

# Wie kristallisieren Polymere?

Das Wachstum eines Polymerkristalls lässt sich als mehrstufiger Prozess beschreiben.

Gert Strobl

Zwar fällt es leicht, sich einen Kristall aus regelmäßig angeordneten gestreckten Polymerketten vorzustellen, ein solcher existiert aber nicht. Dies liegt daran, dass in einer Polymerschmelze die Ketten nicht gestreckt, sondern verknäuelte und ineinander verschlauft sind. Was aber passiert beim Abkühlen einer Polymerschmelze, wenn sie fest wird?

Festkörper aus Standardpolymeren wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephthalat sind im täglichen Leben überall anzutreffen. Dennoch mag man sich fragen, ob sie sich wie metallische oder keramische Materialien durch einen Kristallisationsprozess verfestigen und ob aus Kettenmolekülen überhaupt ein Kristall entstehen kann. Ein wenig Nachdenken macht aber schnell klar, dass dies grundsätzlich möglich ist. Im Zustand mit der niedrigsten Konformationsenergie sind Polymerketten immer gestreckt, mit einer periodischen Struktur in Ausdehnungsrichtung. Fügt man derartige Ketten, parallel zueinander gestellt, in einer seitlich regelmäßigen Packung zusammen, entsteht eine dreidimensionale periodische Struktur, also ein Polymerkristall. Seine Besonderheit ist die hohe Anisotropie in der Stärke der Bindungskräfte, mit unauflösbaren kovalenten Bindungen in Kettenrichtung und schwachen Van-der-Waals-Kräften in den beiden seitlichen Richtungen.

Tatsächlich findet man einen solchen makroskopischen Kristall aber nicht. Dies liegt an der Struktur der Schmelze: Im flüssigen Zustand sind die Polymerketten nicht mehr gestreckt, sondern auf vielfältige Art verknäuelte, sie durchdringen einander und bilden dabei viele Verschlaufungen aus. Von einem solchen Ausgangszustand her ist der kristalline Zustand einfach nicht zu erreichen, denn es würde eine viel zu lange Zeit erfordern, die Ketten vollständig zu entschlaufen und zu trennen. Kühlt man eine Polymerschmelze in den Kristallisationsbereich ab, so kristallisiert sie deshalb nicht vollständig, sondern geht in einen „semikristallinen“ Zustand über: Dabei sind schichtförmige Kristallite durch Bereiche getrennt, welche flüssig bleiben und die nicht aufgelösten Verschlaufungen enthalten. Die elektronenmikroskopische Aufnahme aus den 1970er-Jahren zeigt eine Kristallschichtdicke im Nanometer-Bereich an (Abb. 1). Die viel längeren Ketten sind durch wiederholte Rückfaltungen in den Kristall eingebettet (Abb. 2).

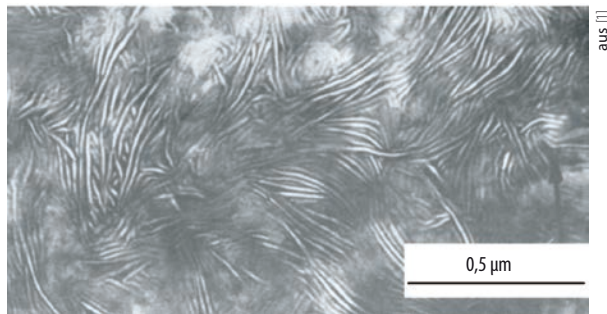


Abb. 1 In dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme eines Polyethylen-Dünnschnitts aus dem Kunststofflaboratorium der BASF erscheinen die flüssigen Bereiche dank eines Kontrastmittels dunkel, während die Kristalle, die senkrecht zur Schnittfläche stehen, als helle Bänder zu erkennen sind.

Die Oberfläche der Schichtkristalle enthält einige scharfe Falten, die auftreten, wenn die Kette unmittelbar wieder in den Kristall zurückkehrt, und auch größere Kettenbögen, welche durch Verschlaufungen an der Kristallisation gehindert werden. Diese besondere Oberflächenstruktur unterbindet ein weiteres Kristallwachstum in Kettenrichtung. Die seitlich weit ausgedehnten Schichtkristalle erscheinen zwar homogen (Abb. 1), besitzen sie aber eine granulare Innenstruktur, wie eine Analyse der Linienbreiten von Bragg-Reflexen in Röntgenaufnahmen ergibt und auch ganz unmittelbar im Rasterkraftmikroskop (AFM) deutlich wird (Abb. 3). Ein semikristalliner polymerer Festkörper besitzt also eine Kompositstruktur: Kristallblöcke mit Abmessungen im Nanometer-Bereich sind zu Schichten zusammengefügt und in eine flüssige Matrix aus verschlaupten Kettensegmenten eingebettet.

## KOMPAKT

- Die Verfestigung einer Schmelze regelmäßig aufgebauter Polymere führt auf Grund der nicht auflösbaren Verschlaufungen in einen semikristallinen Zustand.
- Kristallblöcke mit Größen im nm-Bereich sind dabei zu Schichten zusammengefügt und in eine flüssige Matrix eingebettet, welche die Verschlaufungen enthält.
- Die Abhängigkeit von Kristallgrößen und Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur deutet an, dass die Kristallisation eine mesomorphe Zwischenphase durchläuft.

Prof. Dr. Gert Strobl, Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79104 Freiburg – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Robert-Wichard-Pohl-Preises 2014 auf der DPG-Jahrestagung in Berlin

## Neue Experimente und Gesetze

Kristalle aus einfachen Molekülen sind in ihrer Struktur durch die Gesetze der Gleichgewichtsthermodynamik festgelegt und befinden sich immer im Zustand mit der geringsten freien Enthalpie. Der semikristalline Zustand von Polymeren ist thermodynamisch metastabil und wird auf ganz andere Art und Weise selektiert: Er folgt dem für kinetisch kontrollierte Prozesse gültigen Auswahlkriterium, demzufolge sich diejenige Struktur entwickelt, welche sich unter den gegebenen Bedingungen am schnellsten bilden kann. Die so entstehende Struktur ändert sich mit der Kristallisationstemperatur, die wegen der langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit über einen großen Bereich hinweg variiert werden kann – vom Gleichgewichtsschmelzpunkt bis hinunter zur Temperatur der glasigen Erstarrung. Eine naheliegende Idee, um die am schnellsten wachsenden Kristalle auszuwählen, kam schon in den 1960er-Jahren auf, bald nach der ersten Beobachtung der dünnen Schichtkristalle: Die Schichten sollten so dünn wie möglich sein, da für dünnere Kristalle ganz unabhängig von den Details der Kettenanlagerung an die Wachstumsfläche eine niedrigere Aktivierungsbarriere zu erwarten ist – vor einer Anlagerung müssen Kettensequenzen gestreckt werden, und die zugehörige entropische Barriere ist proportional zur Sequenzlänge. Dabei gibt es aber eine untere Grenze. Bei Kristallen mit einer Dicke  $d_c$  im Nanometer-Bereich ist der Schmelzpunkt  $T_f$  gegenüber dem Gleichgewichtswert des makroskopischen Kristalls  $T_f^\infty$  deutlich erniedrigt, so, wie es die Gibbs-Thomson Gleichung beschreibt ( $\sigma_e$  und  $\Delta h_f$  bezeichnen die Oberflächenspannung und die Schmelzwärme):

$$T_f(d_c) = T_f^\infty - \frac{2\sigma_e T_f^\infty}{\Delta h_f} \frac{1}{d_c}. \quad (1)$$

Bei einer Kristallisationstemperatur  $T_c$  liegt die untere Grenze deshalb bei

$$d_c(T_c) = \frac{2\sigma_e T_f^\infty}{\Delta h_f} \frac{1}{T_f^\infty - T_c}. \quad (2)$$

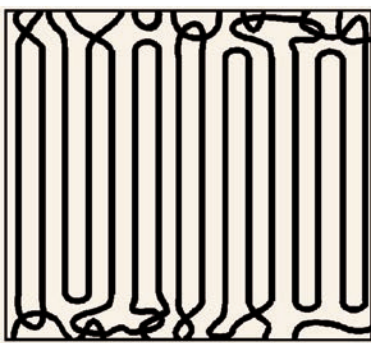


Abb. 2 Die langen Kettenmoleküle sind an den Oberflächen (oben bzw. unten) des schichtförmigen Polymerkristalls in diesen zurückgefaltet.

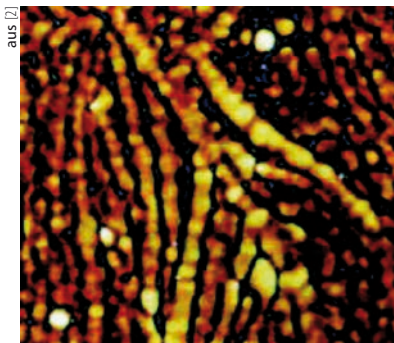


Abb. 3 Diese AFM-Aufnahme (Kantenlänge 1,2  $\mu\text{m}$ ) der Oberfläche einer s-Polypropylenprobe zeigt, dass die Einzelschichten aus Nano-Kristallblöcken zusammengesetzt sind.

Auf dieser Grundvorstellung basiert eine Reihe unterschiedlicher Theorien, von denen eine bald in hohem Maße anerkannt war und dann verbreitet bei der Datenauswertung Anwendung fand. Diese Theorie von Hoffman und Lauritzen sagt aus, dass die Polymer-schichtkristalle mit einer Dicke wachsen, die knapp oberhalb des unteren Grenzwerts liegt, einer kleinen temperaturunabhängigen Zusatzdicke  $\Delta d_c$  entsprechend [3]. Die Theorie liefert eine einfache Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit – sie ist allein durch die temperaturabhängige Schichtdicke  $d_c(T_c) + \Delta d_c$  und die variierende Beweglichkeit der Ketteneinheiten in der Schmelze bestimmt – und wurde hierüber überprüft.

In den 1990er-Jahren untersuchten wir s-Polypropylene, deren chemisch regelmäßige Struktur durch den Einbau andersartiger, nicht kristallisationsfähiger „Cobausteine“ gestört war, mithilfe der zeit- und temperaturabhängigen Röntgen-Kleinwinkelstreuung. Der Anteil der (Octen-)Cobausteine betrug dabei maximal 8 Prozent (20 Prozent Gewichtsanteil), und sie waren statistisch über die Kette verteilt. Eine solche „statistische Copolymerisation“ wird technisch eingesetzt, um den Kristallisationsgrad zu erniedrigen (zu kurze Segmente zwischen benachbarten Coeinheiten lassen sich in den Schichtkristall nicht einbauen) und Schmelzpunkte herabzusetzen (der Effekt gleicht der Erniedrigung des Schmelzpunktes von Eis bei Zufügung von Salz). Bestimmt wurden für eine Serie von Proben mit unterschiedlichem Cobausteingehalt jeweils die Abhängigkeit der Schichtkristalldicke von der Kristallisationstemperatur und die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kristalldicke (Abb. 4):

Die beobachteten linearen Abhängigkeiten zwischen Schmelztemperaturen  $T_f$  und inversen Schichtdicken  $d_c^{-1}$  (gefüllte Symbole) entsprechen der Gibbs-Thomson-Beziehung Gl. (1). Für jede Probe lässt sich eine solche Linie finden, immer mit der gleichen Steigung. Der Einbau von Coeinheiten erniedrigt, wie erwartet, den Gleichgewichtsschmelzpunkt  $T_f^\infty$ , mit immer tieferen Werten bei einem wachsenden Gehalt an Coeinheiten. Völlig überraschend war die Abhängigkeit der Kristalldicke von der gewählten Kristallisationstemperatur  $T_c$  (offene Symbole). Die Aussage, dass die Polymerkristalle mit einer temperaturunabhängigen thermodynamischen Antriebskraft  $\Delta d_c$  nahe an ihrem jeweiligen Schmelzpunkt wachsen, war offensichtlich falsch. Man beobachtet neben geringen auch starke Abweichungen von der Gibbs-Thomson-„Schmelzlinie“ und noch wichtiger, stellt fest, dass der Einbau von Cobausteinen die ausgewählte Kristalldicke nicht beeinflusst. Alle Werte liegen auf einer gemeinsamen „Kristallisationslinie“, welche die Kristalldicke als eine alleinige Funktion der Kristallisationstemperatur beschreibt, unabhängig vom Gehalt an Cobausteinen. Normalerweise sind Kristallisieren und Schmelzen gleichartige, dabei aber gegenläufige Vorgänge. Am Schmelzpunkt stimmen die Raten von Molekül-Ablösungen und -Anlagerungen überein; überwiegt der Ablösungsprozess, so schmilzt der

Kristall, bei größerer Anlagerungsrate wächst er. Bei Polymeren ist eine solche Reversibilität offensichtlich nicht gegeben. Schmelzen geschieht sicherlich durch einen direkten Übergang von Kettensequenzen von der seitlichen Oberfläche des Schichtkristalls in die flüssige Phase, doch das Kristallwachstum verläuft völlig anders. Welcher Weg wird also beschritten, ist kinetisch bevorzugt?

Zur Klärung der Frage wurden zahlreiche Experimente an einer Vielzahl von Polymeren durchgeführt. Hier sei noch die in einem Polarisationsmikroskop mit temperierbarem Probenhalter durchgeführte Messung der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit  $u$  von Polyethylen-Kristallen präsentiert (Abb. 5) [5]. Wie der für  $u$  gewählte logarithmische Maßstab schon zeigt, ändert sich die Wachstumsgeschwindigkeit sehr schnell. Sie lässt sich durch die Funktion

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{T_G}{T_{zg}-T}\right). \quad (3)$$

beschreiben, die neben der Aktivierungstemperatur  $T_G$  als wesentlichen Parameter eine („zero growth“) Grenztemperatur  $T_{zg}$  enthält, bei welcher das Wachstum endet. Interessant, und wieder unerwartet, war der hierfür erhaltene Wert von 132 °C. Dieser liegt 10 °C unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichtsschmelzpunkts von Polyethylen ( $T_f^\infty = 142$  °C). Wieso endet das Wachstum schon so bald, obwohl eine thermodynamisch antreibende Kraft sicherlich weiterhin existiert?

Die Ergebnisse aller Messungen zeigten eine klare Systematik und ließen sich durch einen Satz von Gleichungen erfassen [6]. Für den Schmelzpunkt der Kristalle gilt Gleichung (1), für die Wachstumsgeschwindigkeit immer Gleichung (2) und für die Auswahl der Kristalldicke immer eine Gleichung der Form

$$d_c^{-1} = C_c (T_c^\infty - T). \quad (4)$$

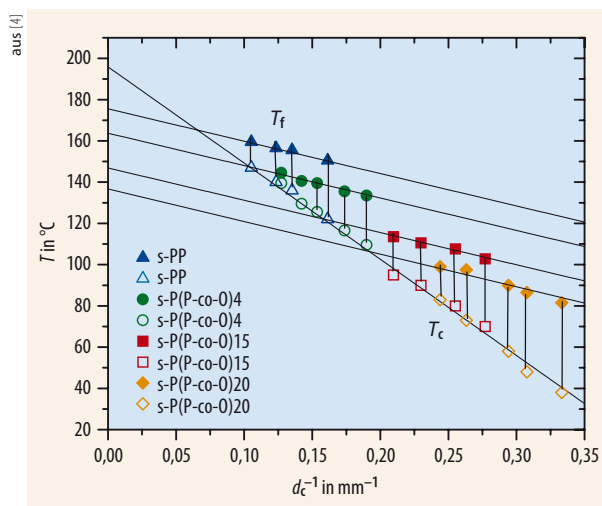


Abb. 4 Für s-Polypropylen und s-Poly(propylen-co-octen) hängen die Schmelzpunkte  $T_f$  für jeden Cobaustein-Gehalt linear von der (inversen) Kristalldicke  $d_c^{-1}$  ab, mit unterschiedlichen Linien, aber gleicher Steigung (gefüllte Symbole). Die gemessenen Kristalldicken als Funktion der Kristallisations-temperatur  $T_c$  liegen für alle Proben auf der gleichen Linie (offene Symbole).

Die Gleichungen enthalten als zentrale Parameter drei verschiedene Kontrolltemperaturen,  $T_f^\infty$ ,  $T_{zg}$  und  $T_c^\infty$ . Für diese gilt bei allen untersuchten Polymersystemen die Reihenfolge

$$T_c^\infty > T_f^\infty > T_{zg}. \quad (5)$$

Wie lassen sich diese Ergebnisse erklären?

## Modell mit mesomorpher Zwischenphase

Für die Existenz von drei verschiedenen Kontrolltemperaturen bietet sich eine natürliche Erklärung an: Der Kristallisationsprozess verläuft über eine Zwischenphase „mesomorphen“ Charakters, also einer Phase, deren Ordnungsgrad zwischen Flüssigkeit und Kristall liegt – Beispiele hierfür sind smektische Flüssigkristalle oder stark defektbehaftete, mit einer hohen inneren Mobilität versehene Kristalle. Die drei Kontrolltemperaturen lassen sich dann den drei thermodynamischen Übergangstemperaturen zuordnen – die niedrigste Temperatur  $T_{zg}$  dem Schmelzpunkt der Mesophase und die Endtemperatur  $T_c^\infty$  der Kristallisationslinie im makroskopischen Limit der Übergangstemperatur zwischen Kristall und Mesophase. Ausgehend von diesem Grundgedanken haben wir vor einigen Jahren ein Modell zum Mechanismus des Kristallwachstums bei Polymeren vorgeschlagen, das alle Beobachtungen erklären kann (Abb. 6).

Das Wachstum geschieht hier durch eine wiederholte Anlagerung von Nanokristallen an die Wachstumsfront. Der erste Schritt ist dabei ein Nukleierungsprozess, hinein in die Mesophase, gefördert durch einen Kontakt mit der Kristalloberfläche. Dabei übertragen die epitaktischen Kräfte die Orientierung des Kristalls auf den neuen Nukleus. Der Gedanke einer Mesophase bei der Kristallnukleierung ist nicht neu. Ostwald hatte

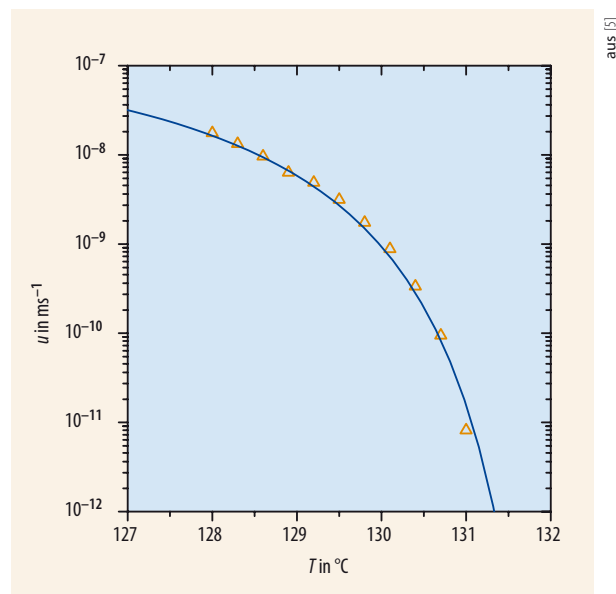
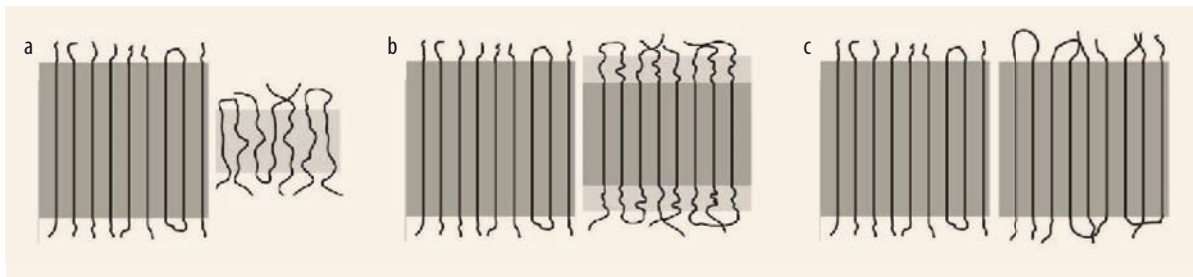


Abb. 5 Die Wachstumsgeschwindigkeit  $u$  von Polyethylenkristallen ändert sich sehr schnell als Funktion der Temperatur und lässt sich mit einer Exponentialfunktion beschreiben (Linie).



**Abb. 6** Das Wachstum eines Polymerkristalls lässt sich als wiederholter Nukleierungsprozess unter Nutzung einer transienten Mesophase beschreiben [4, 6]: Ein wachsender mesomorpher Block nukleiert im Kontakt mit der Kristalloberfläche (a) und geht beim Erreichen einer kritischen Größe in den kristallinen Zustand über (b), bevor er sich durch eine bessere Oberflächenstruktur stabilisiert (c).

schon vor über hundert Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass bei Objekten mit Größen im Nanometer-Bereich eine mesomorphe Phase aufgrund ihrer geringeren Oberflächenspannung gegenüber dem Kristall bevorzugt sein kann und ein Durchgang durch eine solche Zwischenphase die Nukleierungsbarriere erniedrigt [7]. Aufgrund der Beweglichkeit der Ketensequenzen im mesomorphen Block kann dieser sich auch in Kettenrichtung spontan vergrößern. Dies schreitet solange fort, bis eine kritische Größe erreicht wird, bei welcher ein Übergang in den dann stabileren kristallinen Zustand stattfindet. Danach nimmt die Dicke nicht mehr zu; als letzter Schritt verbleibt nur noch eine Optimierung der Kettenanordnung in den Faltenoberflächen.

Es ist klar, dass dieses Modell die Hauptbeobachtungen erklären kann. Voraussetzung für einen derartigen Prozess ist die Existenz der mesomorphen Phase, und diese endet an ihrem Schmelzpunkt –  $T_{zg}$  ist identisch mit diesem Schmelzpunkt. Das Modell setzt die „Kristallisationslinie“, welche die Dicke der Kristalle festlegt, mit der mesomorph-kristallinen Phasengrenze im Phasendiagramm von Temperatur ( $T_c$ ) und Kristallgröße ( $1/d_c$ ) gleich. Warum beeinflussen die Coeinheiten nicht die Kristalldicke? Die naheliegende Antwort lautet: Die Coeinheiten werden schon bei der Bildung des mesomorphen Blocks abgestoßen. Auf der Grundlage des Modells lassen sich alle Daten auswerten. Als Ergebnis wurden für alle untersuchten Polymeren neben den drei thermodynamischen Übergangstemperaturen Werte für die Übergangswärmen, Grenzflächenenergien und Aktivierungsbarrieren erhalten [8].

Beim Blick auf die Bedeutung und Verbreitung fester polymerer Materialien ist klar, dass dem Verständnis des Kristallisationsprozesses in der Polymerphysik eine herausgehobene Bedeutung zukommt. Der Artikel schildert einige Grundbeobachtungen, welche den großen Unterschied zum Kristallisationsverhalten von Metallen, Anorganika oder einfachen Molekülen deutlich machen. Derzeit vollzieht sich auf der Grundlage neuer Befunde eine Änderung im Verständnis. Der Artikel nennt beispielhaft einige typische experimentelle Ergebnisse aus den Jahren 1998 bis 2008 und skizziert unser darauf gründendes Wachstumsmodell.

## Danksagung

Meine Mitarbeiter – Diplomanden, Doktoranden, Postdocs und Technikerinnen – haben exzellente Arbeit geleistet. Ich möchte ihnen allen für ihren Einfallsreichtum und ihr Engagement Hochachtung und Dank bekunden: Mahmud Al-Hussein, Simon Armbruster, Tai-Yon Cho, Jens Fritsch, Qiang Fu, Michael Grasruck, Andreas Häfele, Georg Hauser, Barbara Heck, Christoph Hertlein, Rainer Hiss, Thomas Hippler, Sven Hoheika, Ke Hong, Wenbing Hu, Torsten Hugel, Masanori Iijima, Shichun Jiang, Takahiko Kawai, Simon Keller, Peter Kohn, Yongfeng Men, Ankur Rastogi, Eduard Sadiku, Jürgen Schmidtke, Sylvia Siegenführ, Werner Stille und Thomas Thurn-Albrecht. Die Arbeiten wurden über die ganze Zeit hinweg von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Literatur

- [1] B. Kanig, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **57**, 176 (1975)
- [2] T. Hugel, G. Strobl und R. Thomann, *Acta Polym.* **50**, 214 (1999)
- [3] J. Hoffman, G. Davis und J. Lauritzen, *Treatise on Solid State Chemistry* Vol. 3, 497, Plenum, New York (1976)
- [4] G. Strobl, *Eur. Phys. J. E* **3**, 165 (2000)
- [5] T. Cho, W. Stille und G. Strobl, *Macromolecules* **40**, 2590 (2007)
- [6] G. Strobl, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1287 (2009)
- [7] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **22**, 286 (1897)
- [8] G. Strobl und T. Cho, *Eur. Phys. J. E* **23**, 55 (2007)

## DER AUTOR

**Gert Strobl** war nach seinem Physikstudium an der Technischen Hochschule Stuttgart und seiner Promotion und Habilitation an der Universität Mainz zuerst Professor für Physikalische Chemie in Mainz. 1985 übernahm er den neu eingerichteten Lehrstuhl für Polymerphysik an der Universität Freiburg. Er war Sprecher des Fachverbands Polymerphysik der DPG, Sprecher von zwei polymerorientierten Sonderforschungsbereichen in Freiburg und Fachgutachter der DFG. In jungen Jahren wurde Gert Strobl mit dem Physikpreis der DPG und dem Chemiedozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie ausgezeichnet, in diesem Jahr erhielt er auch den „International Award“ der „Society of Polymer Science Japan“.

