymerkette bei \mathbf{r} und der andere Endvektor bei \mathbf{r}_e ist. Die mittlere Dichte ρ_0 in der Grenzfläche wird also durch die Konformationsstatistik der beiden Polymere in der Grenzfläche beschrieben, d.h. durch die mittlere Eindringtiefe der Makromoleküle A_1 und A_2 in der Grenzfläche.

³Für eine scharf ausgebildete Grenzphase mit starker Entropiebeschränkung wird das Gittermodell angewandt [59]-[61].

Nach diesem Modell können Voraussagen für das Grenzflächenprofil, die Grenzflächenspannung γ und die Grenzflächendicke a_l gemacht werden [54]:

$$\gamma = (\chi/6)^{1/2} b \rho_0 k_B T \quad (2.9)$$

$$a_l = 2b/(6\chi)^{1/2} \quad (2.10)$$

$$\text{bzw.} \Rightarrow \gamma \sim \chi^{1/2} \quad \wedge \quad a_l \sim \frac{1}{\chi^{1/2}}$$

Die Grenzschichtdicke a_l ist also indirekt proportional zum Wechselwirkungsparameter. Je geringer der Beitrag der abstoßenden Wechselwirkungen ist, desto breiter kann die Grenzfläche sein und um so größer ist der Anteil der Konformationsentropie. Ist χ groß, so spielt die Konformationsentropie aufgrund der schmal ausgebildeten Grenzfläche eine geringe Rolle. Das Grenzflächenprofil für ein symmetrisches Polymerpaar⁴ wird durch den nachfolgenden Ausdruck beschrieben und ist in Abb. 2.3 dargestellt:

$$\begin{aligned} \rho_{A_1(x)} &= \rho_{A_2(-x)} \\ &= \rho_0 \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[(6\chi)^{1/2} x/b \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.11)$$

2.2.3 Block-Copolymere an Polymergrenzflächen

Das im vorherigen Kapitel vorgestellte Modell für Grenzphasen zwischen zwei nichtmischbaren Polymeren kann auf Block-Copolymere und Mischungen zwischen Homopolymeren und Block-Copolymeren erweitert werden. *Noolandi* und Mitarbeiter entwickelten ein Modell zur Beschreibung der modifizierten Grenzphase in nichtmischbaren Polymersystemen bei Zugabe eines Block-Copolymeren als grenzphasenaktive Substanz [38]-[40, 42, 62]. Das Modell beschreibt qualitativ den Verlauf des Grenzphasenprofils unter Berücksichtigung der Dichteverläufe der jeweiligen Komponenten in der Grenzphase. Aufgrund der Komplexität der Theorie wird auf die Originalarbeiten verwiesen [38]-[40]. Die wichtigsten Ergebnisse des Modells sind der Einfluß des Molekulargewichts des Block-Copolymers auf die Grenzphasenaktivität. Je größer das Molekulargewicht des Block-Copolymeren, desto höher ist die Konzentration des Block-Copolymeren in der Grenzphase. Es wird davon ausgegangen, daß es eine kritische obere Grenze gibt, da es bei hohen Molekulargewichten eher zu einer Micellenbildung als zu einer Lokalisierung des Block-Copolymers an der Grenzphase kommt [38].

Die grenzflächenaktive Wirkung eines Block-Copolymers wird qualitativ in Abb. 2.4 gezeigt. Der Ausdruck für ΔG eines Zwei-Phasensystems ist gegeben durch die Volumen- und die Grenzphasenbeiträge:

$$\Delta G = \sum_i N_i \mu_i + \gamma A, \quad (2.12)$$

⁴Symmetrisch heißt, gleiche Dichte $\rho_{A_1} = \rho_{A_2} \equiv \rho_0$, gleiche statistische Segmentlänge b und gleiche Kompressibilität κ [54].

wobei μ_i das chemische Potential, N_i die Teilchenzahl der Komponente i und A die Grenzphasenfläche ist. Für große Grenzflächenspannungen γ ist die Grenzphase meist eine ebene Fläche zwischen beiden Phasen. Durch Zugabe eines grenzphasenaktiven Block-Copolymers kann die Grenzflächenspannung herabgesetzt und das Grenzphasenvolumen vergrößert werden. In Abb. 2.4 sind die verschiedenen Enthalpie- und Entropie-Beiträge zu ΔG für ein System zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 mit und ohne korrespondierendem Block-Copolymer $A_1 - A_2$ schematisch dargestellt. Die unterschiedlichen Phasenmorphologien sind in Abb. 2.2 gezeigt.

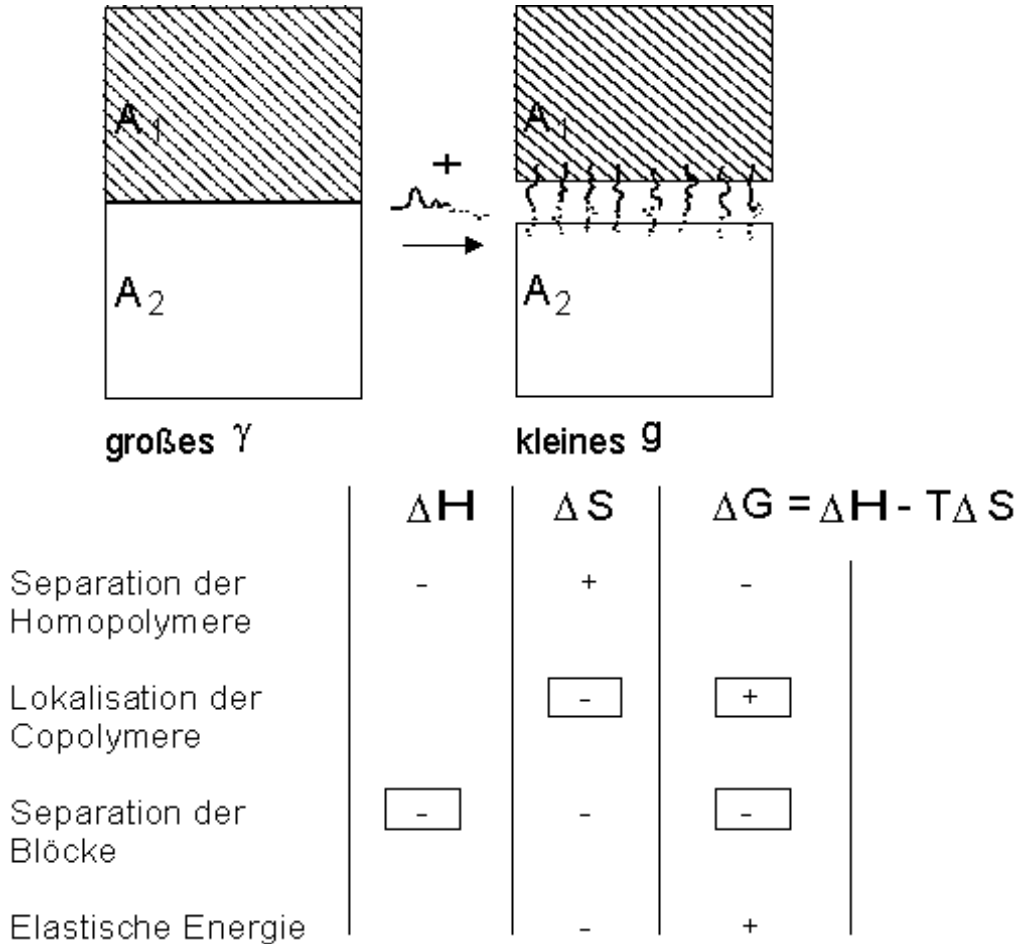


Abb. 2.4: Enthalpie- und Entropie-Beiträge zu ΔG für ein System zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 und A_2 durch Zugabe eines Blockcopolymers. Die Symbole in den Kästchen bezeichnen die Hauptanteile zur Änderung der Grenzflächenspannung γ .

Die Lokalisierung des Block-Copolymers in der Grenzphase führt zu einer Abnahme der Wechselwirkungsenergie der beiden nichtmischbaren Homopolymere. Ferner vergrößert sich die Ausdehnung der Grenzphase. Dies führt zu einer Abnahme der Entropiebeschränkung. Die Summe beider Effekte führt zu einer Reduzierung von ΔG . Die Lokalisierung sowie die Orientierung des Block-Copolymers in der Grenzphase führt zu einer Abnahme der Konformationsentropie des Block-Copolymers. Die Lokalisierung der beiden Blöcke in die je-

weiligen korrespondierenden Homopolymerphasen führt zu einer Verringerung der abstoßenden Wechselwirkung der nichtmischbaren Blöcke miteinander. Die Streckung ändert zusätzlich den entropie-elastischen Beitrag.

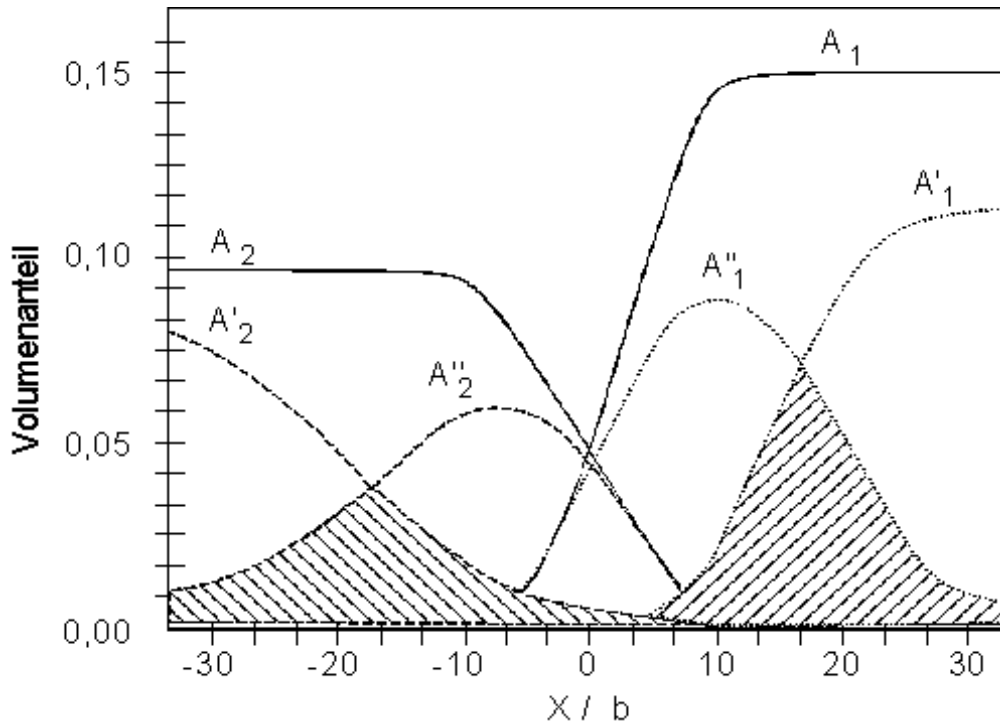


Abb. 2.5: Verlauf des Dichteprofiles in der Grenzphase zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 und A_2 sowie des in der Grenzphase lokalisierten korrespondierenden Block-Copolymers $A_1 - A_2$ [38]: X ist die lineare Ausdehnung der Grenzphase in Einheiten der mittleren Segmentlänge b , der Volumenanteil gibt den Anteil an Polymeren A_i in der Lösung Polymer A_1 /Polymer A_2 /Block-Copolymer $A_1 - A_2$ /Lösungsmittel an, A'_i gibt den Verlauf des Dichteprofiles des Homopolymers, A''_i den Dichteverlauf des korrespondierenden Blocks des Block-Copolymers an, die durchgezogene Linie gibt den gesamten Volumenanteil der jeweiligen Komponente A_i in der Grenzphase an.

In Abb. 2.5 ist das berechnete Dichteprofil in der Grenzphase eines nichtmischbaren Homopolymersystems dargestellt. Die Grenzphase wurde durch Zugabe eines Block-Copolymers modifiziert [38]. Als Modellsystem wurde das nichtmischbare System Polystyrol/Polybutadien sowie das korrespondierende Styrol-Butadien-Block-Copolymer gewählt. Die obere punktierte Kurve rechts repräsentiert das Homopolymer A'_1 , hier Polystyrol, die untere punktierte Kurve (A''_1) stellt den Verlauf der Dichte des Styrolblocks des Copolymers dar. Die linke gestrichelte Linie repräsentiert den Dichteverlauf des Homopolymers A'_2 , hier Polybutadien. Die rechte gestrichelte Linie stellt den Verlauf der Dichte des Butadienblocks dar. Die durchgezogenen Linien geben den gesamten Volumenanteil der jeweiligen Komponente in der Grenzphase an. Die Ausdehnung X der Grenzphase wird in Einheiten der mittleren Segmentlänge b angegeben. Man erkennt eine Verbreiterung der Grenzphase durch die Lokalisierung des Block-Copolymers in der Grenzphase. Die Lage der jeweiligen Blöcke in den korrespondierenden Phasen der Homopolymere und die dadurch resultierende Vergrößerung der Grenzphase ist durch die schraffierten Bereiche hervorgehoben.

2.3 Wechselwirkungen in Polymermischungen

Die Mischungsenthalpie ΔH ist abhängig von den energetischen Wechselwirkungen zwischen Kettensegmenten benachbarter Molekülketten. Neben der Zugabe von Block-Copolymeren zur Änderung des Phasenverhaltens von nicht-mischbaren Polymeren kann die Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit von Polymermischungen auch auf andere Weise beeinflusst werden. Eine Möglichkeit ist der Einbau sogenannter funktioneller Gruppen in die Polymerkette. Durch diese funktionellen Gruppen können bevorzugte Wechselwirkungen zwischen Kettensegmenten verschiedener Polymere A_i auftreten.

2.3.1 Molekulare Wechselwirkungen

Die in Polymersystemen auftretenden Wechselwirkungen können intermolekularen und/oder intramolekularen Ursprungs sein. Als intermolekular werden spezifische Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen X und Y unterschiedlicher Polymerketten A_i bezeichnet. Reine intermolekulare Wechselwirkungen treten auf, wenn in eine Polymerkette mit der gleichen strukturellen Hauptkette in den Seitengruppen verschiedene komplementäre funktionelle Gruppen als Wechselwirkungszentren eingebaut werden. Komplementär heißt in diesem Zusammenhang, daß die Wechselwirkungen zwischen den ungleichen Gruppen X und Y stärker sind als zwischen den gleichen Gruppen. Andererseits können diese komplementären funktionellen Gruppen auch in derselben Polymerkette A_1 eingebaut sein. Dies führt dann zusätzlich zu intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Seitengruppen der Kette. Es treten jedoch zusätzlich dazu auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülketten der Spezies A_1 auf. Diese Art der Wechselwirkung wird als intra/intermolekulare Wechselwirkung bezeichnet [63].

Wasserstoffbrückenbindungen: Eine Möglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen Polymeren zu verbessern, ist der Einbau von funktionellen Gruppen in die Polymerkette. Diese funktionellen Gruppen können in der Lage sein, über Wasserstoffbrückenbindungen (HB-Bindungen) Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymerketten zu initiieren [46]. Untersuchungen über den Einfluß von HB-Bindungen auf die rheologischen Eigenschaften von Polymeren wurden an zwei strukturell ähnlichen Polymeren durchgeführt. Nur eines der Polymere besaß die Möglichkeit zur Ausbildung von HB-Bindungen, diese waren jedoch intra/intermolekularer Natur. Die rheologischen Eigenschaften des Polymers änderten sich durch die Ausbildung von HB-Bindungen. Das kautschukelastische Plateau verschiebt sich zu höheren Modulwerten, und die Glasübergangstemperatur tritt bei höheren Temperaturen auf [64, 65]. Untersuchungen des mechanischen Verhaltens von Polymersystemen mit dominierend intermolekularer Wechselwirkung zeigten mit zunehmendem Anteil

von HB-bindungsfähigen funktionellen Gruppen ebenfalls eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen. Eine Verschiebung des kautschukelastischen Plateaus zu höheren Modulwerten konnte jedoch, im Gegensatz zu parallel auftretenden intra/intermolekularen Wechselwirkungen, nicht beobachtet werden [66, 67].

Ionische Wechselwirkungen: Durch den Einbau von ionischen Gruppen in Polymerketten ändern sich die physikalischen Eigenschaften dieser sogenannten Ionomere. Diese Änderungen werden hauptsächlich durch die Tendenz der ionenhaltigen Gruppen, sich in nichtleitenden Materialien zu Aggregaten anzuhäufen, verursacht. Abhängig von ihrer Größe wirken diese ionischen Domänen als Vernetzungspunkte und besitzen mechanisch verstärkende Wirkungen. Als Konsequenz verschiebt sich die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen und die mechanischen Eigenschaften wie Schermodul oder E-Modul nehmen zu. In dynamisch-mechanischen Untersuchungen ist neben der Glasübergangstemperatur der unpolaren Polymermatrix ein weiterer Übergang bei deutlich höheren Temperaturen zu beobachten. Dieser Peak wird den phasenseparierten ionomerreichen Domänen in der Matrix zugeordnet.

Kovalente Bindungen: Neben der Verknüpfung zweier nichtmischbarer Homopolymere zu einem Block-Copolymer kann die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen benachbarten Ketten einer Polymermatrix auch zum sogenannten Vernetzen des Systems führen. Diese Punkte sind nach erfolgter Vernetzung stabil und irreversibel. Es bildet sich in der Regel, je nach Funktionalität der Vernetzungspunkte, eine dreidimensionale Struktur. Der Einbau von Vernetzungen führt zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur und u.a. zu einer deutlichen Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften.

2.3.2 Verbesserung der Mischbarkeit

Die vorgestellten molekularen Wechselwirkungen können in heterogenen nichtmischbaren Polymersystemen zu einer Verbesserung der Verträglichkeit führen.

Modifizierung der Grenzphase: Durch Zugabe von Block-Copolymeren kann die Grenzphase zwischen zwei nichtmischbaren Polymerkomponenten modifiziert werden und so eine Änderung der Phasenstruktur erreicht werden.

Physikalische Vernetzung: Eine bestimmte Klasse von Block-Copolymeren kann aufgrund der Mikrophasenseparation zwischen den Blöcken eine Phasenstruktur erreichen, welche netzwerkartige Eigenschaften besitzt. Polymere können unter dem Einfluß von solchen physikalischen Vernetzungen in der Umgebung eines anderen Polymers verankert werden [68]. Durch diese physikalischen Vernetzungen kann ein Netzwerk aufgebaut werden, das eine bestehende Morphologie stabilisiert. In solchen Netzwerken ist eine Phasenseparation er-

schwert.

Kovalente Bindung: Eine während der Polymerisation des Hauptpolymers stattfindende Copolymerisation eines bestimmten Anteils des Hauptmonomers mit einem zusätzlichen, chemisch verschiedenen Monomer führt zu sogenannten in-situ modifizierten Polymersystemen [69]-[72]. Diese Polymersysteme weisen jedoch häufig zwei Glasübergangstemperaturen auf, was auf die Mikroseparation der zwei unterschiedlichen Phasen hinweist. Diese sind jedoch sehr homogen verteilt und können unter Umständen in ein bi-kontinuierliches Netzwerk ohne diskrete Phasen resultieren [73].

Wasserstoffbrückenbindung: Die chemische Modifizierung zweier nicht-mischbarer Homopolymere durch den Einbau funktioneller Gruppen verändert die Wechselwirkungen der Kettensegmente A_i untereinander. Die Behandlung von Polypropylen mit Maleinsäure führt z.B. zu einem Einbau funktioneller Gruppen in die Polypropylen-Kette [277]. Die bei der Ausbildung von HB-Bindungen auftretenden Wechselwirkungen zwischen Molekülen bzw. funktionellen Gruppen in einer Polymerkette sind sehr häufig der Grund für eine beobachtete Verbesserung der Mischbarkeit [63, 75].

2.4 Keimbildung in Polymermischungen

2.4.1 Problematik

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Mischbarkeit, die Phasenseparation sowie Grenzphasenmodelle in nichtmischbaren Polymersystemen für den amorphen Zustand diskutiert. Viele anwendungstechnisch bedeutsame Polymere sind jedoch teilkristallin und können bei Temperaturen unterhalb ihrer Schmelztemperatur auskristallisieren. Die Keimbildung und das Kristallwachstum beeinflussen das Phasenverhalten und die Phasenmorphologie. Die meisten Substanzen haben die Tendenz, ohne Mischkristallbildung rein auszukristallisieren. Für teilkristalline, heterogene Polymersysteme heißt dies, daß unabhängig von der Mischbarkeit in der Schmelze und der daraus resultierenden Phasenstruktur während des Kristallisationsprozesses zusätzliche Separationsprozesse auftreten und so eine neue Phasenstruktur gebildet wird.

In amorphen Polymersystemen A/A^5 ist die Mischbarkeit im allgemeinen nur innerhalb einer Phase, flüssig oder glasartig, gegeben. Betrachtet man den gesamten Bereich der experimentellen Bedingungen, so kann das System A/A

⁵A bezeichnet hier den Zustand amorph, ein teilkristallines Polymer wird mit C gekennzeichnet.

mischbar, nichtmischbar oder teilweise mischbar⁶ sein. In einer Mischung aus einem amorphen und einem teilkristallinen Polymer A/C ist die Situation komplexer. Werden die Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur von A, d.h. $T_{Misch} > T_g(A)$, und oberhalb der Schmelztemperatur von C, d.h. $T_{Misch} > T_M(C)$, bei einer Mischungstemperatur T_{Misch} gemischt, so muß sowohl das Phasengleichgewicht der Schmelze bei T_{Misch} als auch der Kristallisationsprozeß während des Abkühlens berücksichtigt werden. Auch wenn das System bei T_{Misch} mischbar oder nichtmischbar ist, kann es unterhalb $T_M(C)$ zur Kristallisation und somit zu einer neuen Phasenbildung kommen. Es kann nun wiederum der Fall der Mischbarkeit, der Nichtmischbarkeit oder der teilweisen Mischbarkeit auftreten. Da ein teilkristallines Polymer in erster Näherung durch das Zwei-Phasen-Modell mit amorphen (a) und kristallinen (c) Bereichen dargestellt wird, existieren sechs verschiedene Möglichkeiten innerhalb des Systems A/C. Das System A/C(a)⁷ kann sowohl mischbar, nichtmischbar oder teilweise mischbar sein, wobei für jede Kombination noch zwei mögliche Fälle bezüglich der kristallinen Phase c des Polymers C auftreten können. Das System A/C(c) kann sowohl mischbar als auch nichtmischbar sein, wobei der Fall der Mischbarkeit für das System A/C(c) auf eine thermodynamische Wechselwirkung zwischen A und den kristallinen Bereichen von C hinweist. Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen in heterogenen mischbaren oder teilmischbaren Systemen sind vier Möglichkeiten denkbar: (1) die nichtkristalline Komponente beeinflusst nicht die Kristallisation, (2) die nichtkristalline Komponente hemmt die Kristallisationsrate, (3) die nichtkristalline Komponente verhindert bei hohen Konzentrationen die Kristallisation und (4) die nichtkristalline Komponente beschleunigt die Kristallisation.

2.4.2 Polymerkeimbildung

Der Kristallisationsprozeß teilkristalliner Polymere ist ein Zwei-Stufen-Prozeß, bestehend aus Keimbildung und Kristallwachstum [78] -[82]. Die klassische Theorie der Keimbildung wurde für die homogene Keimbildung entwickelt. Die Theorie der heterogenen Keimbildung ist eine Modifikation dieser Theorie. Sie ist sehr gut als Modell für den Keimbildungsprozeß teilkristalliner Polymere geeignet [83]-[87].

Primäre Keimbildung: Beim Abkühlen aus der Schmelze kristallisieren Polymere über die Primärkeimbildung und das nachfolgende Kristallwachstum aus. Bei der Primärkeimbildung unterscheidet man die homogene Keimbildung von der heterogenen Keimbildung. Bei der homogenen Keimbildung

⁶Teilweise mischbar heißt in diesem Zusammenhang mischbar unter bestimmten Bedingungen wie z.B. innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs oder bei einem bestimmten Gewichtsverhältnis A_1/A_2 .

⁷a weist hier auf die amorphe, c auf die kristalline Phase des teilkristallinen Polymers C hin.

entstehen die Keime durch Dichtefluktuationen in der Schmelze, bei der heterogenen Keimbildung entstehen die Keime in der Gegenwart von Fremdsubstanzen oder Heterogenitäten⁸ an deren Grenzflächen. Häufig werden auch die Begriffe thermische Keimbildung und athermische Keimbildung verwendet. Bei der thermischen Keimbildung werden die Keime bei Erreichen der Kristallisationstemperatur erst durch Fluktuationsprozesse in der Schmelze mit einer zeitlich konstanten Rate gebildet. Bei der athermischen Keimbildung wird die von der Kristallisationstemperatur abhängige mittlere Keimzahl bei Erreichen dieser Temperatur sofort wirksam und ändert sich mit der Zeit praktisch nicht mehr. Somit existieren im Prinzip zwei Mechanismen bei der Entstehung von Keimen [113]: Zum einen die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ketensegmenten, welche zur Bildung eines Keims genügender Größe führt. Die nötige Energiebarriere wird durch die kritische Keimbildungsarbeit dargestellt und durch Fluktuationsprozesse (thermische Keimbildung) überwunden. Zum anderen die Änderung äußerer Einflüsse (z.B. plötzliche Temperaturniedrigung), so daß die kritische Keimbildungsarbeit herabgesetzt wird. In dem System vorhandene subkritische Aggregate überschreiten dann die aktuelle kritische Größe und sind sofort stabile Keime (athermische Keimbildung).

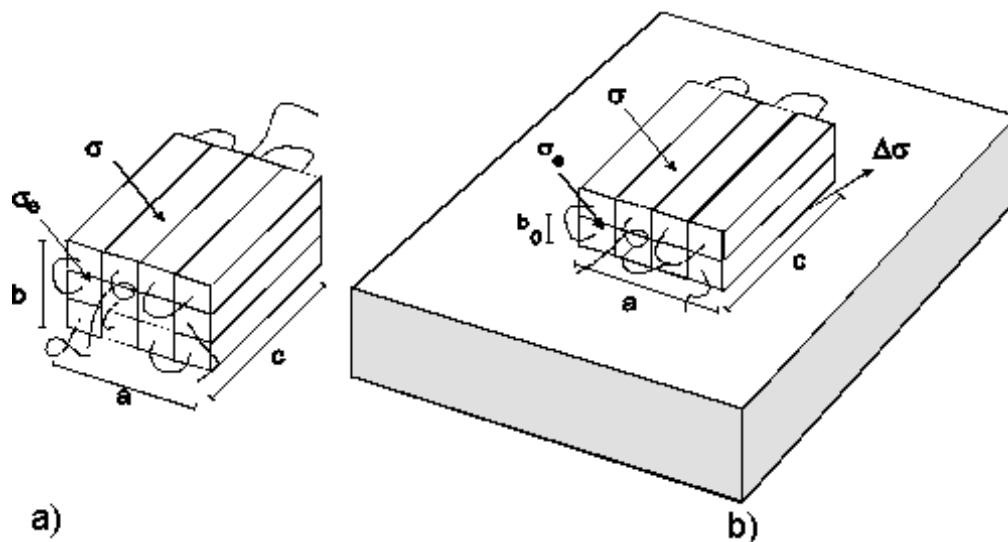


Abb. 2.6: Darstellung der Primärkeimbildung: a) rechteckiger Keim mit den Abmessungen a , b und c sowie den Grenzflächenenergien σ bzw. σ_e für die Seitenflächen und Faltungsflächen. b) heterogene Keimbildung, $\Delta\sigma$ ist die Differenz der Grenzflächenenergien, b_0 die monomolekulare Schichtdicke.

Um den Keimbildungsprozeß zu initiieren, bedarf es immer einer gewissen Unterkühlung ΔT , wobei ΔT die Differenz zwischen Schmelztemperatur und Kristallisationstemperatur ist. In Abb. 2.6 ist schematisch der Prozeß der Keimbildung gezeigt. Die für die Bildung eines Keims kritischer Größe benötigte

⁸Im folgenden werden mit Heterogenitäten die in Polymeren vorhandenen submikroskopischen Teilchen wie Verunreinigungen, Katalysatorreste, Stabilisatorzusätze, Verarbeitungshilfsmittel und Sonstiges bezeichnet. Gemäß Untersuchungen von *Binsbergen* und *Mercier* sind diese Heterogenitäten immer in kommerziellen Polymeren vorhanden [87, 88].

kritische Keimbildungsarbeit ΔG^* kann für die homogene Keimbildung⁹ dargestellt werden durch [89]

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= 32 \frac{\sigma^2 \sigma_e}{(\Delta g)^2} \\ &\cong 32 \frac{\sigma^2 \sigma_e T_M^0}{\Delta H_0^2 \Delta T^2}\end{aligned}\quad (2.13)$$

und für die heterogene Keimbildung

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= 32 \frac{\sigma \sigma_e \Delta \sigma}{(\Delta g)^2} \\ &\cong 32 \frac{\sigma \sigma_e \Delta \sigma T_M^0}{\Delta H_0^2 \Delta T^2}.\end{aligned}\quad (2.14)$$

Dabei sind σ und σ_e die spezifischen Grenzflächenenergien der Seiten- und Faltingsflächen und $\Delta \sigma = (\sigma - \sigma_{hs} - \sigma_{hk})/2$ die Differenz der spezifischen Grenzflächenenergien zwischen Keim und der Heterogenität. σ_{hs} und σ_{hk} sind die spezifischen Grenzflächenenthalpien zwischen Heterogenität und Schmelze sowie Heterogenität und Kristall. Δg ist die Differenz der spezifischen Freien Enthalpie¹⁰ zwischen kristalliner und amorpher Phase, und ΔH_0 stellt die spezifische Enthalpiedifferenz zwischen vollständig auskristallisiertem Material und Schmelze bei der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_M^0 dar.

Durch die heterogene Keimbildung wird unter bestimmten Umständen die kritische Keimbildungsarbeit herabgesetzt. Gilt

$$\begin{aligned}\sigma_{hk} - \sigma_{hs} &\leq \sigma \\ \Delta \sigma &< \sigma,\end{aligned}\quad (2.15)$$

dann ist die heterogene Keimbildung gegenüber der homogenen Keimbildung bevorzugt. Die Keimbildungsrate ist gegeben durch die *Turnbull-Fisher*¹¹-Gleichung [90]:

$$\dot{N} = C \exp \left[-\frac{\Delta G_\eta}{k_B T} - \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right]\quad (2.16)$$

wobei die Keimbildungsrate als Keime pro Zeiteinheit angegeben wird. ΔG^* gibt die kritische Keimbildungsarbeit, ΔG_η die Aktivierungsenergie für den Transport kristallisierfähigen Materials an die Phasengrenze an [78].

⁹Das \cong -Zeichen trägt der Approximation für einen Ausdruck von $\Delta g = \Delta H_0 - T \Delta S$ Rechnung. Für nicht zu hohe Unterkühlungen gilt für die Entropie ΔS die Näherung $\Delta S = \Delta H_0 / T_M^0$ [78].

¹⁰In Δg gehen nur die Volumeneigenschaften der Freien Enthalpie für eine unendlich ausgedehnte Phase ein, jegliche Oberflächeneffekte werden nicht berücksichtigt. Dies wird durch die Darstellung von ΔG in folgender Form berücksichtigt: $\Delta G = \Delta g + \sum \sigma_i A$, wobei durch den Term $\sum \sigma_i A$ die Oberflächeneffekte bei der Bildung einer neuen Phase berücksichtigt werden, σ_i repräsentiert die jeweilige spezifische Grenzflächenenergie und A die dazu korrespondierende Oberfläche.

¹¹*D. Turnbull* und *J.C. Fisher* stellten eine Ratengleichung zur Beschreibung der Keimbildung, zunächst für niedermolekulare Stoffe auf. Dieser Ansatz wurde dann für hochmolekulare Polymere erweitert.

Mit zunehmender Unterkühlung ΔT , oder wenn $\Delta\sigma$ sehr klein wird, geht die Dicke b^* eines Keims kritischer Größe über in die monomolekulare Schichtdicke b_0 . Es wird dann statt der dreidimensionalen die zweidimensionale Keimbildung unter Bildung von Keimen monomolekularer Schichtdicke b_0 betrachtet. Bei zweidimensionaler primärer Keimbildung ergibt sich für die kritische Keimbildungsarbeit

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= 4b_0^2 \frac{\sigma\sigma_e}{b_0\Delta g - 2\Delta\sigma} \\ &\cong 4b_0^2 \frac{\sigma\sigma_e}{b_0\Delta H_0\Delta T/T_M^0 - 2\Delta\sigma}.\end{aligned}\quad (2.17)$$

Sekundäre Keimbildung Der Primärkeimbildung als Initialschritt schließt sich die sekundäre Keimbildung, d.h. das Wachstum der stabilen Keime zu kristallinen Strukturen, an. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei diesem Prozeß ist die sekundäre Keimbildungsrate \dot{N}_s , d.h. die Anlagerung monomolekularer Schichten an die Wachstumsfront des Kristalls. Dieser Anlagerungsprozeß ist schematisch in Abb. 2.7 dargestellt. Das fett eingezeichnete Molekülknäuel bewegt sich durch das Netzwerk der Nachbarmoleküle, gelangt zur Wachstumsfront und lagert sich dort an. Die sekundäre Keimbildung ist also ein Sonderfall der zweidimensionalen Keimbildung auf einem arteigenen Substrat, d.h. $\Delta\sigma = 0$. Für die kritische Keimbildungsarbeit der sekundären Keimbildung ΔG_s^* gilt:

$$\begin{aligned}\Delta G_s^* &= 4b_0^2 \frac{\sigma\sigma_e}{b_0\Delta g} \\ &\cong 4b_0^2 \frac{\sigma\sigma_e}{\Delta H_0\Delta T/T_M^0}\end{aligned}\quad (2.18)$$

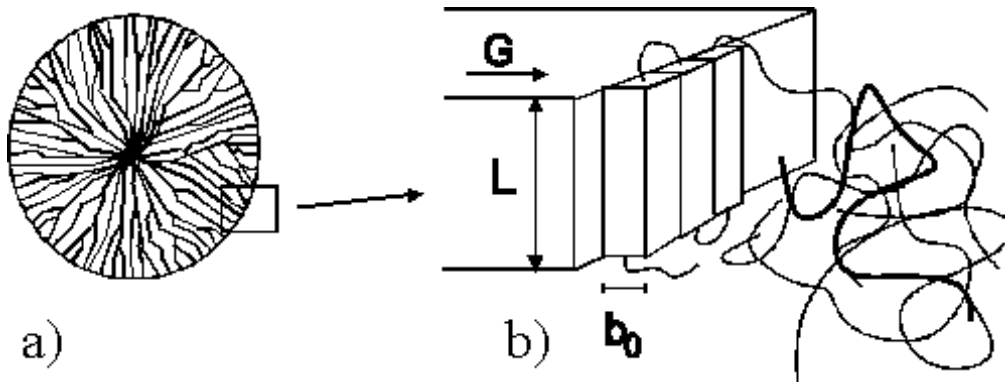


Abb. 2.7: Darstellung des Anlagerungsprozesses während der sekundären Keimbildung: a) zeigt die sphärolithische Überstruktur, b) stellt die Wachstumsfront dar. Kettensegmente aus der Schmelze lagern sich mit einer mittleren Faltungslänge L an die Wachstumsfläche an. G ist die lineare Wachstumsrate, der Pfeil gibt die Wachstumsrichtung an.

Die lineare Wachstumsrate läßt sich in Anlehnung an die Turnbull-Fisher-Gleichung schreiben als

$$\begin{aligned} G(T) &\sim \dot{N}_s \\ &= G_0 \exp \left[-\frac{\Delta G_\eta}{k_B T} - \frac{\Delta G_s^*}{k_B T} \right], \end{aligned} \quad (2.19)$$

G_0 ist ein Vorfaktor mit vernachlässigbarer Temperaturabhängigkeit¹² und ΔG_η die Aktivierungsenergie für den Transport kristallisationsfähigen Materials an die Wachstumsfront. Die Temperaturabhängigkeit von ΔG_η läßt sich anhand des viskoelastischen Fließverhaltens von Polymeren darstellen. Häufig wird eine parametrisierte Form für den Transportterm ΔG_η , basierend auf der WLF-Gleichung¹³ angegeben:

$$\Delta G_\eta/kT = C_1 / R(C_2 + T - T_g) \quad (2.20)$$

In der Gleichung sind C_1 , C_2 empirische Konstanten und $T - T_g$ gibt die Temperaturdifferenz zwischen Kristallisationstemperatur T und Glasübergangstemperatur T_g an [80, 91].

Die Wachstumsrate G wird gemäß Gl. 2.19 durch eine gaußförmige Funktion mit zwei gegenläufigen Exponentialfunktionen dargestellt. Bei geringer Unterkühlung kontrolliert ΔG_s^* die Wachstumsrate, bei hoher Unterkühlung ΔG_η . Mit zunehmender Temperatur durchläuft G ein Maximum um bei sehr niedrigen Kristallisationstemperaturen aufgrund der abnehmenden Beweglichkeit der Kettensegmente wieder abzunehmen. In diesem Temperaturbereich ist die Wachstumsrate diffusionskontrolliert [81]. Die Wachstumsrate G ist also eine Funktion der Glasübergangstemperatur T_g (molekulare Mobilität) und der Schmelztemperatur T_M relativ zur Kristallisationstemperatur T (Grad der Unterkühlung).

Die verschiedenen Theorien der Keimbildung und Kristallisation basieren auf Ausgangsmodellen für einkomponentige monodisperse Homopolymersysteme mit unendlich hohem Molekulargewicht [78, 82, 92]. In realen Polymersystemen können durch eine Vielzahl von Prozessen die Keimbildung und das Kristallwachstum beeinflusst werden. Mehrere teilkristalline Komponenten C_1 und C_2 können unterschiedliche Kristallisationsbereiche besitzen. Die Verteilung der Minorphase in den teilkristallinen Polymeren führt unter Umständen zu keimbildenden Grenzflächen. Durch die Phasenseparation können zusätzliche Segregationsphänomene auftreten. Die Zugabe eines Block-Copolymeren kann das Phasenverhalten der Komponenten und das Kristallisationsverhalten beeinflussen. Ferner können die in einem Polymer immer vorhandenen Heterogenitäten durch unterschiedliche chemische Potentiale in den jeweiligen Polymeren durch die Phasengrenzen diffundieren und die primäre Keimbildung

¹²Jedoch hängt G_0 von der für den Transportterm gewählten Approximation sowie von dem Molekulargewicht und der Kettenbeweglichkeit ab [80].

¹³Die **Williams-Landel-Ferry** Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit des viskosen Fließens von Polymerschmelzen [79].

beeinflussen [93]. Durch die genaue Analyse des Kristallisations- und Keimbildungsprozesses können Informationen über die Mischbarkeit, die Wechselwirkungen und die Verteilung der Minorphasen in einem mehrkomponentigen heterogenen Polymersystem gewonnen werden.

In einem nichtmischbaren Polymersystem ist von einer mehrphasigen Schmelze auszugehen. Die durch den Kristallisationsprozeß entstehende Morphologie ist abhängig von der Wechselwirkung der Wachstumsfront mit den nichtmischbaren amorphen Einschlüssen¹⁴. Zwei mögliche Prozesse sind der ungestörte Einbau der Einschlüsse, d.h. die Wachstumsfront verzweigt sich am Hindernis, um es zu umgehen oder das Herausdrängen der fremden Phase aus der Wachstumszone durch die Wachstumsfront. Ein phänomenologischer Ansatz für polymere Systeme geht davon aus, daß bei niedriger Wachstumsrate¹⁵ das Einschließen der nichtkristallisierfähigen Komponente durch oberflächenthermodynamische Prozesse kontrolliert wird. Bei hohen Wachstumsraten muß ein gewisser Energiebetrag aufgewendet werden, um die nichtkristallisierende Komponente aus der Wachstumsfront herauszudrängen und/oder zu deformieren [96]-[99]. Als Konsequenz sollte für niedrige isotherme Kristallisationstemperaturen in heterogenen Polymersystemen die mittlere Sphärolithenwachstumsrate abnehmen. Diese Abnahme ist sehr gering und experimentell schwer nachweisbar, sie ist u.a. abhängig von der Größe der Einschlüsse [100].

Idealerweise sollten die Modelle der Kristallisation und der Wachstumsrate von einkomponentigen Polymeren direkt auf mehrkomponentige nichtmischbare Polymersysteme übertragbar sein [3]. Die Kristallisation findet aufgrund der Phasenseparation in Bereichen statt, in denen nur die kristallisierfähige Komponente C vorhanden ist. Aufgrund der Nichtmischbarkeit der Komponenten kommt es zu keiner Änderung der Phasenmorphologie. Der Kristallisationsprozeß innerhalb der reinen C-Phase wird nicht von dem Vorhandensein der Makromoleküle der Komponente A in der reinen A-Phase beeinflußt.

In mischbaren Polymeren führt die Wechselwirkung der Kettensegmente der verschiedenen Komponenten zu einer Mischbarkeit auf molekularer Ebene. Dadurch können eine Reihe von Effekten auftreten, die Keimbildung und das Sphärolithenwachstum beeinflussen. Aufgrund der Durchmischung auf molekularer Ebene wirken die bei der Kristallisationstemperatur nicht kristallisierfähigen Komponenten wie ein Verdünnungsmittel [101]. In mischbaren Polymersystemen kann die Änderung der Glasübergangstemperatur des Systems durch die Fox-Gleichung approximiert werden [102]:

$$1/T_g = (w_1/T_{g1}) + (w_2/T_{g2}), \quad (2.21)$$

wobei w_i der Gewichtsanteil der Komponente i, T_g und T_{g_i} die Glasübergangstemperatur des mischbaren Systems sowie der jeweiligen Komponente i ist. Ist

¹⁴Diese amorphen Einschlüssen können eine nichtkristallisierbare oder eine erst bei niedrigeren Temperaturen auskristallisierende Komponente sein.

¹⁵Dies entspricht einer hohen Kristallisationstemperatur.

die eine Komponente A_1 teilkristallin und die andere A_2 amorph, so kann die nichtkristallisierbare Komponente A_2 die Schmelztemperatur der kristallinen Phase erniedrigen:

$$(1/T_M) - (1/T_{M1}) = (-RV_1 / \Delta H_{M1}V_2)(\chi(1 - \Phi_1)^2), \quad (2.22)$$

wobei T_M , T_{M1} die Schmelztemperatur der Mischung und der kristallisierfähigen Komponente A_1 im System, V_1 das Molvolumen der Wiederholungseinheit von A_1 , ΔH_{M1} die Schmelzenthalpie der Komponente A_1 , Φ_1 der Volumenanteil von A_1 im System und χ der Wechselwirkungsparameter ist. Sowohl die Änderung der Glasübergangstemperatur als auch die Änderung des Schmelzpunktes beeinflussen die Sphärolithenwachstumsrate G .

Berücksichtigt man diesen Verdünnungseffekt durch die amorphe Komponente auf molekularer Ebene bei der Darstellung der kritischen Keimbildungsarbeit ΔG_m^* , so kommt zu Gl. 2.18 noch ein zusätzlicher Term¹⁶ [101]:

$$\begin{aligned} \Delta G_m^* &= 4b_0 \frac{\sigma \sigma_e}{\Delta H_0 \Delta T / T_M^0} \\ &- 2\sigma kT (\ln \Phi_1) T_M / b_0 \Delta H_M (T_M - T) \end{aligned}$$

Die Sphärolithenwachstumsrate G_m zweier mischbarer Polymere kann bei geringer Änderung der Schmelztemperatur ($T_M \approx T_{M1} \equiv T_M^0$) dargestellt werden als [103]:

$$\begin{aligned} G_m &= G_0 \exp(C_1 / k(C_2 + T - T_g)) \\ &\times \exp(4b_0 \sigma \sigma_e / (k \Delta H_0 \Delta T / T_M^0)) \\ &\times \exp(0, 2(\ln \Phi_1) T_M^0 / (T_M^0 - T)). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Die Änderung der Wachstumsrate durch die Mischbarkeit der Komponenten A_i sollte somit unabhängig von der Unterkühlung oder der kritischen Keimbildungsarbeit sein, sondern eine Funktion der Glasübergangstemperatur und der Konzentration Φ_1 der kristallinen Komponente sein [103]. Berücksichtigt man zusätzlich einen möglichen Einfluß der Rate, mit welcher die nichtkristallisierfähige Komponente von der Wachstumsfront fortdiffundiert, dann erhält man folgenden Ausdruck für die Wachstumsrate in mischbaren, teilkristallinen Polymersystemen [104]:

$$G_m = \frac{\Phi_1 k_1 k_2}{k_1 + k_2} \exp(-\Delta G_m^* / k_B T), \quad (2.24)$$

wobei k_1 den Term für die Transportrate der kristallisierfähigen Segmente durch die Phasengrenze flüssig-fest repräsentiert und k_2 die Rate darstellt, mit welcher die nichtkristallisierfähige Komponente von der Wachstumsfront entfernt werden kann. Die Sphärolithenwachstumsrate ist also abhängig von k_1 , k_2 und ΔG_m^* . Ist der Transport des kristallisierfähigen Materials durch die Grenzphase fest-flüssig an der Wachstumsfront schnell gegenüber der Rate k_2 ,

¹⁶Der Index m weist darauf hin, daß das System mischbar auf molekularer Ebene ist.

mit der das amorphe Material von der Wachstumsfront wegdiffundieren kann ($k_1 \gg k_2$), dann gilt:

$$G_m(k_1 \gg k_2) = \Phi_1 k_2 \exp(-\Delta G_m^* / k_B T).$$

Umgekehrt gilt für $k_2 \gg k_1$:

$$G_m(k_2 \gg k_1) = \Phi_1 k_1 \exp(-\Delta G_m^* / k_B T).$$

Sowohl Gl. 2.23 als auch Gl. 2.24 gehen in die Wachstumsrate für ein teilkristallines Homopolymer, d.h. Gl. 2.19 über, wenn keine Mischbarkeit auf molekularer Ebene erreicht wird [104].

2.5 Kristallisation von Polymeren

Die Kristallisation kann qualitativ und quantitativ beschrieben werden, wenn Modelle für die primäre Keimbildungsrate und die lineare Wachstumsrate bekannt sind. Die stabilen Keime beginnen aufgrund der sekundären Keimbildung bänderartig nach außen zu wachsen. Durch Verzweigungen kommt es so zu einem Wachstum in alle Richtungen. Es kann dann die Ausbildung symmetrischer Strukturen, sogenannter Sphärolithe, beobachtet werden. Während des Wachstums ist ein Teil des amorphen Materials zwischen den kristallinen Bereichen eingeschlossen. Beide Phasen bilden so die sphärolithische Überstruktur. Sphärolithe füllen im Laufe der Zeit das gesamte Volumen aus. Diesen Prozeß bezeichnet man als primäre Kristallisation. Ein Teil des noch nicht auskristallisierten Materials zwischen den Lamellenbändern kann in einem nachfolgenden zweiten Schritt teilweise kristallisieren. Dieser Prozeß wird als sekundäre Kristallisation bezeichnet [78, 80, 81].

Es existieren verschiedene isotherme Modelle, die die Transformation des Beobachtungsvolumens von der Schmelze in den kristallinen Zustand beschreiben [106]- [110]. Sie basieren, ausgehend vom Zwei-Stufen-Modell der Keimbildung und des Kristallwachstums, auf denselben Hauptannahmen. Die kristalline Phase wird durch Keime initiiert. Die Keime existieren schon in der Schmelze, und ihre ursprüngliche Anzahl N_0 pro Einheitsvolumen hängt nur von der Kristallisationstemperatur und der vorhergehenden Temperatur der Schmelze ab. Diese Keime können in der noch nicht transformierten Schmelze zu einem beliebigen Zeitpunkt aktiv werden. Sie wachsen dann mit linearer Wachstumsrate zu teilkristallinen Sphärolithen. Noch nicht aktivierte Keime werden durch die Wachstumsfront der Sphärolithe absorbiert und sind für den weiteren Kristallisationsprozeß nicht mehr relevant. Die Sphärolithe füllen mit zunehmender Zeit das gesamte Volumen aus, jedoch ohne sich zu überlappen. Dies ist schematisch in Abb. 2.8 gezeigt. Der zur Zeit t transformierte Volumenanteil $x(t)$ kann definiert werden als das Verhältnis des von den Sphärolithen eingenommenen Volumens zum Gesamtvolumen des Systems (bzw. dem Beobachtungsvolumen V).

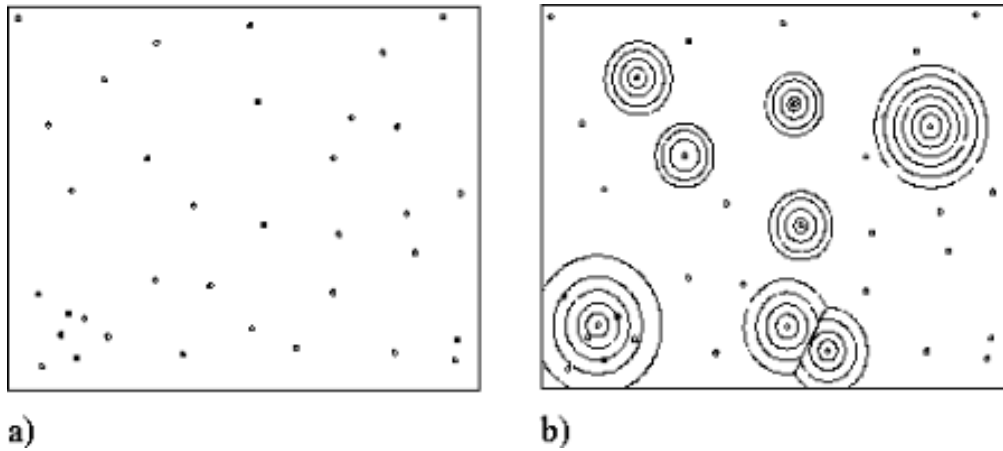


Abb. 2.8: Darstellung des isothermen Wachstumsmodells [111, 112]: a) zeigt die Schmelze mit den potentiellen Keimen N_0 pro Volumen, b) zeigt ein frühes Wachstumsstadium. Die unausgefüllten Kreise repräsentieren absorbierte Keime. Die Wachstumszentren entstehen aus stabilen (\equiv aktivierten) Keimen. An den Auftreffpunkten mehrerer Wachstumsfronten stoppt das Wachstum.

Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß in einem unendlich großen Volumen ein Keim aktiviert wird, bezeichnet man als Aktivierungsfrequenz ν . Sie ist nur von der Kristallisationstemperatur abhängig. Die Wachstumsrate G ist abhängig von der Kristallisationstemperatur, für eine gegebene Kristallisationstemperatur jedoch konstant. Das Kristallisationsmodell beschreibt die Gesamtkristallisation somit anhand von drei Parametern: N_0 , ν und G . Unter der Annahme der statistischen Gleichverteilung der potentiellen Keime kann die Zeitabhängigkeit des transformierten Volumens dargestellt werden durch:

$$x(t) = 1 - \exp\left(- \int_0^t d\tau v(t, \tau) \dot{N}(\tau)\right) \quad (2.25)$$

$v(t, \tau)$ gibt das während des Zeitintervalls $|t - \tau|$ transformierte freie Volumen ohne Überlappung der Sphärolithe und $\dot{N}(\tau)$ die Keimbildungsrate zum Zeitpunkt τ pro Einheitsvolumen des nicht-transformierten Volumens an. Die Vorhersage des zeitlichen Verlaufs der Transformation ist abhängig vom verwendeten Modell für \dot{N} [86, 115, 110]. Bei dem für Polymersysteme sehr häufigen Fall der heterogenen Keimbildung kann die Keimbildungsrate angegeben werden durch [112]:

$$dN(t) = M [1 - x(t)] \exp(-\nu t) dt, \quad (2.26)$$

wobei M eine im Volumen gleichverteilte, gegebene Anzahl potentieller Keime ist. Die Keimbildungsrate ist eine exponentiell mit der Zeit abnehmende Funktion, korrespondierend zu einer heterogenen sporadischen Keimbildung, in der die Keime nicht instantan aktiv sind, sondern zufällig im Laufe des Transformationsprozesses aktiv werden. Für ein unendlich ausgedehntes Volumen kann die Keimbildungsrate vereinfacht werden zu ($\dot{N}_0 = M\nu$):

$$\dot{N}(t) = \dot{N}_0 \exp(-\nu t). \quad (2.27)$$

Die Anzahl der Keime als Funktion der Zeit kann durch Integration der Gl. 2.27 dargestellt werden durch:

$$N(t) = M [1 - \exp(-\nu t)]. \quad (2.28)$$

Icenogle gibt eine alternative Formulierung für die heterogene Keimbildungsrate an. Sie geht unter bestimmten Annahmen in die zwei Grenzfälle der zeitlich instantanen oder der zeitlich sporadischen Keimbildung über [113, 115]:

$$\dot{N}(t) = \beta M \exp(-\pi \beta^2 (t - \bar{\tau})^2) \quad (2.29)$$

M stellt die Keimdichte, $\bar{\tau}$ die mittlere Zeit bis zur Aktivierung eines potentiellen Keims und β ein Maß für die Breite der Verteilung der Aktivierungszeiten für die Keimbildung dar. Im Gegensatz zu dem in Gl. 2.26 bzw. 2.27 verwendeten Ansatz der zeitlich zufälligen Aktivierung der potentiellen Keime wird in Gl. 2.29 davon ausgegangen, daß ein potentieller Keim bei Erreichen der isothermen Kristallisationstemperatur eine vorbestimmte Aktivierungszeit¹⁷ benötigt, bevor er als stabiler Keim über die sekundäre Keimbildung zu wachsen beginnt. Die Verteilung der Anzahl der, eine bestimmte Aktivierungszeit τ benötigenden, Keime als Funktion der Zeit ist durch eine Normalverteilung gegeben:

$$\begin{aligned} N(t) &= \beta M \int_0^t \exp(-\pi \beta^2 (\tau - \bar{\tau})^2) d\tau \quad (2.30) \\ &= (M / \sigma \sqrt{2\pi}) \int_0^t \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] dx. \end{aligned}$$

μ und σ sind die mittlere Abweichung sowie die Standardabweichung der Verteilung, d.h. $\beta = 1 / \sigma \sqrt{2\pi}$ und $\bar{\tau} = \mu$.

Betrachtet man z.B. die heterogene instantane Keimbildung, so kann diese gemäß Gl. 2.29 mit β bzw. $\bar{\tau} \rightarrow 0$ dargestellt werden durch:

$$\dot{N}(\tau) = M \delta(\tau),$$

wobei $\delta(t)$ die Diracsche Delta-Funktion ist. Unter der Annahme des dreidimensionalen sphärolithischen Wachstums mit einer linearen Wachstumsrate kann das zum Zeitpunkt t transformierte Volumen $v(t, \tau)$ aus Gl. 2.25 dargestellt werden als:

$$v(t, \tau) = \frac{4}{3} \pi G^3 (t - \tau)^3.$$

¹⁷In isothermen kristallisationskinetischen Experimenten wird häufig eine der Aktivierungszeit $\bar{\tau}$ analoge Größe, die sogenannte Induktionszeit t_0 der Keimbildung bestimmt. Die Aktivierungszeit $\bar{\tau}$ ist die Zeit, die ein potentieller Keim im Mittel benötigt, bevor er als stabiler Keim über die sekundäre Keimbildung weiterwächst. Die Induktionszeit t_0 der Keimbildung ist in den isothermen kristallisationskinetischen Experimenten der beobachtete *Time-lag* zwischen Beginn der Abkühlung auf die isotherme Kristallisationstemperatur und dem Auftreten des Keimbildungsprozesses. Die Induktionszeit t_0 wird aus dem zeitlichen Verlauf des beobachteten Keimbildungsprozesses extrapoliert, siehe dazu auch Gl. 4.1 auf Seite 46 und Abb. 6.1 auf Seite 108.

Die Wachstumsrate der Sphärolithe G ist die Proportionalitätskonstante zwischen dem Sphärolithenradius und der Zeit. Mit der so gewählten Keimbildungsrate läßt sich Gl. 2.25 darstellen als:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi G^3 M t^3\right). \quad (2.31)$$

Geht man von primärer instantaner heterogener Keimbildung aus, d.h. athermischer Keimbildung und dreidimensionalem Wachstum mit linearer Wachstumsrate, so liefert das zugehörige Wachstumsmodell für die isotherme Gesamtkristallisation den in Gl. 2.31 angegebenen Ausdruck für das Zeitverhalten der Transformation $x(t)$. Es wird im Exponenten ein charakteristisches t^3 -Zeitverhalten festgestellt. Aus Gl. 2.30 erhält man mit $\tau_0 = \mu - \sqrt{\pi/2}\sigma$ und $\tau_1 = \mu + \sqrt{\pi/2}\sigma$ eine Näherung:

$$N(\tau) = \begin{cases} 0 & (0 \leq \tau \leq \tau_0) \\ M(\tau - \tau_0)/\Delta\tau_1 & (\tau_0 \leq \tau \leq \tau_1) \\ M & (\tau \geq \tau_1) \end{cases}$$

Dabei ist $\Delta\tau_1 = \tau_1 - \tau_0$ ein Maß für die zeitliche Dauer der primären Keimbildung, τ_0 gibt den zeitlichen Beginn der Keimbildung und τ_1 das zeitliche Ende des Keimbildungsprozesses an. Die Keimbildungsrate $\dot{N}(t)$ kann dann unter der Annahme, daß keine Wechselwirkung zwischen den potentiellen Keimen stattfindet¹⁸, als proportional zur Keimdichte M angesehen werden:

$$\dot{N}(t) = M / \Delta\tau_1$$

Setzt man diese Keimbildungsrate in Gl. 2.25 ein, so erhält man das für den Fall der heterogenen sporadischen Keimbildung charakteristische t^4 -Zeitverhalten im Exponenten.

Die Ausgangsgleichung 2.25 für isotherme Wachstumsmodelle kann in allgemeiner Form angegeben werden:

$$x(t) = 1 - \exp[-Kt^n]. \quad (2.32)$$

Der Exponent n faßt Beiträge von der Zeitabhängigkeit der Keimbildungsrate sowie der Kristallwachstumsgeometrie zusammen. Er liefert somit u.a. Informationen über die Art der Keimbildung und wird häufig als *Avrami-Exponent* bezeichnet. Er sollte streng nach der Theorie ganzzahlige Werte zwischen 2 und 4 annehmen, abhängig von dem Keimbildungsmodell und der System-Geometrie, d.h. u.a. zwei- oder dreidimensionales Wachstum. K ist die Ratenkonstante der Gesamtkristallisation und trägt den Beiträgen der Wachstumsrate und der Keimbildung Rechnung. Das hier vorgestellte einfachste Wachstumsmodell zur Beschreibung und Deutung der isothermen Kristallisationskinetik

¹⁸Wechselwirkungen zwischen den potentiellen Keimen können auftreten, wenn die Keimdichte so hoch ist, daß der mittlere Abstand zwischen den Keimen von der Größe des kritischen Keimradius ist [78].

polymerer Systeme hat eine Reihe von Nachteilen. Diese sind in der Literatur explizit aufgeführt [78, 86, 110, 116]. Es konnte aber in einer Vielzahl von Arbeiten die Eignung des Modells zur Charakterisierung der Kristallisation in Polymersystemen dargelegt werden [78, 80, 92, 111, 112, 117, 118].

2.6 Das Lamellenclustermodell

Die in den meisten kristallisierfähigen isotropen Polymersystemen vorkommenden Überstrukturen besitzen Größenordnungen, die bei einem Röntgenexperiment Reflexe bei sehr kleinen Winkeln erzeugen. Die Streuzentren sind hier die Lamellenkristalle, die sich häufig lagekorreliert zu Lamellenpaketen, sogenannten Lamellenclustern, ausbilden. Die Interpretation der Ergebnisse der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (KWRS) hängt von der Verfügbarkeit oder Anwendbarkeit von Modellen für die streuende Struktur ab. Als Basismodell für teilkristalline Polymere kann das Lamellenclustermodell herangezogen werden. Bei genügend dichter Packung ordnen sich die Lamellen bevorzugt parallel zueinander an und bilden dabei mehr oder weniger große, im isotropen Fall regellos orientierte Lamellencluster[119]-[123].

Für die aus Lamellen aufgebauten Cluster gibt es verschiedene Strukturen. Diese sind in Abb. 2.9 dargestellt. Die Lamellencluster bestehen im Mittel aus einer Anzahl \bar{N} parallel angeordneter Lamellen mit unterschiedlichen Lamellendicken d_c und unterschiedlichen interlamellaren Abständen d_a . Aus diesen Überlegungen können folgende Clusterstrukturen als Clusterstruktur angesehen werden: (a) Systeme mit statistisch homogener Clusterstruktur, in welcher die lamellaren und interlamellaren Abstände unkorreliert verteilt sind, (b) Systeme mit statistisch heterogener innerer Clusterstruktur, in welchen die lamellaren und interlamellaren Abstände sich in Gruppen gleicher Größe fraktioniert in Clustergruppen sammeln, (c) Systeme mit Clusterstrukturen, in welchen die Anzahl paralleler Cluster aufgrund verkippt eingebauter Lamellen geringer ist als die tatsächliche Anzahl der Lamellen und (d) Systeme, in welchen Clusterstrukturen mit deutlich unterschiedlicher Anzahl von Lamellen \bar{N}_i auftreten. Ein Schema einer typischen zweidimensionalen Clusterstruktur ist in Abb. 2.10 gezeigt.

Ist der mittlere Abstand benachbarter Lamellen innerhalb eines Clusters klein gegenüber seiner lateralen Ausdehnung, so ist die Kleinwinkelröntgenstreuung derartiger Systeme nahezu vollständig darstellbar durch die eindimensionalen Dichtefluktuationen in, zu den jeweiligen Lamellendeckflächen senkrechten, Richtung. Zum Kleinwinkelstreudiagramm einer solchen Struktur tragen nur solche Cluster bei, deren Clusterachse Z senkrecht zum primären Röntgenstrahl z orientiert sind. Dies ist in Abb. 2.10 für den rechten mittleren Cluster erfüllt. Alle anderen Cluster sind vom Standpunkt des Kleinwinkel-experiments aus unsichtbar, d.h. tragen nicht zur konstruktiven Interferenz und somit zur Auflösung der Überstruktur bei. Als Konsequenz kann man teilkri-

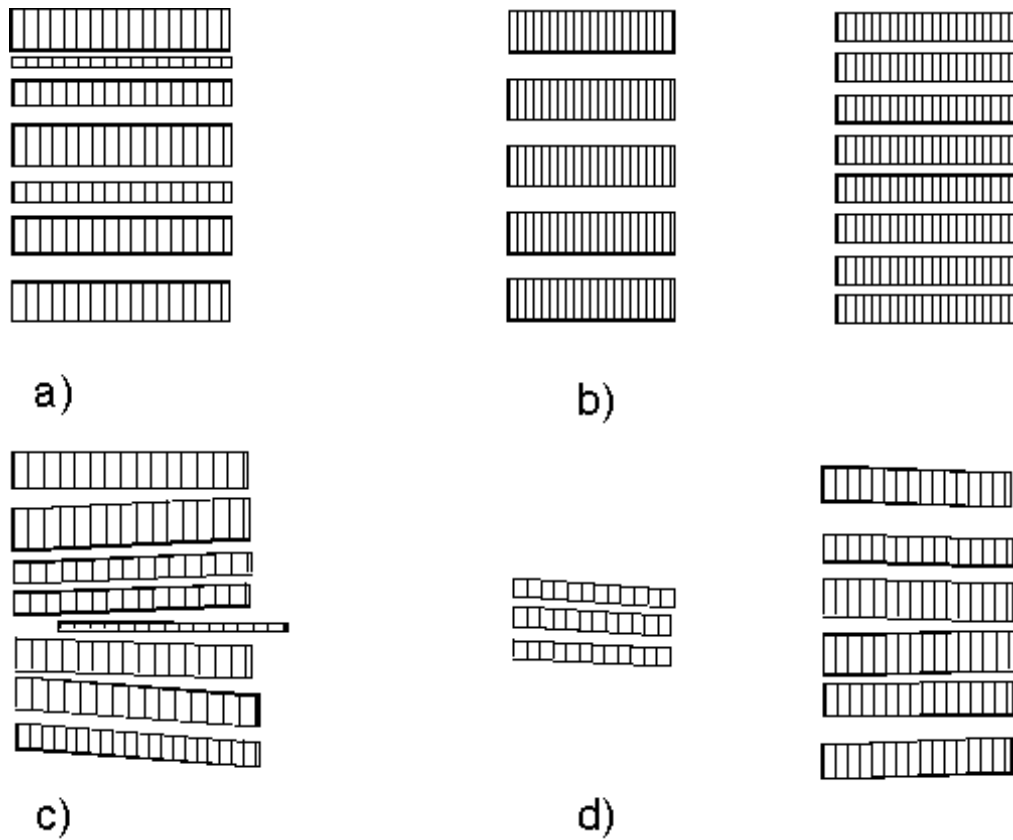


Abb. 2.9: Verschiedene Grenzfälle von Clusterstrukturen: a) statistisch homogene innere Clusterstruktur, b) statistisch heterogene innere Clusterstruktur, c) verkipppte Lamellen und d) unterschiedliche Lamellenzahl innerhalb der jeweiligen Clusterstapel [228].

stalline Polymere mit lamellarer Überstruktur, die in der Regel dichtgepackte heterogene Systeme bilden, als verdünntes System behandeln. Zusätzlich zu den Auswirkungen der Orientierung wird dieser Effekt noch durch die äußeren Abmessungen der sichtbaren Cluster verstärkt, welche im allgemeinen anisotrop und polydispers sind. Die Überstruktur teilkristalliner Polymere wird also durch die die Verteilung von Lamellenkristallen der Dicke d_c und amorphen Zwischenbereichen d_a repräsentiert.

Die von einer derartigen Lamellenclusterstruktur gestreute isotrope Kleinwinkelintensität ist proportional zu einer Intensitätsverteilung $I(s)$, die über das Absolutquadrat einer Fouriertransformation lediglich von der eindimensionalen Verteilung der mittleren Elektronendichte $\rho(z)$ längs der jeweiligen Clusterachse z abhängt:

$$I(s) \sim \frac{1}{2\pi^2 s^2} \langle |\int \rho(z) e^{-2\pi i s z} dz|^2 \rangle. \quad (2.33)$$

Die Mittelung des Absolutquadrats deutet an, das $I(s)$ nicht unmittelbar identisch ist mit der von einem einzigen Cluster gestreuten Intensität. Die Streuung

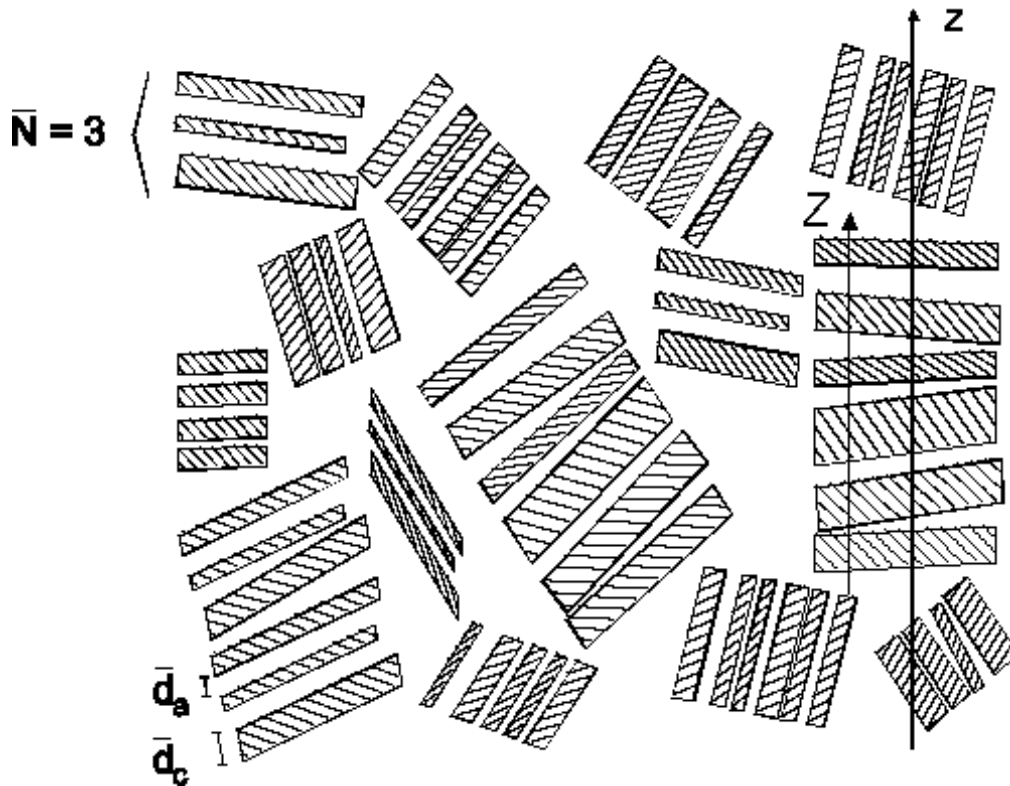


Abb. 2.10: Zweidimensionales Schema einer Lamellenclusterstruktur. Die schraffierten Bereiche stellen die Lamellenkristalle mit den Lamellendicken d_c dar, die dazwischen liegenden Bereiche sind die interlamellaren amorphen Zwischenbereiche d_a , \bar{N} stellt die mittlere Anzahl der Lamellen innerhalb eines Clusters dar [228]. Die Richtung des primären Röntgenstrahls ist durch z gegeben, eine repräsentative Clusterachse mit Z bezeichnet.

rührt vielmehr her von der Überlagerung bzw. Mittelung aller innerhalb einer makroskopischen Probe denkbaren Clusterstrukturen, d.h. über alle möglichen longitudinalen Dichteverteilungen innerhalb der Cluster. Weiter wird angenommen, daß die Elektronendichte innerhalb jeden Clusters sich nur in der Richtung senkrecht zur Lamellendeckfläche verändert. Die Ausdehnungen (senkrecht zur Richtung der einfallenden Primärstrahlung) der Lamellen und der dazwischenliegenden amorphen Bereiche werden als unendlich groß angenommen. Die einfachste Beschreibung geschieht mittels des eindimensionalen Zwei-Phasenmodells, $\rho_l(r)$ repräsentiert die eindimensionale Elektronendichte innerhalb des Zwei-Phasenmodells:

$$\rho_l(r) = \rho_1 + \rho_2 \quad (2.34)$$

wobei ρ_1 und ρ_2 die alternierenden Elektronendichten der strikt planaren sowie ebenen Lamellendeckflächen und der amorphen Zwischenbereiche sind. Dies ist schematisch in Abb. 2.11 dargestellt.

Zur Beschreibung des idealen Clustermodells, dessen Streuverhalten allein von einer Dichtebelegungsfunktion zweier Phasen bestimmt wird, werden zusam-

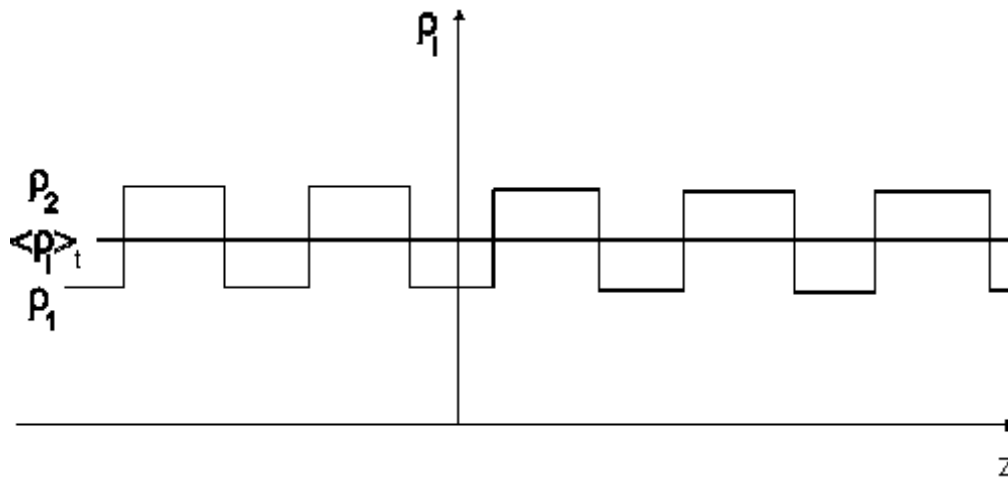


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Elektronendichte in einer idealen Lamellenclusterstruktur. Dargestellt ist ein Teil der idealen lamellaren 2-Phasenstruktur. ρ_i sind die Elektronendichten der jeweiligen Phase, $\langle \rho_l \rangle_t$ ist die über den Lamellenstapel gemittelte Elektronendichte.

menfassend folgende Vereinfachungen gemacht: (1) Die Kristalllamellen werden durch plane, zueinander parallele Deckflächen begrenzt, (2) die Kristalle bilden in der Probe definierte Cluster, in denen sie parallel zueinander angeordnet sind, (3) die mittlere Elektronendichte ist innerhalb der Lamellenkristalle und der amorphen Zwischenbereiche konstant und ändert sich sprunghaft an den Lamellendeckflächen, (4) die Dichte ρ_2 der amorphen Zwischenbereiche besitzt keinen Einfluß auf das Streudiagramm und kann zu Null gesetzt werden, (5) die kristallinen Lamellen und somit auch die Cluster sind lateral unendlich ausgedehnt und (6) die ideale Lamellenclusterstruktur stellt ein dichtgepacktes röntgenisotropes System dar, ist aber vom Röntgenkleinwinkelexperiment als verdünntes Clustergas zu betrachten [119]-[122].

Das ideale eindimensionale Lamellenclustermodell stellt nur eine Vereinfachung zur mathematischen Behandlung des Modells dar und ist nicht eine notwendige physikalisch-anschauliche Abstraktion. Es stimmt jedoch sehr gut mit dem aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen resultierenden Modell für die Überstruktur teilkristalliner Polymere mit lamellaren Strukturen überein [122, 124]. Die reale Lamellenstruktur geht von der Existenz von drei Phasen mit jeweils charakteristischen Eigenschaften aus. Diese drei Phasen sind das kristalline Lamelleninnere (a), die amorphe Lamellengrenzschicht (b) und der amorphe Zwischenbereich (c). Weitere charakteristische Merkmale sind die Rückfaltung von Ketten in den Grenzschichten, die Anreicherung von nichtkristallisierten Kettenanteilen in den Grenzschichten sowie interlamellaren Defektschichten und durchgehende und verschlaufte Molekülketten in den amorphen Zwischenbereichen. Dies ist in Abb. 2.12 dargestellt. Die Lamellen sind gekrümmt oder verbogen, nichtparallel und von begrenzter Größe. Diese Abweichungen sind notwendig, da die lamellare Struktur in die sphärolithische Überstruktur übergehen muß. Dennoch ist das ideale Modell eine sehr gute

Näherung, da bei der KWRS Strukturen untersucht werden, welche klein sind im Vergleich zur Korrelationslänge der Orientierung in Sphärolithen [126].

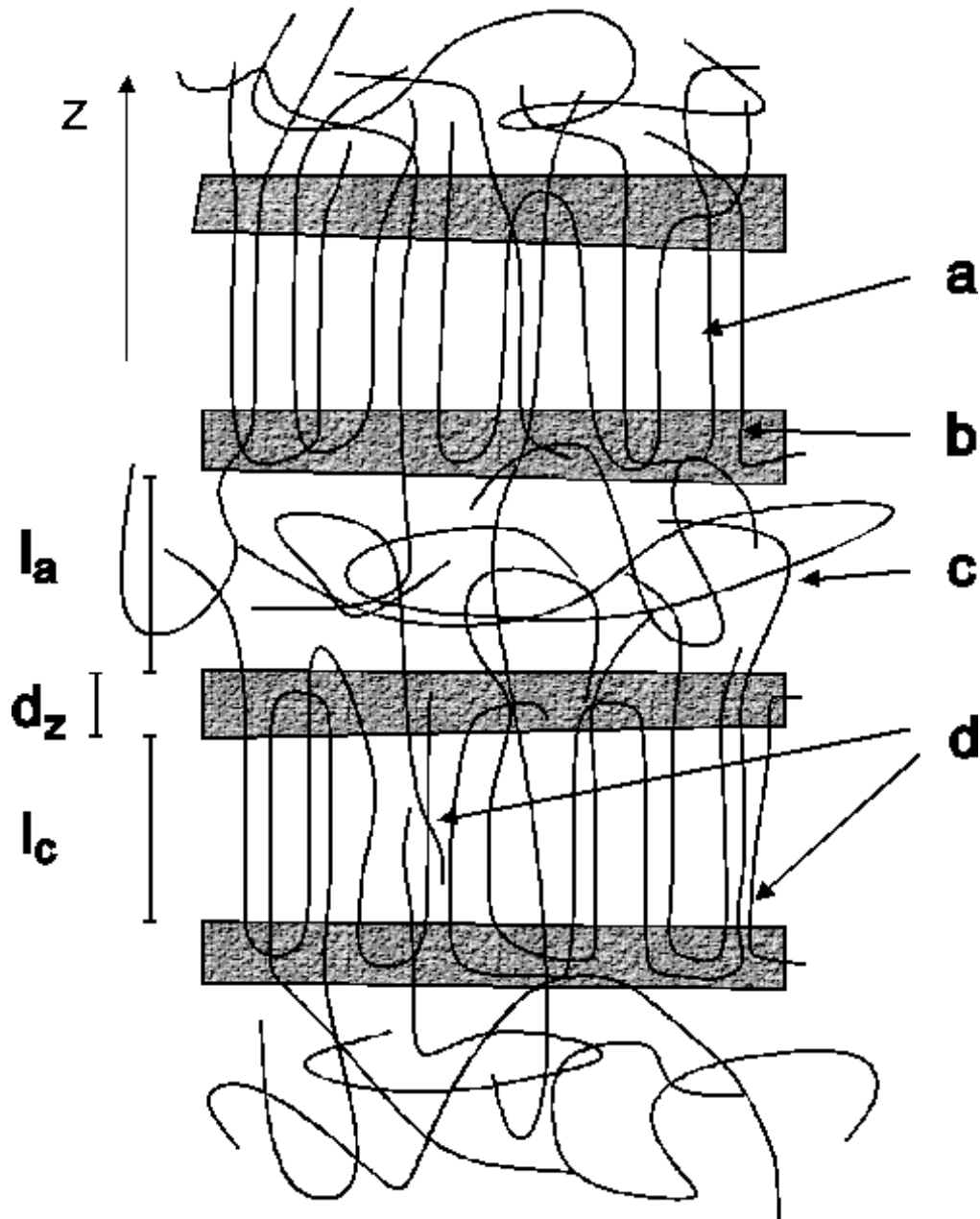


Abb. 2.12: Lamellenclusterstruktur aufgrund elektronenmikroskopischer Untersuchungen: (a) kristallines Lamelleninnere; (b) amorphe Lamellengrenzschicht; (c) zwischenlamellare amorphe Bereiche und (d) Defekte in den lamellaren Bereichen.

Neben den Modellrechnungen zur Interpretation der KWRS-Kurven gibt es weitere Methoden zur Auswertung der KWRS-Kurven [126]-[130]. Eine häufig angewandte Methode ist die Berechnung der Grenzflächenverteilungsfunktionen nach *Ruland* [131] - [133]. Als Voraussetzung wird von der Gültigkeit des idealen eindimensionalen Lamellenclustermodells ausgegangen. Die eindimensionale Streuintensität $I_1(s)$ dieser Struktur steht in Beziehung zur gemessenen

Intensität $I(s)$ einer isotropen Struktur, d.h. $s^2 I(s) \sim I_1(s)$. $I_1(s)$ wiederum steht über eine eindimensionale Fouriertransformation F_1 mit der Autokorrelationsfunktion von ρ_l in Beziehung zur Elektronendichte $\rho_l(r)$ des Lamellenstapels:

$$\begin{aligned} I_s(s) &= F_1(\rho_l^{*2}) \quad \text{mit} \\ \rho_l^{*2} &= \int_{-\infty}^{\infty} \rho_l(r) \rho_l(r+y) dy \\ &= \rho_l(r) * \rho_l(-r). \end{aligned}$$

Das Zeichen $*$ repräsentiert die Faltung. Der zu messende Teil der Intensität I_1 , d.h. die Intensitäten für $s > 0$, ist gegeben durch

$$I_1(s \neq 0) = F_1(\Delta \rho_l^{*2}),$$

wobei $\Delta \rho_l^{*2} = \rho_l - < \rho_l >_t$ und $< \dots >_t$ über den gesamten Stapel gemittelt bedeutet. $\Delta \rho_l^{*2}$ ist die Korrelationsfunktion gemäß *Vonk & Kortleve* [129] und wird im Folgenden mit P_1 bezeichnet. $I_1(s)$ ist proportional zur zweiten Ableitung der eindimensionalen Korrelationsfunktion P_1 :

$$F_1 \left[\frac{\delta^2}{\delta r^2} P_1(r) \right] = -4 \pi^2 s^2 I_1(s).$$

Wird $P_1(r)$ für kleine r entwickelt, so kann man die zweite Ableitung von P_1 in zwei Terme aufgespalten:

$$\frac{\delta^2}{\delta r^2} P_1(r) = -\frac{2k_1}{d_p} \delta(r) + g_1(r).$$

k_1 ist das eindimensionale Äquivalent der Porodschen Invarianten und d_p ein eindimensionaler mittlerer Längenparameter¹⁹. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt das Verhalten am Ursprung ($r = 0$) und der zweite Term beschreibt das Verhalten für $r \neq 0$. Die Fouriertransformation dieser Gleichung führt zu:

$$-4 \pi^2 s^2 I_1(s) = \frac{2k_1}{d_p} - G_1(s).$$

$G_1(s)$ ist die Interferenzfunktion und kann aus dem Intensitätsverlauf der KWRS bestimmt werden. Sie steht mit der eindimensionalen Grenzflächenverteilungsfunktion $g_1(s)$ über eine Fouriertransformation in Beziehung:

$$G_1(s) = F_1(g_1(r)). \quad (2.35)$$

Nach Bestimmung der Interferenzfunktion aus dem Intensitätsverlauf der Streukurve kann man über eine inverse Fouriertransformation die Grenzflächenverteilungsfunktion berechnen [131]:

$$g_1(r) = \frac{16\pi^3 t}{V} \int_0^\infty \left(\lim_{s \rightarrow \infty} s^4 I - s^4 I \right) \cos 2\pi r s ds. \quad (2.36)$$

¹⁹ $d_p^{-1} = d_c^{-1} + d_a^{-1}$.

Die Grenzflächenverteilungsfunktion erhält man durch eine Fourierkosinustransformation der Differenz zwischen der Asymptote von s^4I und dem aktuellen Wert s^4I . Die von *Ruland* [131] angegebene Methode, aus der Interferenzfunktion eine Verteilung im Ortsraum, die sogenannte Grenzflächenverteilungsfunktion, zu bestimmen, führt direkt zu Informationen über die Parameter der lamellaren Überstruktur. Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Lamellenclustermodells für das zu untersuchende System erhält man so die maximal mögliche Information über die Überstruktur des Systems. Die Grenzflächenverteilungsfunktion gibt die Abstände und Häufigkeiten zwischen den Elektronendichtesprüngen an den Grenzflächen der Streubausteine wieder. *Fiedel & Wenig* [127, 128] entwickelten eine Methode, mit deren Hilfe die Interferenzfunktion mit großer Genauigkeit direkt aus dem gemessenen Intensitätsverlauf der KWRS bestimmt werden kann.