

ANOMALIEN BEI DER GLASUMWANDLUNG AMORPHER SUBSTANZEN*

G. HENTZE

Ingenieur-Abteilung für Angewandte Physik der Bayer AG, Leverkusen (B.R.D.)

(Eingegangen am 5. November 1975)

ABSTRACT

Amorphous polymers annealed below the glass transition, and also amorphous selenium as a model substance show in the DTA test a glass transition which moves upwards, depending on the heating rate. This is overlapped by a transition similar to melting heat. Wunderlich et al. explain this effect as enthalpy relaxation (overheating phenomenon). On closer examination, amorphous yet crystallizable polymers show additional phenomena which can be explained with an amorphous/amorphous two-phase structure. This finding has technological inferences as well as scientific importance. Material annealed below the glass transition and in which the transition heat overlaps the glass transition shows, among other things, marked embrittlement. An influence of the „amorphous order” on fast chemical reactions is highly probable.

Bei der Untersuchung der Glasumwandlung mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA)¹ beobachtet man ausser der konventionellen Glasstufe teilweise eine überlagerte sog. Glasspitze, die formal wie eine Umwandlung 1. Ordnung aussieht^{2,3} (Abb. 1). Diese Glasspitze ist umso grösser, je langsamer die Schmelze abgekühlt bzw. in den Glaszustand überführt worden ist. Bei scharf aus der Schmelze abgeschreckten Proben verschwindet sie, um jedoch nach einer geeigneten Temperung unterhalb der Glasstemperatur erneut wieder beobachtbar zu sein. Je nach Material beeinflusst die Temperungszeit die Grösse der Glasspitze bis zu einem maximalen Wert.

Wunderlich³ und andere haben die Glasspitze auf eine Enthalpielaxation, d.h. auf eine Überhitzung des Glases infolge zu schnellen Aufheizens während der Messung zurückgeführt. Trifft diese Deutung zu, so muss die Scheinbare Umwandlungswärme eine Funktion der Aufheizrate sein und bei sehr langsamer Aufheizung verschwinden. Gleichzeitig muss sich bei steigender Aufheizrate eine Verschiebung der Glasumwandlung zu höheren Temperaturen hin bemerkbar machen, die zur jeweiligen scheinbaren Umwandlungswärme proportional ist. An Hand der Abb. 2 kann man sich dies leicht klar machen.

*Vorgetragen am 1. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 23.–24. Juni 1975 an der Gesamthochschule Kassel.

Bei der Diskussion der entsprechenden Messergebnisse ist folgendes zu beachten. Im DTA-Diagramm ist die Fläche unter einer Umwandlungsspitze ausser zum jeweiligen Wärmeeffekt gleichzeitig auch zur Aufheizrate proportional. Bei konstantem Wärmeeffekt muss diese Fläche deshalb proportional zur Aufheizrate anwachsen, wie es in Abb. 3 am Beispiel der Schmelzwärme von teilkristallinem Polyäthylenterephthalat dargestellt ist. Nimmt dagegen eine scheinbare Umwandlungswärme mit steigender Aufheizrate zu, so muss die Fläche unter der entsprechenden Umwandlungsspitze im DTA-Diagramm stärker als proportional zur Aufheizgeschwindigkeit anwachsen.

Im Falle des von Wunderlich diskutierten Polystyrols zeigt die Glasumwandlung bei Aufheizraten zwischen ca. 2 und 30°C pro Minute die erwarteten Merkmale einer Enthalpielaxation. Beim Polycarbonat A und beim Polyäthylenterephthalat treten dagegen Abweichungen auf, die auf zusätzliche Effekte hinweisen.

Betrachtet wird scharf aus der Schmelze abgeschrecktes amorphes Polycarbonat A, das anschliessend 685 Stunden bei 135°C, also unterhalb der konventionellen Glastemperatur getempert worden ist. Bei Aufheizraten zwischen ca. 2 und 30°C min⁻¹ zeigt dieses Material eine der Glasumwandlung überlagerte Umwandlungswärme in der Grössenordnung von 1 cal g⁻¹ bis 2 cal g⁻¹ (Abb. 4). Erniedrigt man die Aufheizrate auf einige 0,03°C min⁻¹, so sinkt diese Umwandlungswärme zwar

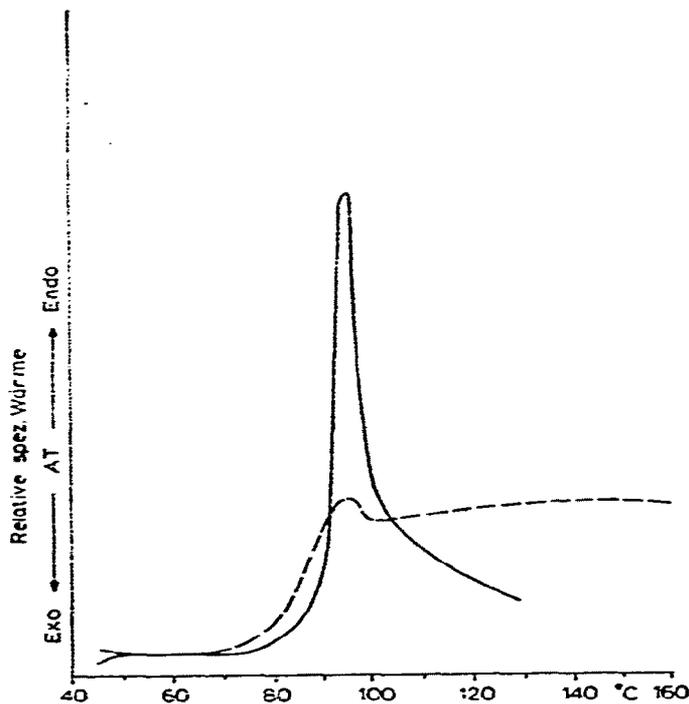


Abb. 1. DTA-Diagramm ähnlich der C_p -Kurve von Polystyrol. Ausgezogene Kurve: Glasspitze nach einer Temperung unterhalb der Glastemperatur. Gestrichelte Kurve: Glasumwandlung des von 130 auf 0°C abgeschreckten Materials.

auf ca. 1 cal g^{-1} ab, verschwindet aber anders als beim Polystyrol (Abb. 5) keinesfalls völlig (Abb. 6). Noch geringere Aufheizraten sind aus experimentellen Gründen zur Zeit nicht anwendbar.

Bei einer Aufheizrate von $0,03^\circ\text{C min}^{-1}$ wird das Gebiet der Glasumwandlung (ca. 6°C) in zwei bis drei Stunden durchfahren, so dass die Annahme einer Überhitzung problematisch ist. Zumindest sollte man erwarten, dass eine derartige Überhitzung bei einer 1000-fach grösseren Aufheizrate (ca. $30^\circ\text{C min}^{-1}$) stark anwachsen müsste, was jedoch nicht der Fall ist. Die scheinbare oder tatsächliche Umwandlungswärme wächst nur auf den doppelten Betrag an. Das Konzept der Enthalpielaxation bzw. Überhitzung lässt sich jedoch in der Weise aufrecht erhalten, dass man in den betrachteten Proben eine „amorph-amorphe 2-Phasenstruktur“ annimmt, wobei die beiden amorphen Phasen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten in die Schmelze übergehen müssten. Eine der beiden amorphen Phasen würde dann bei den angewendeten Aufheizraten stets, die andere der beiden amorphen Phasen dagegen praktisch nicht bzw. nur geringfügig überhitzt.

Scharf aus der Schmelze abgeschrecktes und anschliessend ca. 1700 Stunden bei 135°C getempertes Polycarbonat zeigt im DTA-Diagramm eine gegenüber der Glas-temperatur um ca. 10°C zu höheren Temperaturen hin verschobene Glasspitze

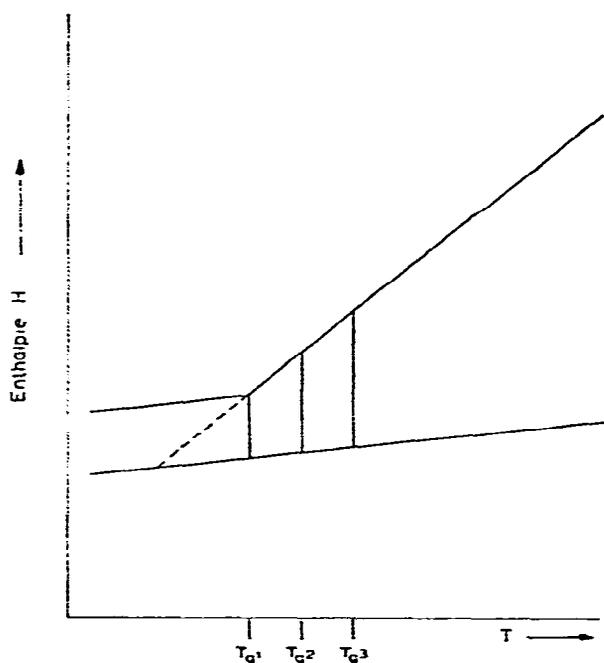


Abb. 2. Theoretisch mögliches Enthalpiediagramm einer langsam abgekühlten polymeren Substanz. Die erstarrte Schmelze befindet sich in einem tieferen Energiezustand. Bei drei verschiedenen Aufheizraten wird die erstarrte Schmelze verschieden stark überhitzt. Durch sprunghafte Änderung entsteht eine schmelzwärmenähnliche (s. Abb. 1) Umwandlungswärme, die sich proportional zur Aufheizrate vergrössert (s. Abb. 5).

(Abb. 7). Dieser Befund legt die Annahme einer „amorph–amorphen 2-Phasenstruktur“ nicht nur nahe, sondern zwingt geradezu zu dieser Annahme.

Bei amorphen Polyäthylenterephthalat findet man bis auf die unterschiedliche Lage der Glas temperatur qualitativ die gleichen Effekte. Es hat danach den Anschein als ob nicht das Polycarbonat sondern vielmehr das Polystyrol eine Ausnahme darstellt, dass also die „amorph–amorphe 2-Phasenstruktur“ ein allgemeines Kennzeichen der „amorphen“ Polymeren ist. Zur Unterstützung dieser Annahme kann auf analoge Beobachtungen anderer Autoren hingewiesen werden.

Yeh und Geil⁴ sowie Frank et al.⁵ haben bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von amorphem Polyäthylenterephthalat bzw. Polycarbonat körnige Strukturen beobachtet, die sich teilweise erst bei einer geeigneten Temperatur unterhalb der Glas temperatur ausbilden bzw. infolge der Temperung zu sphärolith-ähnlichen Aggregaten ordnen. Nach Yeh und Geil⁴ sind die einzelnen Körner des in

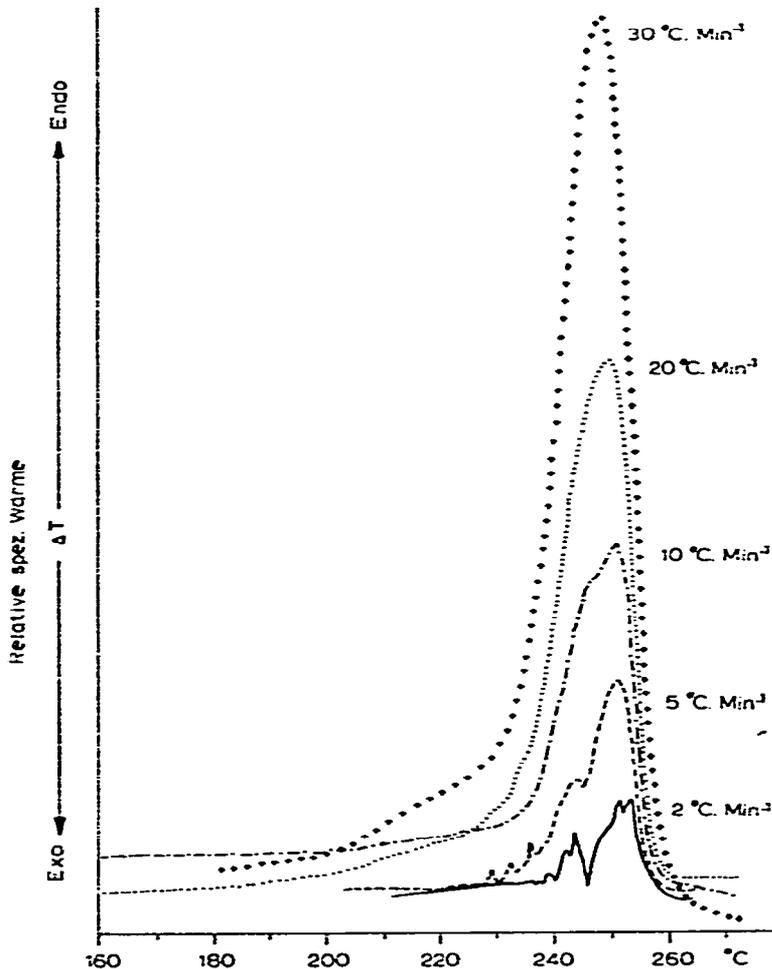


Abb. 3. Schmelzwärme von PET gemessen mit verschiedenen Aufheizraten. Die Schmelzwärme ist konstant, die Flächen unter der Messkurve wachsen proportional zur Aufheizrate.

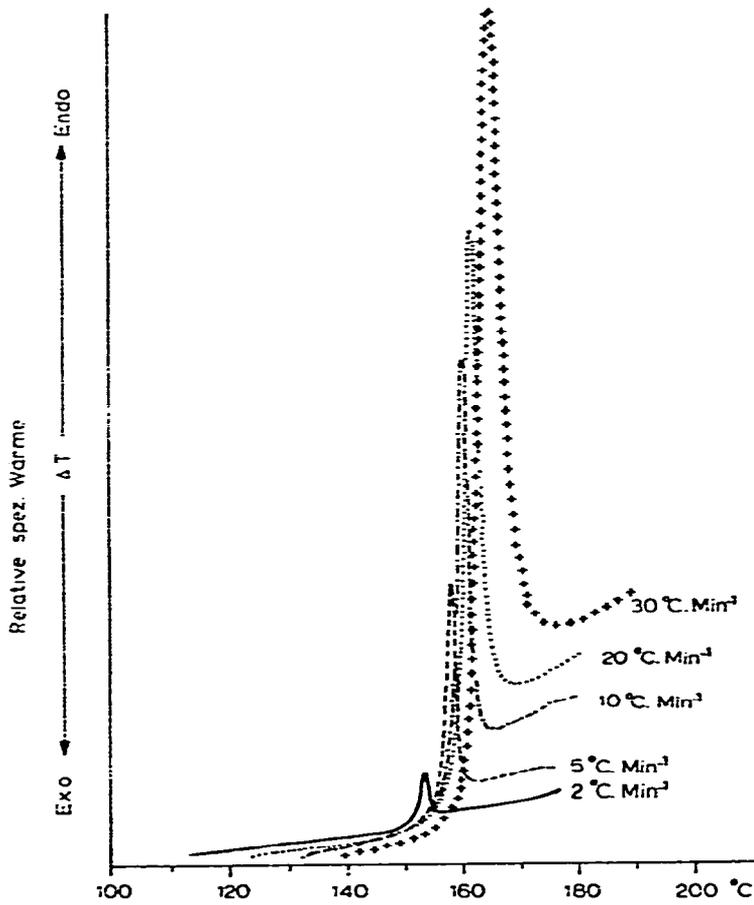


Abb. 4. Getempertes Polycarbonat mit steigenden Heizraten untersucht.

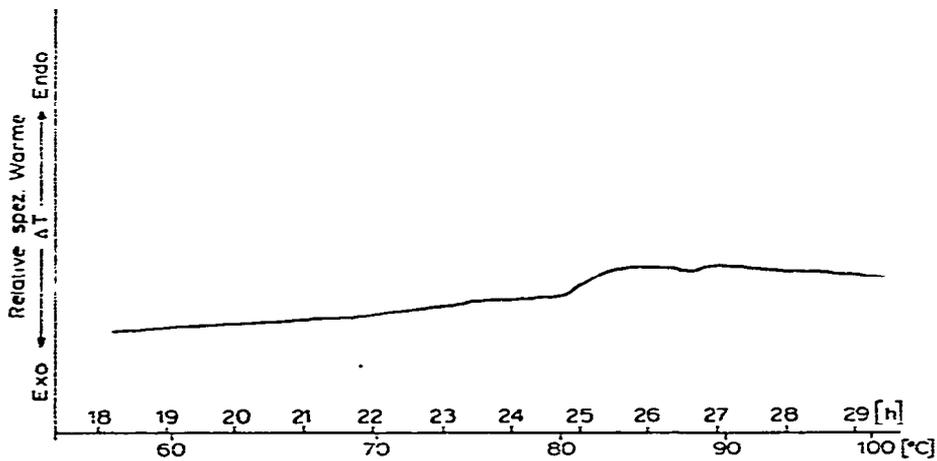


Abb. 5. Glasstufe von Polystyrol mit sehr geringer Aufheizrate gemessen. Trotz Temperung ist nur die Glasumwandlung, aber nicht die „Glasspitze“ nachweisbar. Die Aufheizrate beträgt $0,03\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

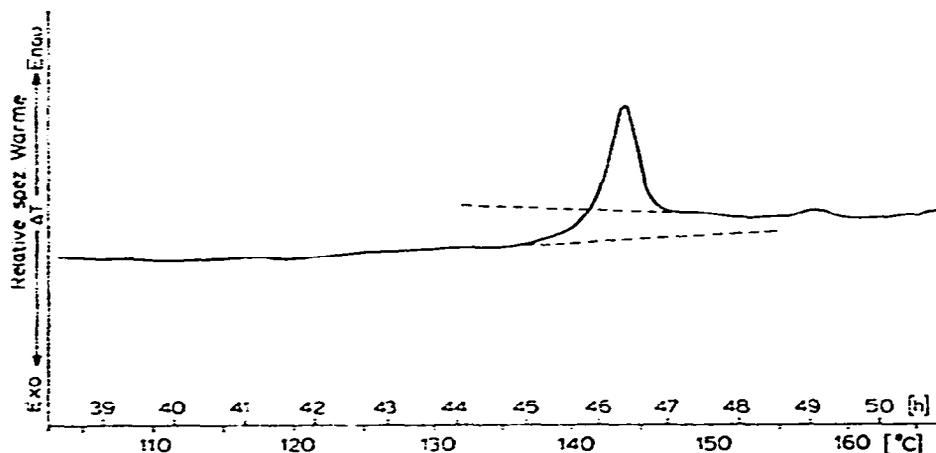


Abb. 6. Umwandlungswärme von getempertem Polycarbonat mit der gleichen Aufheizrate wie bei Polystyrol und PET gemessen.

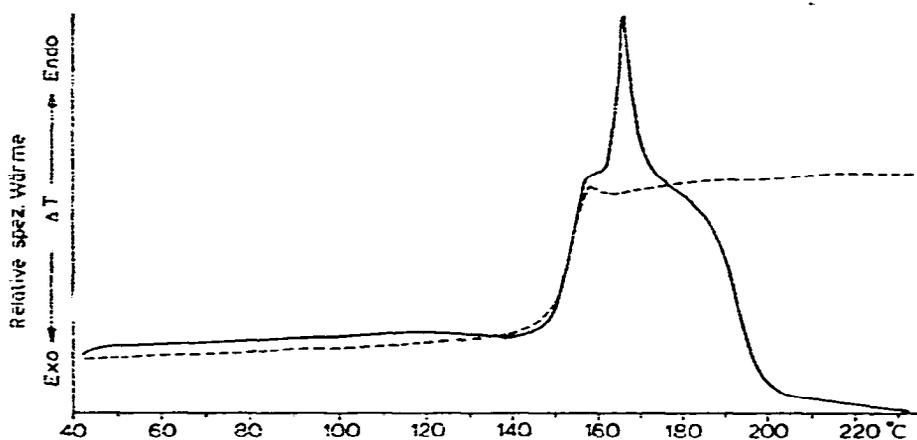


Abb. 7. Langzeitgetempertes Polycarbonat. Die Umwandlungswärme ist nach höheren Temperaturen verschoben und deutlich von der Glasstufe getrennt. Die Aufheizrate beträgt $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

allen Fällen röntgen-amorphen Materials einachsige parakristallin, wie durch Elektronen-Feinbereichsbeugung nachgewiesen werden kann. Es ist zu vermuten, dass sich der erläuterte kalorische Befund mit diesen elektronenmikroskopischen Beobachtungen zu einem einheitlichen Strukturbild zusammenfassen lässt. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang auch die Befunde von Gaymayer und von Hendus an ataktischem Polyvinylchlorid, die trotz der Ataktizität des Materials eindeutige Hinweise auf eine Lamellenstruktur finden, wie sie beispielsweise einem gut kristallinen Polyäthylen entspricht (zitiert bei Bonart⁶).

Die Existenz einer 2-Phasenstruktur in amorphen Polymeren ermöglicht die Annahme zweier verschiedener Relaxationszeiten für die Glasumwandlung. Man kann jedoch noch einen Schritt weiter gehen, indem man in folgender Weise eine der Glas-

umwandlung überlagerte Umwandlung 1. Ordnung mit in den Bereich der Diskussionsmöglichkeiten einschliesst.

In den Kristallbereichen der kurzkettigen Parafine (C_{18} bis C_{34})⁷ wie auch bei den gradzahligen gg-Polyamiden⁸ und anderen Polymeren treten unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes Rotationsumwandlungen auf, denen zufolge die zunächst mehr oder weniger ideale Kristallstruktur einachsige parakristallin wird. Der endgültige Schmelzvorgang bezieht sich in diesen Fällen also nicht auf ideale Kristallite, sondern auf einachsige Parakristallbereiche. Trotzdem ist der Schmelzvorgang durch eine Umwandlung 1. Ordnung gekennzeichnet. Dies berechtigt dazu, auch bei röntgenamorphen Polymeren zumindest prinzipiell eine Umwandlung 1. Ordnung der vorstehend diskutierten parakristallinen Körner für möglich zu halten. Die diskutierte Glasspitze wäre dann nicht die Folge einer Enthalpielaxation, sondern ein echtes Gleichgewichtsschmelzen der genannten Parakristallite.

Bei der konventionellen Kristallisation aus der Schmelze ist mit einer erheblichen Umorganisation des mittleren Kettenverlaufes zu rechnen. Demgegenüber kann die zur Diskussion gestellte Parakristallisation im Glaszustand, d.h. beim Tempern unterhalb der Glasatemperatur (T_g) nur auf Umlagerungen kleiner Ketten-teile bei im übrigen unverändertem mittleren Kettenverlauf beruhen. Die Morphologie oder Kolloidstruktur dieser Parakristallisation ist deshalb durch die Struktur der Schmelze unmittelbar oberhalb T_g bestimmt, d.h. durch die dort realisierte räumliche Anordnung der Kettenenden. Verdrillungen und vorgebildeten Rückfaltungen. Infolgedessen muss ein eventueller Schmelzpunkt des parakristallisierten Glases mehr oder weniger exakt mit der Glasatemperatur koinzidieren, da die zugrundeliegende Kolloidstruktur die der Schmelze unmittelbar oberhalb T_g ist. Es soll jedoch ausdrücklich betont werden, dass es sich hierbei erst um eine Arbeitshypothese handelt, die in weiteren Detailuntersuchungen im Einzelnen noch erhärtet werden muss.

Die technische Bedeutung der skizzierten Strukturänderungen in röntgen- und dichteamorphen Polymeren ist unverkennbar. Beispielsweise sinkt die Kerbschlag-zähigkeit von Polycarbonat infolge der genannten Parakristallisation auf etwa die Hälfte ihres Ausgangswertes ab. Stuart und Mitarbeiter⁵ haben über analoge Änderungen des komplexen Schubmoduls in Abhängigkeit von einer Temperung unterhalb T_g berichtet.

LITERATUR

- 1 G. Hentze, *Versprödungserscheinungen an Polycarbonat*, 6.5.66.
- 2 Wolkenstein, *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, 1 (1957) 2138.
- 3 B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.*, 35 (1900) 95.
- 4 G. S. Y. Yeh und P. H. Geil, *J. Macromol. Sci. B*, (1967) 235.
- 5 W. Frank, H. Goddar und H. A. Stuart, *Polym. Lett.*, 5 (1967) 711.
- 6 R. Bonart, *Kolloid Z.*, 213 (1966) 1.
- 7 H. A. Stuart, *Physik der Hochpolymeren*, Springer-Verlag 1955, Paragraph 40.
- 8 W. P. Schlichter, *J. Polym. Sci.*, 35 (1958) 77.