

Alterungsmechanismen des biosynthetischen Polymers Poly-(R)-3-Hydroxybutyrat (PHB)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Antje Bergmann
aus Landshut

Regensburg, 2005

Promotionsgesuch eingereicht am: 17.11.2005
Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2006

Diese Arbeit wurde angeleitet von PD Dr. Anthony J. Owen

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. V. Braun
erster Gutachter:	PD Dr. A. J. Owen
zweiter Gutachter:	Prof. Dr. W. Wegscheider
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. J. Zweck

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
1.1	Hintergründe und Problemstellung	4
1.2	Ziele	6
2	Charakterisierung von PHB	7
2.1	Molekularer Aufbau	7
2.2	Konformationen im Kristall	8
2.3	Morphologie	10
2.3.1	Sphärolithe	10
2.3.2	Kristallisation und Kristallwachstum	12
3	Probenherstellung	14
4	Experimentelle Methoden und Theorie	15
4.1	Polarisationsmikroskopie	15
4.1.1	Mikroskopie	15
4.1.2	Messung der Lichtintensität	16
4.2	Röntgenstreuung	18
4.2.1	Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS)	19
4.2.2	Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS)	21
4.3	DSC (Differential scanning calorimetry)	27
4.4	Mechanische Messungen	30
4.5	Weitere Methoden	32
4.5.1	GPC (Gel-Permeationschromatographie)	32
4.5.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	33

5	Das Phänomen Alterung	34
5.1	Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften	34
5.2	Entwicklung der Kristalle	37
5.2.1	Kristallinitätsgrad	37
5.2.2	Größen von kristallinen und amorphen Schichten	40
5.2.3	Alternativer Ansatz: Helixtransformation	48
5.3	Sphärolithmorphologie	50
6	Beeinflussung der Struktur durch Tempern	52
6.1	Verjüngung	52
6.1.1	Strukturelle Veränderungen	53
6.1.2	Mechanische Eigenschaften	57
6.2	Auswirkungen des Temperns bei verschiedenen Temperaturen	60
6.2.1	Zusammenhang Struktur – Temperatur	61
6.2.2	Mechanisches Verhalten	69
6.3	Tempern als Lösung?	71
7	Realisierung einer Strukturmodifikation	73
7.1	Einsatz von Additiven	73
7.1.1	Röntgenstruktur	75
7.1.2	Optische Untersuchungen	76
7.1.3	DSC Untersuchungen	79
7.1.4	Mechanisches Verhalten	82
7.1.5	Ethylenglykol als Weichmacher	83
7.2	Strahlenvernetzung	85
7.2.1	Verfahren	88
7.2.2	Röntgenanalyse	89
7.2.3	Thermisches Verhalten	91
7.2.4	Molekulargewicht	94
7.2.5	Mechanische Eigenschaften	98
7.2.6	Eine neue Morphologie	101

8	Industrielles Verfahren zur Verarbeitung von PHB – Schmelzbestrahlung	102
9	Zusammenfassung der Ergebnisse	104
	Literaturverzeichnis	106

1 Einleitung

1.1 Hintergründe und Problemstellung

Im Jahre 1925 - zu einer Zeit, zu der auch Hermann Staudingers Ideen von den Makromolekülen noch belächelt wurden - beschrieb der französische Mikrobiologe Lemoigne [1] am Pasteur Institut in Paris erstmals ein neuartiges Polymer: Poly-3-Hydroxybutyrat (PHB)[2],[25]. PHB kann mikrobiell, d.h. mit Hilfe von Bakterien hergestellt werden. Dadurch erhält man ein lineares stereoreguläres Polymer mit hoher Molarmasse. Dieses PHB wurde für diese Arbeit verwendet. Es gehört zur Gruppe der Polyhydroxyalkanoate, das sind optisch aktive mikrobielle Polyester [3]. PHB wird durch einen Fermentationsprozess von Bakterien (z.B. *Alcaligenes eutrophus*) synthetisiert. Das PHB wird danach aus den Bakterien extrahiert und besitzt dann eine Reinheit von über 98% [4]. In Abb.1 erkennt man PHB-Kügelchen in der Größenordnung von Mikrometern innerhalb solcher Bakterien.

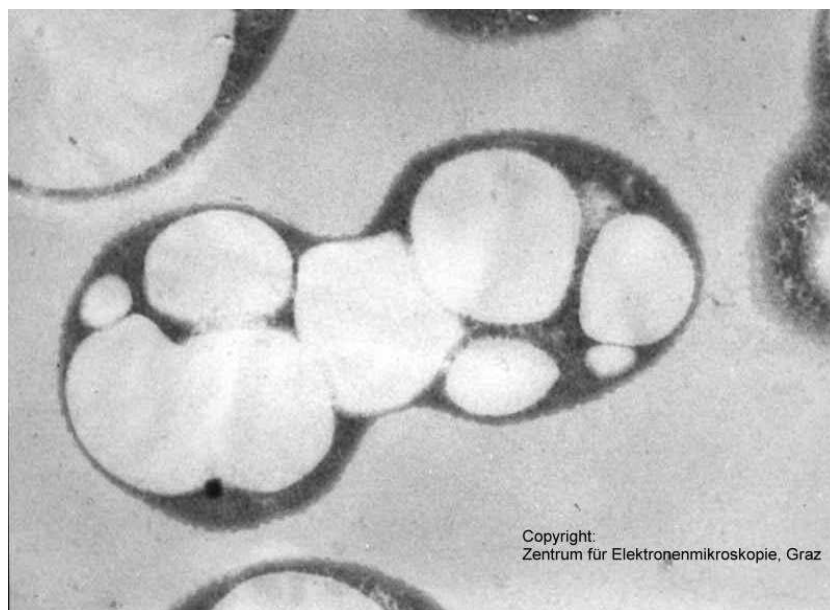


ABBILDUNG 1: *PHB als weiße Flecken in Alcaligenes latus sichtbar [4]*

Nach der Entwicklung eines kontrollierten Fermentationsprozesses durch P.H. Holmes [5] in den 80er Jahren wurde PHB erstmals kommerziell unter dem Handelsnamen BIOPOL hergestellt. BIOPOL war keinesfalls reines PHB, denn dessen mechanische Eigenschaften sind nicht besonders gut. Es handelte sich um ein Copolymer (PHB/HV - Polyhydroxybutyrat-hydroxyvalerat), dem Additive wie z.B. Nukleierungsmittel zugesetzt wurden. Charakteristisch für mikrobielle Polyester - und damit ihre große Stärke - ist die Tatsache, dass sie thermoplastisch sind und gleichzeitig biologisch abbaubar. Unter geeigneten Bedingungen bzw. in geeigneter Umgebung

kann PHB von Mikroorganismen (Pilzen oder Bakterien) vollständig enzymatisch zersetzt werden [6],[7], dabei entstehen keine toxischen Zwischen- oder Nebenprodukte. PHB-Artikel können zusammen mit Bioabfall entsorgt werden. Aus PHB hergestellte Produkte wie Verpackungen, Spritzgussteile, etc. [8] sind sowohl umweltfreundlich was Herstellung, Verarbeitung und Entsorgung betrifft, als auch gesundheitlich unbedenklich für den Menschen. Als weiteres Anwendungsgebiet kann daher auch die Nahrungsmittelindustrie gesehen werden. 1992 wurde die Herstellung von Mikrokugeln aus dem Copolymer PHB/HV patentiert, die beispielsweise Aromastoffe aus ihrem Inneren in Joghurt abgeben und gleichzeitig als Fettersatz den Fettgehalt des Lebensmittels reduzieren sollen [9]. In ähnlicher Weise funktionieren medizinische drug-delivery-Systeme: Wirkstoffe werden innerhalb solcher Mikrokugeln in den Körper transportiert und durch Diffusionsprozesse langsam und kontinuierlich abgegeben. In der Medizin ist PHB auf Grund seiner Bioverträglichkeit und Bioresorbierbarkeit auch als Knochenersatzmaterial (meist als Composite-System mit geeigneten Füllstoffen, wie dem Knochenmineral Hydroxylapatit), Naht- oder Schraubenmaterial [10],[11],[12] einsetzbar. Ganz abgesehen von den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten stellt ein biologischer Werkstoff wie PHB eine echte Alternative zu konventionellen, meist auf Erdöl basierenden Massenkunststoffen (Polyolefine) dar, zumal es in vielen mechanischen Eigenschaften solchen, aus dem Alltag nicht mehr wegzudenkenden Materialien wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) ähnelt. PHB kann als moderner Kunststoff gesehen werden, der nicht nur umweltfreundlich ist (kein Beitrag zum Treibhauseffekt, kein Entsorgungsproblem), sondern auch zur Erhaltung wichtiger fossiler Rohstoffe beiträgt, was in Anbetracht der zunehmend unsicheren Lage auf dem Ölmarkt heutzutage ein fortschrittlicher und notwendiger Gedanke ist. Hinzu kommt, dass die Marktpreise von abbaubaren Polymeren, die auf erneuerbaren Ressourcen basieren, sich allmählich an die Preise von gängigen Massenkunststoffen annähern. Es existieren noch weitere Vorteile - beispielsweise sind in Deutschland die Entsorgungskosten für biologischen Abfall verglichen mit den Kosten für konventionellen Plastikmüll per Gesetzgebung niedriger [13].

Neben den vielfältigen Anwendungsgebieten ist PHB als Objekt der Grundlagenforschung äußerst interessant. Vor allem sein langsames Sphärolithwachstum lässt eine gute Beobachtung der Kristallisationsprozesse zu. Das außergewöhnlich hochkristalline Material zeigt einen Alterungsprozess, der immer noch Rätsel aufgibt.

Diese Alterung (engl. *ageing*) äußert sich in einer zunehmenden Versprödung des Materials, also in einer Abnahme der Duktilität, die sich auf mehreren Zeitskalen (Stunden, Wochen, Monaten) progressiv entwickelt. In Kapitel 5 sind der Stand der Forschung über das Alterungsverhalten sowie die Auswirkungen auf die Materialeigenschaften detailliert beschrieben. Diese für potentielle Anwendungen nachteilige Veränderung der anfänglich exzellenten mechanischen Eigenschaften des Materials stellt zusammen mit den vergleichbar hohen Produktionskosten einen Hinderungsfaktor dar, warum reines PHB sich massenindustriell noch nicht durchsetzen konnte. Die Gründe für diesen Alterungsprozess sind bisher noch nicht ausreichend und zufriedenstellend verstanden.

1.2 Ziele

Ziel dieser Arbeit war es, die Ursachen für die Alterung von PHB so weit wie möglich zu erforschen. Unter Einsatz vielfältiger experimenteller Methoden wurden Kristallstruktur und Morphologie des Polymeren analysiert. Kapitel 2 schildert den grundlegenden Aufbau und die Struktur von PHB, in Kapitel 3 bzw. 4 findet man eine Beschreibung der Probenherstellung und der verwendeten Mess- und Analysemethoden. Im 5. Kapitel wird das Phänomen der Alterung, welches den Hauptuntersuchungsgegenstand dieser Arbeit darstellt, detailliert erläutert. Es wurden neben Strukturanalysen auch Aufschlüsse über thermisches und mechanisches Verhalten gewonnen, während das Material unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt wurde. Es wurde also der Einfluss von verschiedenen physikalischen und chemischen Behandlungsmethoden untersucht. Kapitel 6 behandelt die Ergebnisse aus Temperierungsversuchen, Kapitel 7 beschreibt die Resultate von Versuchen, durch Beimischung von Additiven bzw. Bestrahlung mit Elektronen eine Strukturmodifikation in PHB zu erreichen.

Grundsätzlich sollten die Ergebnisse aus dieser Arbeit zunächst dazu beitragen, den Aufbau von PHB und dessen Korrelation mit dem makroskopischen Verhalten des Materials zu verstehen. Ein tieferes Verständnis für die Ursachen der Alterung sollte gewonnen werden, da dies die Voraussetzung dafür ist, Ideen zu entwickeln, wie die nachteilige fortschreitende Versprödung verhindert werden kann. Schließlich konnten Vorschläge für geeignete Verarbeitungsmethoden von PHB zur Eindämmung bzw. zur Verhinderung der Alterung gemacht werden, um das Polymer auf dem Markt konkurrenzfähig werden zu lassen.

Hinter dem wissenschaftlichen Interesse stand die Motivation, zukunftsorientierte Forschung an modernen Materialien zu betreiben, um bestehende Bedürfnisse der Konsumgesellschaft auch in Zukunft zu gewährleisten. Fortschrittliche Lösungen und Alternativen bei der Herstellung leistungsfähiger Kunststoffe wurden gesucht, um Interessen von Industrie und Verbrauchern und verantwortungsvollen Umgang mit unserer Umwelt miteinander bestmöglich zu vereinbaren.

2 Charakterisierung von PHB

Das biosynthetische Polymer Poly-(R)-3-Hydroxybutyrat (PHB) ist ein linearer Polyester. Der teilkristalline Thermoplast kann sehr hohe Kristallinitätsgrade erreichen – bis über 80%. PHB besitzt einen Schmelzpunkt von ca. 178°C , der Glasübergang liegt bei etwa 0°C [3].

PHB zählt als teilkristalliner Thermoplast neben den Elastomeren ¹ und Duroplasten ² zu den polymeren Festkörpern — im Gegensatz zu Flüssigkeiten und Gelen. Die Thermoplaste sind schmelzbar, denn sie sind amorph oder teilkristallin und unvernetzt, und daher im Spritzguss- oder Extrusionsverfahren verarbeitbar.

P.H. Holmes veröffentlichte 1988 eine umfassende Übersicht über Synthese, Eigenschaften und biologischen Abbau von PHB und seinen Copolymeren mit (R)-3-Hydroxyvalerat (PHB/HV) [15]. Doi lieferte auch Angaben über andere optisch aktive mikrobielle Polyester dieser Art, die sog. Polyhydroxyalkanoate [3]. Das in dieser Arbeit verwendete PHB wurde von der Firma BIOMER, Krailling, Deutschland, geliefert. Laut Herstellerangaben beträgt das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel) 327000 g/mol, die Reinheit liegt bei 98,5%.

2.1 Molekularer Aufbau

Abb. 2 zeigt die Strukturformel von Poly-(R)-3-Hydroxybutyrat [14].

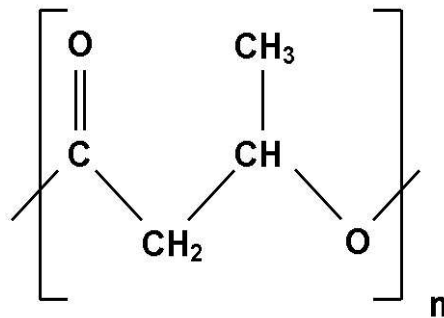


ABBILDUNG 2: Strukturformel von PHB

Die Methyl- und Carbonylgruppe auf derselben Kettenseite verursachen eine Drehung des Moleküls im Raum, die mehrere Konformationen durch Rotation um Einzelbindungen möglich macht. Der Polymerisationsgrad n liegt im Bereich von mehreren Tausend ³. In der Schmelze bilden die langen linearen Molekülketten eine spaghettiartige ungeordnete Struktur. Kühlt man diese Schmelze ab, so beginnen

¹amorphe, nicht schmelzbare, leicht oder etwas stärker vernetzte Kautschuke und Gummis

²unschmelzbare, eng vernetzte und gehärtete Polymere

³Der Polymerisationsgrad n beschreibt die Anzahl der Monomere im Polymer.

diese Ketten sich zu ordnen – sie kristallisieren. PHB kristallisiert in Form von Sphärolithen (s. Abschnitt „Morphologie“), die auf Grund der hohen Reinheit des Polymeren besonders groß werden können (mm bis cm Durchmesser, Abb. 3). In Lösung können auch sehr dünne (5 bis 10 nm) lamellenförmige Einkristalle gezüchtet werden [16].

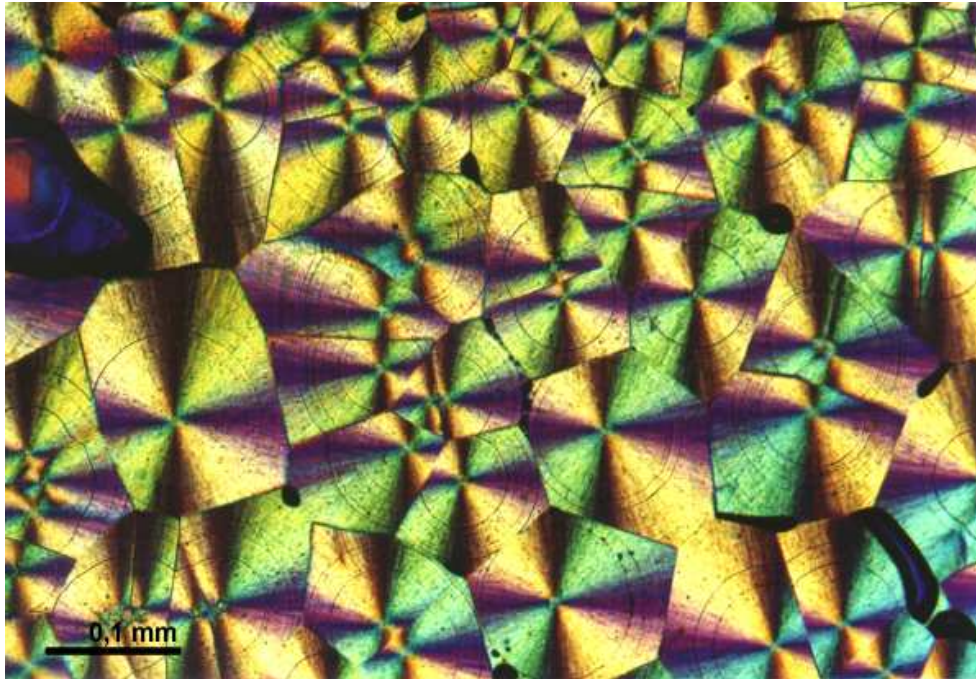


ABBILDUNG 3: *ca. 0,1 mm große PHB-Sphärolithe in einer polarisationsmikroskopischen Aufnahme*

2.2 Konformationen im Kristall

Für PHB kommt auf Grund seiner sterischen Struktur mehr als eine Konformation in Frage. Aus Röntgen-Untersuchungen [17], [18], [19] konnte im hochmolekularen PHB eine orthorhombische kristallographische Einheitszelle mit den Elementarzellen-Dimensionen $a = 0,576 \text{ nm}$, $b = 1,320 \text{ nm}$, $c(\text{Kettenachse}) = 0,596 \text{ nm}$ identifiziert werden. Innerhalb des Kristalls besitzt das PHB-Molekül eine linkshändige 2/1-Einzelhelix-Konformation [18], [19], [20] mit einer Kristalldichte von $1,262 \text{ g/cm}^3$. Abb. 4 zeigt die 2/1-Struktur in der Einheitszelle im Kristallverband (aus [15]). Diese Konformation ist im Kristall auf Grund der Kristallpackung die kinetisch bevorzugte Form, sie ist jedoch nicht diejenige mit der niedrigsten Freien Energie. Reusch [21] schlug eine weitere Konformation vor, eine 3/1-Helix, die Seebach und Mitarbeiter [22] später in Oligolid-Einkristallen fanden. Es gelang ihm jedoch nicht, geeignete Einkristalle zu züchten, um diese Helixstruktur röntgenographisch nachweisen zu können.

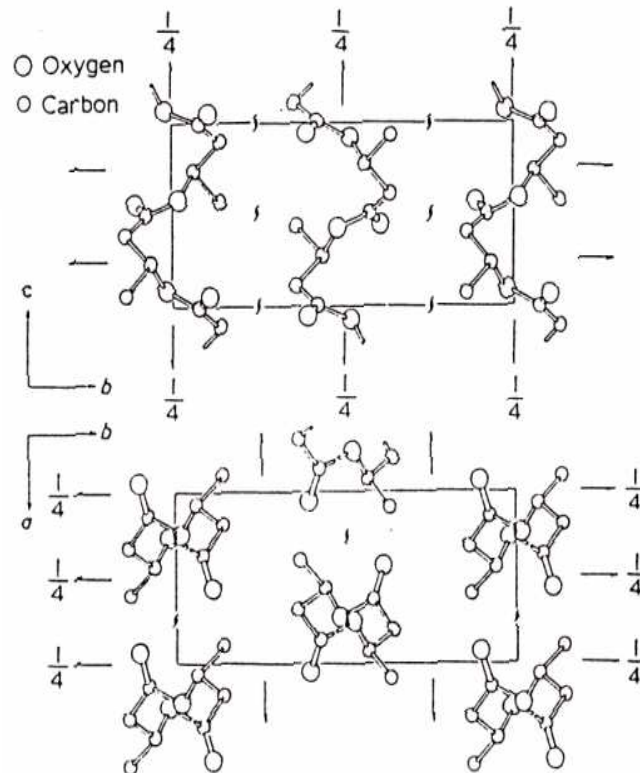


ABBILDUNG 4: Aufbau der Einheitszelle aus 2/1-Helices [15]

Li und Wu haben auf quantenmechanischer Basis Computersimulationen zu den konformativen Eigenschaften von PHB durchgeführt und dabei u.a. Packungsenergien und Elementarzellen der verschiedenen Helix-Modifikationen berechnet [23]. Sie haben gezeigt, dass die 3/1-Helixkonformation tatsächlich die energetisch günstigste Struktur darstellt, solange kein Kristallverband besteht. Dies wäre evtl. bei Oligomeren der Fall, möglicherweise auch zu Beginn der Kristallisation einer Probe, wenn die geschmolzene Phase überwiegt. Diese - rein theoretisch berechnete - Struktur besäße eine monokline kristallographische Einheitszelle mit den Dimensionen $a = 0,813 \text{ nm}$, $b = 1,59 \text{ nm}$, $c = 0,63 \text{ nm}$ ($\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$) und einer Dichte von $1,22 \text{ g/cm}^3$. In Abb. 5 (aus [24]) sieht man die beiden Konformationen in der Seitenansicht und der Draufsicht im Vergleich. Hervorzuheben ist hierbei, dass beide Strukturen eine ähnliche Ganghöhe von etwa $0,6 \text{ nm}$ (Dimension c) besitzen ⁴.

⁴Die Werte weichen in unterschiedlichen Berechnungen etwas voneinander ab.

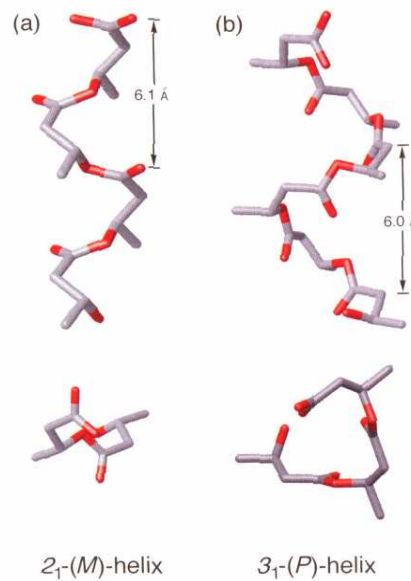


ABBILDUNG 5: $2/1$ - und $3/1$ - Helix-Konformation in PHB [24]

2.3 Morphologie

2.3.1 Sphärolithe

Schmilzt man PHB-Pulver auf und lässt es unter den Schmelzpunkt der kristallinen Phase abkühlen, so kristallisiert es bis zu einem bestimmten Anteil. Typische Kristallinitätsgrade bei teilkristallinen Polymeren liegen um die 50 %, PHB gehört wie z.B. auch PE zu den sehr hochkristallinen Thermoplasten und erreicht Kristallinitäten bis über 70 %, es wurden auch schon über 80% erreicht. Der Kristallinitätsgrad hängt jedoch von vielen Faktoren ab, wie der Abkühlgeschwindigkeit, der Schmelztemperatur, der Molmasse und von Zusätzen wie Keimbildnern, um nur einige zu nennen.

Keimbildung

In der Schmelze entstehen Keime und Sphärolithe bilden sich. Sphärolithe sind, wie der Name schon sagt, sphärische, also kugelförmige Gebilde, die an sog. Kristallisationskeimen radial zu wachsen beginnen [26], [27], [28], [30], [31]. Wie bereits erwähnt, ist PHB ein sehr reines Polymer, das verwendete Material besitzt weniger als 1,32% Verunreinigungen. Aus diesem Grund ist die Keimbildung in PHB zum Großteil homogen, der Anteil heterogener Keime ist deshalb äußerst gering. Dies kann man in mehreren Experimenten beobachten, beispielsweise beginnt die Keimbildung nach völligem Aufschmelzen und Wieder-Abkühlen einer Probe wieder an denselben Stellen/Keimen, weiteres siehe [27]. Man unterscheidet außerdem

die thermische ⁵ Keimbildung, bei der die Keime nicht zeitgleich entstehen, sondern nach und nach, und die athermische Keimbildung, bei der alle Keime gleichzeitig auftreten. Es wurde gezeigt, dass in reinem PHB eine überwiegend sporadische Keimbildung vorliegt [32].

Die Sphärolithe wachsen dann in der Regel mit konstanter Rate bis sie aneinander stoßen. In den Sphärolithen wechseln sich amorphe und kristalline Bereiche ab, wie das Schema in Abb. 6 verdeutlichen soll [30].

Sphärolithmorphologie

Sphärolithe weisen eine Morphologie auf, die durch radial gewachsene, verdrillte Kristall-Lamellen gekennzeichnet ist, wobei die Ketten an den Lamellenoberflächen rückgefaltet sind. Zwischen den Lamellen befinden sich ungeordnete bzw. amorphe Bereiche, die aus der Faltoberfläche, Verbindungsmolekülen (sog. 'tie molecules') und Kettenenden bestehen. Bei PHB steht die c-Achse senkrecht auf den Lamellenoberflächen. Anhand mikrofokussierter Röntgenstreuungsmessungen an Mikrobereichen einzelner PHB-Sphärolithe haben Barham und Mitarbeiter [33] zeigen können, dass die kristallographische a-Achse radial ist, während die b- und c-Achsen um diese Radialrichtung 'rotieren'. Diese Verdrillung führt zur bekannten Bänderung der Sphärolithe unter gekreuzten Polarisatoren im Lichtmikroskop. Je niedriger die Kristallisationstemperatur, umso kleiner sind die Bandperiodizität und die Lamellendicke.

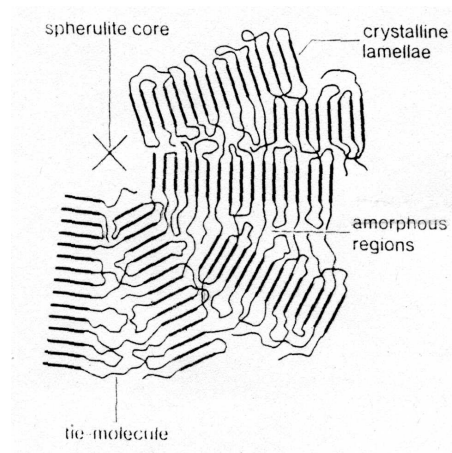


ABBILDUNG 6: Sphärolith-Struktur – es existieren amorphe und kristalline Bereiche (aus [30])

⁵auch: sporadische Keimbildung

2.3.2 Kristallisation und Kristallwachstum

Prinzipiell unterscheidet man zwei Phasen der Kristallisation bzw. des Kristallwachstums: die *primäre* und die *sekundäre* Kristallisation.

Primäre Kristallisation

Die primäre Kristallisation bezeichnet die Wachstumsphase der Sphärolithe. Sie beginnt, wenn diese an den Keimen entstehen und ist beendet, wenn die gesamte Probe vollständig mit Sphärolithen ausgefüllt ist. Die radiale Wachstumsgeschwindigkeit hängt von der Kristallisationstemperatur ab und besitzt in der Regel ein Maximum, das für PHB bei ca. 80°C liegt [69]. Abb. 7 zeigt eine für frühere Arbeiten hergestellte PHB-Probe während der primären Kristallisation bei Zimmertemperatur, aufgenommen im Licht-Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Polarisatoren (aus [34]).

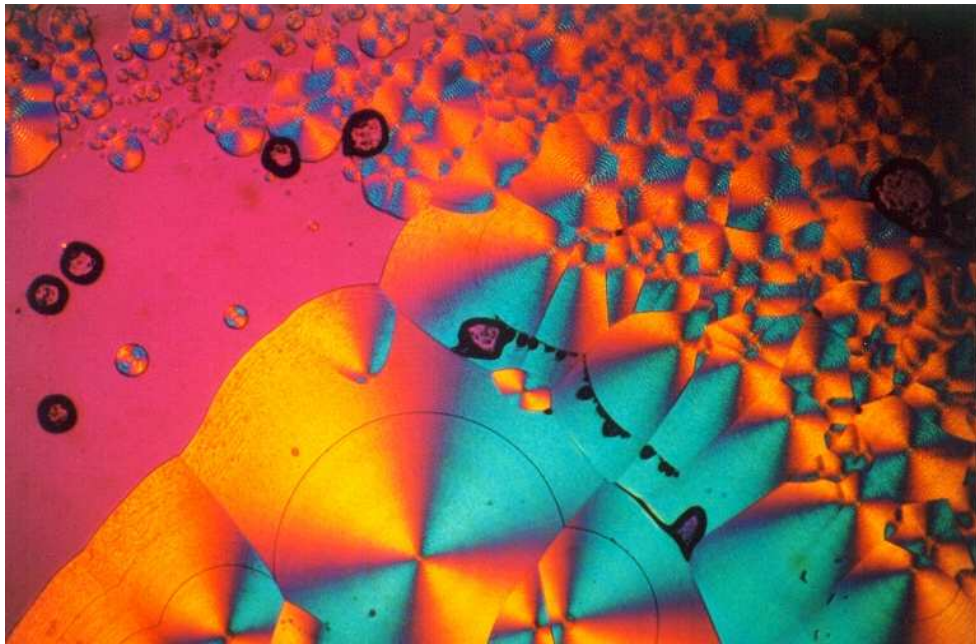


ABBILDUNG 7: PHB-Probe während der primären Kristallisation [34]. In der linken Bildhälfte sind einzelne, noch wachsende Sphärolithe zu sehen.

Die rechte Bildhälfte ist schon ausgefüllt, in der linken Hälfte sieht man einige kleine Sphärolithe, die sich noch im Wachstum befinden. Die schwarz umrandeten kreisförmigen Gebilde sind Artefakte durch Lufteinschlüsse in der Probe. Die primäre Kristallisation ist vor allem gekennzeichnet durch einen starken Anstieg des Kristallinitätsgrades innerhalb eines kurzen Zeitraumes. In PHB ist dieser Prozess nach ca. einer bis eineinhalb Stunden abgeschlossen, wie man z.B. im Lichtmikroskop oder auch im Röntgendiagramm beobachten kann.

Sekundäre Kristallisation

An die primäre schließt sich die sekundäre Kristallisation an. Der Begriff sekundäre Kristallisation, oder Nachkristallisation, beschreibt zunächst alle Effekte, die eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades nach der primären Kristallisation bewirken. Hier ist es ein Prozess, der innerhalb der schon bestehenden Sphärolithe stattfindet. Durch Umordnungen in den thermodynamisch sich nicht im Gleichgewicht befindlichen Strukturen – z.B. durch das Wachsen neuer Kristall-Lamellen zwischen den bereits existierenden oder durch eine Verdickung der bereits vorhandenen Kristallite [26] – geht der Kristallisationsprozess weiter. Im Gegensatz zur primären Kristallisation nimmt hier der Kristallinitätsgrad über eine lange Zeit (Wochen, Monate) wesentlich schwächer zu. In Polyethylen wurde beispielsweise die Möglichkeit einer diffusionskontrollierten sekundären Kristallisation aufgezeigt [31], d.h., Materialtransport, der durch Variation in der Konzentration im Material verursacht wird. Man muss jedoch die Schwierigkeit bedenken, mit der ein Kristallwachstum in der nun vorliegenden Umgebung stattfinden kann. Je weiter die Nachkristallisation fortschreitet, umso stärker werden die Ketten durch umgebendes Material, das zum Großteil bereits kristallisiert ist, mechanisch behindert. Eine mathematische Beschreibung gestaltet sich daher als äußerst schwierig, da Faktoren wie die exakte Kristallgeometrie, die Umgebungsgeometrie oder das Ausmaß der Unterkühlung an der Wachstumsfront unbekannt sind.

Bei PHB, das bei Raumtemperatur auskristallisiert wird, ist dieser Prozess äußerst stark ausgeprägt. Man beobachtet bereits eine deutliche Zunahme des Kristallinitätsgrades über einen Zeitraum von Tagen [35]. Diese sekundäre Kristallisation steht im Verdacht, für den Alterungsprozess in PHB verantwortlich zu sein.

Es sei noch einmal bemerkt, dass die Mikrostruktur der Polymere, der Aufbau der kristallinen und amorphen Bereiche, sowie ihr Wachstum und äußere Einflüsse wie Temperaturveränderungen oder Zusätze ihr makroskopisches Verhalten stark prägen. Merkmale wie der Kristallinitätsgrad oder die Anordnung der Ketten in den Sphärolithen wirken sich aus auf mechanische Eigenschaften wie den Elastizitätsmodul, das Fließverhalten, die Schlagzähigkeit, die Bruchdehnung, aber natürlich beispielsweise auch auf optische oder thermische Eigenschaften. Auch die Alterung, die Hauptgegenstand dieser Arbeit ist, hängt in höchstem Maße vom Kristallisationsverhalten ab, wie später deutlich werden wird.

3 Probenherstellung

Die Proben aller Versuchsreihen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurden selbst hergestellt. Das PHB wurde in Pulverform von der Fa. BIOMER angeliefert. Um geeignete Formen und Größen für die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden bzw. Behandlungen zu erhalten, musste das Pulver aufgeschmolzen und anschließend wieder bei der gewünschten Kristallisationstemperatur auskristallisiert werden. Dazu wurde eine heizbare Schmelzpresse verwendet, das Verfahren funktioniert folgendermaßen:

Das Versuchsmaterial in Pulverform wird zunächst in einem Vakuumofen bei ca. 60°C getrocknet. Eine bestimmte Menge des Pulvers wird auf eine Aluminium-Platte gelegt, mit einer zweiten Aluminium-Platte abgedeckt, mit Abstandsstücken (ca. 1 mm) versehen und zwischen die Backen der Heißpresse bei einer Temperatur von 190°C eingeführt. Das Pulver wird ca. 3 Minuten lang erhitzt bzw. aufgeschmolzen, kurzzeitig gepresst (ca. 1 Tonne Last) und anschließend entweder in kaltem Wasser auf Zimmertemperatur abgeschreckt oder in einem Eis-Wasser-Salz-Gemisch (0°C bis -4°C) oder flüssigem Stickstoff (-196°C) unter die Glasübergangstemperatur eingefroren. In Fall des Einfrierens tritt keine Kristallisation auf. Man kann das Material auf Wunsch solange unter dem Glaspunkt eingefroren lassen, bis man das Einsetzen der Kristallisation zulassen möchte. Dies war bei einigen vorgestellten Experimenten nötig, da Proben im amorphen Zustand zunächst zum Ort des Experiments transportiert werden mussten. Das Probenalter, das bei den vorliegenden Versuchen entscheidend ist, lässt sich außerdem auf diese Weise eindeutig bestimmen: Die Zeit beginnt sozusagen ab dem Moment, ab dem sich die Probe über die Glasktemperatur erwärmt, zu laufen. Aus den so entstandenen Folien können dann geeignet dimensionierte Proben für die verwendeten Geräte herausgestanzt werden. Da eine Folie groß genug ist, um mehrere Exemplare daraus zu erhalten, kann gewährleistet werden, beispielsweise für parallele Röntgenaufnahmen und mechanische Messungen Probenmaterial aus einer Produktion, d.h. aus exakt gleichen Herstellungsbedingungen zu erhalten und die Vergleichbarkeit sicherzustellen. Dies wird in den im Folgenden beschriebenen Versuchen vorausgesetzt.

Für Versuche, in denen dem reinen PHB chemische Zusätze beigemischt werden (Ethylenglykol, s. später) müssen die entsprechenden Additive vor dem Schmelzpressen zum PHB-Pulver hinzugefügt werden. Die jeweiligen Anteile müssen dazu vorher genau abgewogen werden und in einem Mörser mit dem PHB-Pulver so gemischt werden, dass eine möglichst homogene Probe entstehen kann.

4 Experimentelle Methoden und Theorie

Um den Aufbau des Polymers, sein thermisches und mechanisches Verhalten zu verstehen und Verbindungen zwischen Struktur und Eigenschaften herzustellen, bedarf es vielseitiger Analysen. Aus diesem Grund wurden mehrere unterschiedliche Methoden verwendet.

Der strukturelle Aufbau wurde vor allem anhand von Röntgenstreumethoden, hauptsächlich im Röntgenweitwinkel- aber auch im Röntgenkleinwinkelbereich, erforscht. Auch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde genutzt.

Um thermische Eigenschaften zu untersuchen, wurden DSC - Analysen durchgeführt (DSC = *differential scanning calorimetry*).

Das Sphärolithwachstum sowie Schmelzprozesse wurden mit einem Polarisationsmikroskop beobachtet.

Aussagen über das Molekulargewicht von Polymerproben erhält man aus der Gel-Permeationschromatographie (GPC). Für qualitative Aussagen sind dazu auch Löslichkeitsexperimente geeignet, in denen eine Polymerprobe in ein Lösungsmittel gelegt wird und das Lösungsverhalten beobachtet wird.

Um Aufschluss über die mechanischen Eigenschaften des Materials zu gewinnen, wurden statische Spannungs-Dehnungsversuche gemacht. Daraus wurden Elastizitätsmoduli, Bruchdehnungen, -spannungen sowie Brucharbeiten ermittelt.

All diese Methoden zusammengekommen schaffen ein breites Spektrum an Informationen, die wie die Teile in einem Puzzlespiel zusammengefügt werden müssen, um letztendlich verlässliche Aussagen über den Zusammenhang zwischen Polymerstruktur und Eigenschaften treffen zu können.

4.1 Polarisationsmikroskopie

4.1.1 Mikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen dienen vor allem dazu, das Wachstum der von PHB gebildeten Sphärolithe auf optischem Wege zu beobachten, z.B. können Wachstumsgeschwindigkeiten ermittelt und Aussagen aus den Röntgenexperimenten nachgeprüft werden.

Die Polymerkristall-Lamellen wachsen radial aus einem Keim nach außen und die Ketten falten sich senkrecht dazu. Aus dieser Orientierung resultiert eine optische Anisotropie. Sphärolithe sind doppelbrechende Gebilde, da die Brechungsindizes in Kettenrichtung sowie senkrecht dazu unterschiedlich sind. Man erhält das klassische *Malteserkreuz* als Bereich totaler Auslöschung parallel zu den Polarisatorachsen [27]. Abb. 8 veranschaulicht dies in einem Schema [30]. Die dunklen Bereiche kennzeichnen das Malteserkreuz, die eingezeichneten Ellipsen stehen mit ihren Hauptachsen

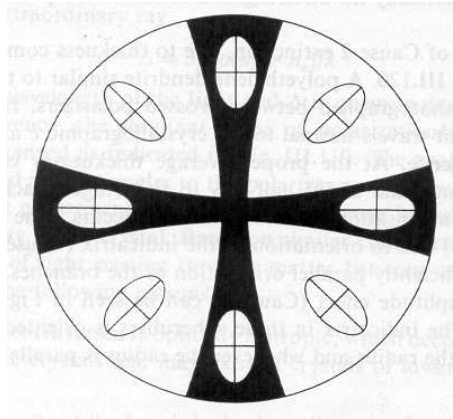


ABBILDUNG 8: Schematischer Aufbau eines Sphärolithen (Ansicht unter gekreuzten Polarisatoren) – die Hauptachsen der Ellipsen repräsentieren die Brechungsindizes entlang und senkrecht zur Kettenrichtung.

entlang bzw. senkrecht zur Kettenrichtung. Die Längen der Hauptachsen repräsentieren den Betrag der Brechungsindizes.

Experiment:

Für die Experimente standen ein Polarisationsmikroskop von Zeiss sowie ein Leitz-Wetzlar SM-LUX-POL für Durchlicht- und Auflichtbetrachtung zur Verfügung. Zur Eichung wurde ein Eichmaßstab mit einer Skalierung von $10\,\mu\text{m}$ verwendet. Außerdem wurde ein λ -Plättchen zur Vergrößerung des Gangunterschieds und damit zur Beobachtung von Interferenzfarben benutzt. Das verwendete Plättchen bewirkt einen Gangunterschied von $548\,\text{nm}$ und wird hier nur aus Gründen der angenehmeren Betrachtung eingesetzt. Zum Aufschmelzen und wieder Abkühlen während der Beobachtung unter dem Mikroskop wurde ein Mettler FP5+FP52 Heiztisch verwendet, der unterschiedliche Heiz- und Kühlraten ermöglicht. Das Zeiss-Mikroskop war außerdem mit einer Farbkamera ausgestattet, mit der die in dieser Arbeit präsentierten Sphärolithaufnahmen gemacht wurden.

4.1.2 Messung der Lichtintensität

Neben den bloßen optischen Beobachtungen wurden Lichtintensitätsmessungen durchgeführt. Während des Schmelz- bzw. Kristallisationsprozesses wurde mit Hilfe einer Fotozelle das durch Probe und Polarisatoren transmittierte Licht gemessen. Auf diese Weise können sehr einfach, wenn auch nur qualitativ, Beginn, Ende und Verlauf des Kristallisierens und Schmelzens beobachtet werden (nach [36]).

Experiment:

Der experimentelle Ablauf ist wie folgt: Im Heiztisch wird das gewünschte Stück der Probenplatte auf einem Objektträger mit einem Deckglas abgedeckt und auf die jeweilige gewünschte Temperatur zum Schmelzen gebracht. Das Steuerungsgerät erlaubt hierbei eine Heizgeschwindigkeit von ca. $20 - 30^{\circ}\text{C}$ pro Minute. Nachdem das PHB-Pulver nach ca. 1 min vollständig aufgeschmolzen ist ⁶, wird die Probe je nach Experiment aus dem Ofen herausgenommen oder auf die gewünschte Kristallisationstemperatur T_C abgekühlt und der Kristallisationsvorgang beobachtet. Eine Photodiode wurde anstatt des Objektivs in den Mikroskop-Tubus eingebaut, die an einen x-t-Schreiber angeschlossen wurde. Der Spannungsverlauf des Signals an der Diode wurde während des Schmelz- bzw. Kristallisationsprozesses aufgezeichnet. Dabei bedeutet „kein Signal“ (Dunkelheit), dass eine isotrope Schmelze vorliegt ⁷. „Maximales Signal“ (größte Helligkeit) zeigt das Vorhandensein von auskristallisiertem Material an ⁸.

⁶Man erkennt dies am „Verschwinden“ der Doppelbrechung, da die Schmelze isotrop ist.

⁷keine Doppelbrechung

⁸hohe Doppelbrechung der Kristalle

4.2 Röntgenstreuung

In der Polymerphysik wird die Röntgenanalyse dazu verwendet, um Kristallstrukturen teilkristalliner Polymere offenzulegen. Dies geschieht wie in der Kristallographie, indem Interferenzmaxima nach Streuung an Netzebenen des Kristallgitters detektiert werden. Der abgescannte Winkelbereich ist in diesem Fall der *Weitwinkelbereich*. Für Überstrukturen wie die Sphärolith-Morphologie untersucht man die Streuung in einem kleineren Winkelbereich, dem *Kleinwinkelbereich*. Man erhält Informationen über *Langperioden*⁹ teilkristalliner Polymere oder über die geometrische Form der streuenden Objekte.

Zur prinzipiellen Funktionsweise der Methode [37]: Aus der jeweiligen Röntgen-Strahlungsquelle wird ein eng begrenzter Primärstrahl ausgekoppelt. Dessen Ablenkung beim Durchgang durch die Probe ist die Folge elastischer Thomsonstreuung der Röntgenstrahlung an Elektronen. Man misst also letztendlich Elektronendichteverteilungen.

Basis der registrierten Intensitätsverteilung sind die Interferenzeffekte der an der Probe gestreuten Strahlung. Abb. 9 deutet den Streuprozess schematisch an. Ein Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 und der Wellenlänge λ aus der Strahlungsquelle fällt auf die Probe und wird um den Winkel 2θ an einem Elektron gestreut. Dabei ist $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Da es sich um eine elastische Streuung handelt, bleiben λ und $|\vec{k}|$ des gestreuten Wellenvektors konstant.

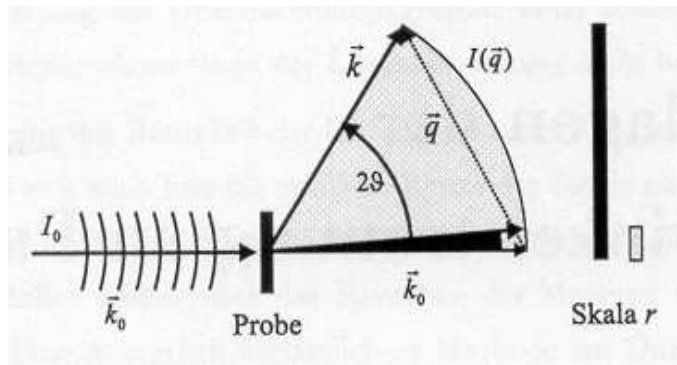


ABBILDUNG 9: Schematische Darstellung eines Streuprozesses

Die Richtungsänderung wird durch den Streuvektor \vec{q} angegeben. Es gilt:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (1)$$

⁹Die Langperiode gibt die Periodizität von Kristall-Lamellen wieder.

und

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}, \quad (2)$$

Die Überlagerung aller Streuwellen ergibt schließlich das Streubild am Detektor. Man misst jedoch am Detektor nicht die Streuamplitude $A(\vec{q})$, sondern die Streuintensität, die gegeben ist durch

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2. \quad (3)$$

In erster Näherung hängen Strukturgrößen einer Probe, die auf einer Längenskala r dimensioniert sind, und ihr zugehöriger Betrag des Streuvektors \vec{q} über $q = 2\pi/r$ zusammen. Wie auch auf der rechten Skala in der Abbildung angedeutet ist, streuen demnach große Strukturen bei kleinen Winkeln und kleine Strukturen bei großen Winkeln. So kann man den geeigneten Winkelbereich für die zu untersuchenden Objekte auswählen – Röntgenkleinwinkel- oder -weitwinkelstreuung.

4.2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS)

Experiment:

Der Röntgenkleinwinkelbereich misst Längenskalen im Bereich von ca. $1,5 - 50 \text{ nm}$. Geeignet, um Langperioden von Kristall-Lamellen zu bestimmen, die bei PHB bekanntermaßen eine Größenordnung von 10 nm besitzen. Zusätzlich wurden Aufnahmen im Ultrakleinwinkelbereich gemacht, der Längenskalen von etwa $30 - 300 \text{ nm}$ abdeckt, sodass man ein Beobachtungsfenster ins Innere der Sphärolithe hinein erhält. Üblicherweise betrachtet man bei der Kleinwinkelmethode die Streuvektoren q , man bewegt sich also im reziproken Raum.

Die Kleinwinkelexperimente für diese Arbeit wurden an der Mess-Strecke BW4 des Synchrotronlabors Hasylab am DESY in Hamburg durchgeführt. Im Speicherring DORIS werden dort Positronen auf $4,45 \text{ GeV}$ beschleunigt, die dabei entstehende Synchrotronstrahlung wird im Hasylab für Streuexperimente genutzt. Der Strahl für BW4 wird durch einen sog. Wiggler, eine periodische Anordnung von 19 Magneten, erzeugt. Jeder Magnet besitzt eine Feldstärke von 1,2 Tesla. Das breitbandige Spektrum wird mit Hilfe eines Doppelkristall-Monochromators auf eine gewünschte Energie eingeschränkt, die in einem gewissen Bereich wählbar ist.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde mit einer Energie von

8979 eV gemessen, was einer Wellenlänge von 0,138 nm entspricht. Der Strahl wird schließlich noch kollimiert, bevor er auf die Probe trifft und gestreut wird. Die Streustrahlung wird in 2,14 m (Kleinwinkelbereich) bzw. 13,15 m (Ultraschallwinkelbereich) Entfernung von einem zweidimensionalen Multi-Draht-Detektor registriert. Mit einer speziellen Software, „series2“, kann das zweidimensionale Bild letztendlich in ein eindimensionales Diagramm überführt werden. Vorteil einer 2D-Aufnahme ist, dass man sofort erkennen kann, ob das Material orientiert ist. Da die untersuchten PHB-Proben jedoch alle isotrop waren, konnte zur Umwandlung in ein lineares Winkel-Intensitäts-Diagramm über den gesamten zweidimensionalen Bereich integriert werden.

Auswertung:

Regelmäßig angeordnete Kristall-Lamellen verursachen Interferenzmaxima im Kleinwinkelbereich. Dies sind die Langperioden L in den Sphärolithen, definiert als die Schwerpunktsabstände der Kristall-Lamellen. Man erhält sie über den Zusammenhang

$$L = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (4)$$

q_{max} ist dabei ein Intensitätsmaximum im Streudiagramm. Geht man von einem einfachen Zweiphasenmodell aus, so kann man die Dicke L_a der amorphen Schicht sowie die Lamellendicke L_k über den Kristallinitätsgrad χ mit folgender Beziehung ermitteln:

$$\chi = \frac{L_k}{L_a + L_k} = \frac{L_k}{L} \quad (5)$$

Für selbstähnliche oder fraktale Objekte [38] folgt die Streuintensität $I(q)$ einem Potenzgesetz [37]. Es gilt für $I(q)$ für große Streuvektoren:

$$I(q) \propto q^{-d}, \quad (6)$$

wobei der Exponent d eine fraktale Dimension ist [39], die man in einer doppelt logarithmischen Auftragung direkt aus der Steigung der Intensität I gegen den Streuvektor q entnehmen kann. Dabei hat man für *massenfraktale* Objekte $1 < d < 3$

und für *oberflächenfraktale* Gebilde $3 < d < 4$. Massenfraktal bedeutet nun, dass man keine homogene Verteilung der Masse im Objekt hat, was $d = 3$ entsprechen würde. Stattdessen nimmt die Dichte in einem fraktalen Objekt nach außen hin ab, was den Exponenten d entsprechend reduziert – und zwar umso mehr, je weniger kompakt das Objekt ist.

Bei Oberflächen kann man die Exponenten folgendermaßen deuten: Für eine glatte Oberfläche hat man $d = 4$, man würde also beim Ausmessen der Fläche mit Testmaßstäben verschiedener Längenskalen immer dieselbe Oberfläche erhalten. Für unendlich raue Oberflächen erhält man $d = 3$, d.h., mit niedriger skaligen Testmaßstäben würde man mehr Feinheiten und damit größere Oberflächen messen [40], [41], [42], [43].

Da die Auswertung von Fraktalen in dieser Arbeit jedoch recht qualitativ ist und nur einen sehr kleinen Anteil darstellt, ist eine detaillierte Beschreibung der Theorie an dieser Stelle nicht angebracht.

4.2.2 Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS)

Per Röntgenweitwinkelstreuung betreibt man Strukturaufklärung auf Längenskalen im Ångströmbereich, also in der Größenordnung von atomaren Abständen. Damit kann man Aussagen über die Kristallstruktur der kristallinen Bereiche in den Sphärolithen treffen. Außerdem lassen sich Kristallinitätsgrade bestimmen.

Experiment:

Für die Messungen stand ein Siemens D5000 Diffraktometer zur Verfügung. Das Zählrohrdiffraktometer wurde im 2θ -Modus betrieben. Den Primärstrahl lieferte ein Kristalloflex 710 Röntgengenerator, die Röntgenröhre besaß eine Kupferanode. Abb. 10 zeigt den Aufbau des Strahlengangs. Hierbei handelt es sich um ein Braggsches Reflexionsverfahren mit Hilfe eines Goniometers. Die Probe wird mit konstanter Winkelgeschwindigkeit so gedreht, dass sich der Einfallswinkel des Primärstrahls ändert, während der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit um die Probe bewegt wird. Bei diesen Messungen wurde ein Winkelbereich von $2\theta = 6^\circ - 60^\circ$ verwendet.

Bei der Messung trifft ein monochromatischer Primärstrahl ¹⁰ auf das Präparat und wird an den Netzebenen seiner kristallinen Anteile gestreut. Die von den verschiedenen Netzebenen kommenden Strahlen interferieren miteinander und führen zu diskreten Reflexen. Deren Lage ist nach *Bragg* durch die Wellenlänge λ des einfallenden Röntgenstrahls, den Abstand $d_{h,k,l}$ der Netzebenen und dem Winkel θ (Glanzwinkel) zwischen einfallendem Strahl und Netzebene gegeben:

$$\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta \quad (7)$$

¹⁰CuK _{α} -Linie

h, k, l sind dabei die Millerschen Indizes der entsprechenden Ebene, durch die der Reflex entsteht.

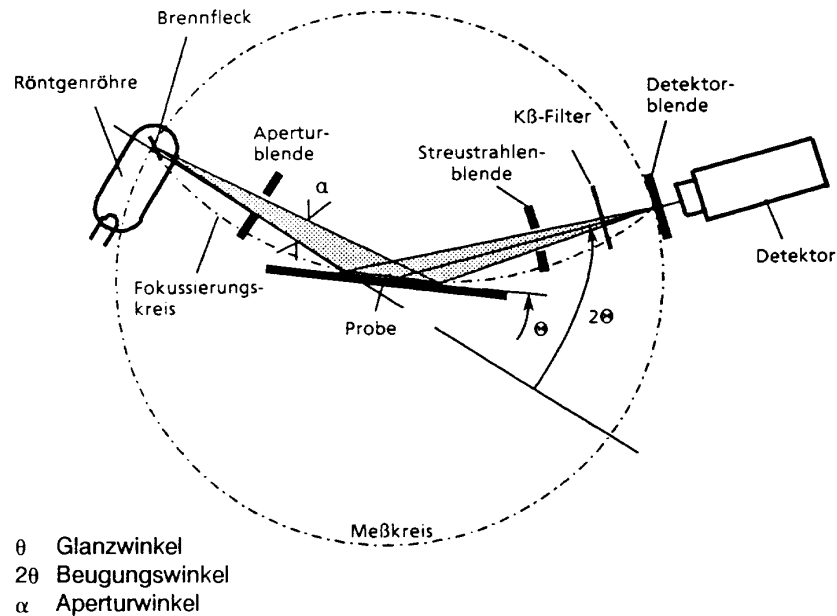


ABBILDUNG 10: Strahlengang im Diffraktometer

Auswertung:

Kristallinitätsgrad

Eine für diese Arbeit sehr wichtige Größe ist der Kristallinitätsgrad der Proben. Die Polymerkristalle liefern intensive und relativ scharfe Reflexe. Die amorphen Anteile sind nicht in dieser Form geordnet wie eine Kristallstruktur, sie führen zu einem unscharfen, intensitätsschwachen Streuuntergrund.

Um ein Maß für den Kristallinitätsgrad einer Probe festzulegen, ist folgendes Verfahren üblich: Man berechnet aus dem Streudiagramm die Flächenverhältnisse „Fläche unter den Kristallpeaks zu Gesamtfläche“. Diese Idee resultiert daraus, dass die Intensität der Reflexe dem Kristallvolumen proportional ist:

$$\chi_k = \frac{V_c}{V_c + V_a} \quad (8)$$

χ_k ist der Kristallinitätsgrad, V_c ist der kristalline, V_a der amorphe Volumenanteil. Die Bestimmung dieses amorphen Anteils aus dem Diagramm ist nicht trivial und

wird meist per Software realisiert. Die Anpassung erfolgt dabei rein mathematisch, beispielsweise durch Polynom-Fits. Dies entspricht jedoch nicht der physikalischen Realität und ist äußerst fehlerbehaftet. In einer vorausgehenden Arbeit ¹¹ hatte sich herausgestellt, dass der Streuuntergrund von PHB charakteristisch für das Material ist und keine der üblichen mathematischen Beschreibungen dem gerecht wird. Es konnte schließlich eine sehr zuverlässige Lösung für dieses Problem gefunden werden: Der amorphe Untergrund für PHB wurde anhand von im amorphen Zustand eingefrorenem Material bestimmt. Dieser Untergrund ist geeignet zur Anpassung an die Messkurven aller PHB-Aufnahmen. In Abb. 11 ist ein Weitwinkeldiagramm von PHB zu sehen, an das der gemessene Untergrund angepasst wurde.

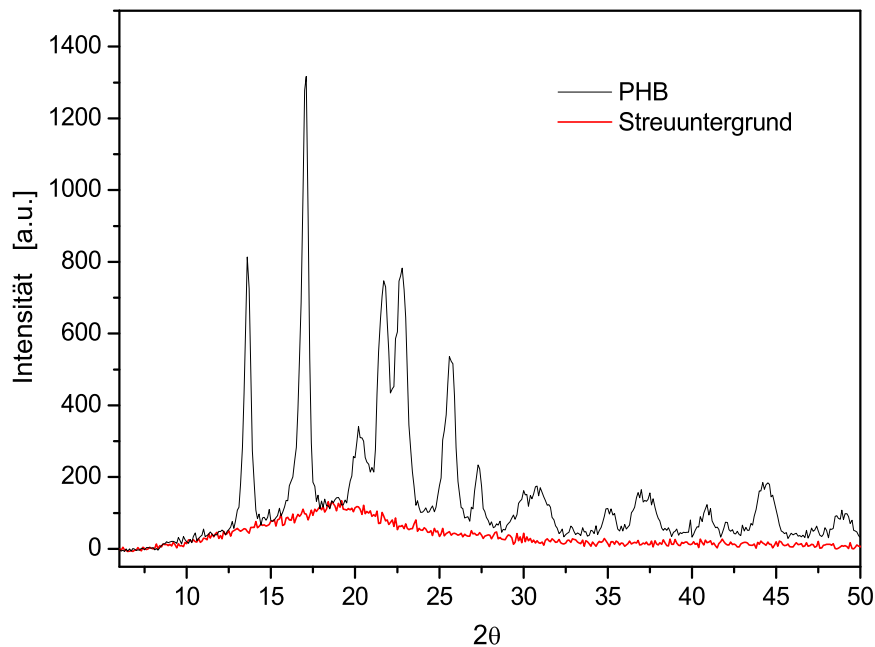


ABBILDUNG 11: PHB-Aufnahme mit angepasstem Streuuntergrund

Damit kann das Flächenverfahren zuverlässig angewendet werden [34], [44].

Kristallstruktur

Aus den aufgenommenen Röntgendiagrammen werden außerdem die Reflexlagen und -breiten ausgewertet. Aus den Reflexlagen können die Parameter der Einheitszelle bestimmt werden.

¹¹Diplomarbeit [34]

Bei einem orthorhombischen Kristallgitter, wie es in den PHB-Kristallen auftritt, gilt bekanntlich [46]:

$$d_{h,k,l} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}, \quad (9)$$

wobei $d_{h,k,l}$ den jeweiligen Netzebenenabstand bezeichnet, den man aus den Winkellagen im Streudiagramm über die *Bragg*-Gleichung erhält. h, k und l sind dabei die Millerschen Indizes und a, b und c die zu bestimmenden Einheitszellenparameter. Um Kristallgrößen abzuschätzen, kann man die *Scherrer*-Gleichung anwenden:

$$L_{h,k,l} = \frac{\lambda \cdot \kappa}{\beta_{h,k,l} \cdot \cos \theta_{h,k,l}} \quad (10)$$

Dabei sind $L_{h,k,l}$ die Kristalldimension senkrecht zur (hkl)-Ebene, λ die Wellenlänge der Strahlung, κ eine Konstante¹², $\beta_{h,k,l}$ die Breite der (hkl)-Reflexe beim Intensitäts-Halbmaximum und $\theta_{h,k,l}$ der halbe Streuwinkel. Die Halbwertsbreiten der Reflexe werden aus dem Reflexprofil ermittelt. Die Breite eines Reflexes setzt sich zusammen aus den Beiträgen der Probenstruktur und instrumentalen Einflüssen. Letztere können im Rahmen dieser Arbeit jedoch vernachlässigt werden, da die durch sie verursachte Verbreiterung sehr klein ist im Vergleich zu derjenigen, die von der Probe stammt. Dies liegt daran, dass hier Polymere untersucht werden, die im Gegensatz zu mineralischen Materialien sehr kleine und gestörte Kristalle aufweisen und dadurch eine sehr große Reflexverbreiterung verursachen. Da eine völlig exakte Kenntnis aller geometrischer und physikalischer Details von Diffraktometer, Röntgenquelle und Probe nicht möglich ist, werden die Reflexe in der Praxis empirisch angepasst, meist mit Lorentz- oder Gaußfunktionen. In diesem Fall hat sich ein Gaußprofil der Form

$$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2 \cdot \left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2} \quad (11)$$

als geeignet erwiesen. Dabei sind x_c die Lage des Reflex-Maximums und w die Halbwertsbreite des Peaks, also die interessierenden Größen. A und y_0 sind lediglich Fitparameter, aus denen keine Informationen gewonnen werden. Abb. 12 zeigt ein Beispiel eines PHB-Streudiagramms, auf das die Gauß-Anpassung angewendet wurde.

¹²hier 0.94 für eine Gaußsche Reflexform

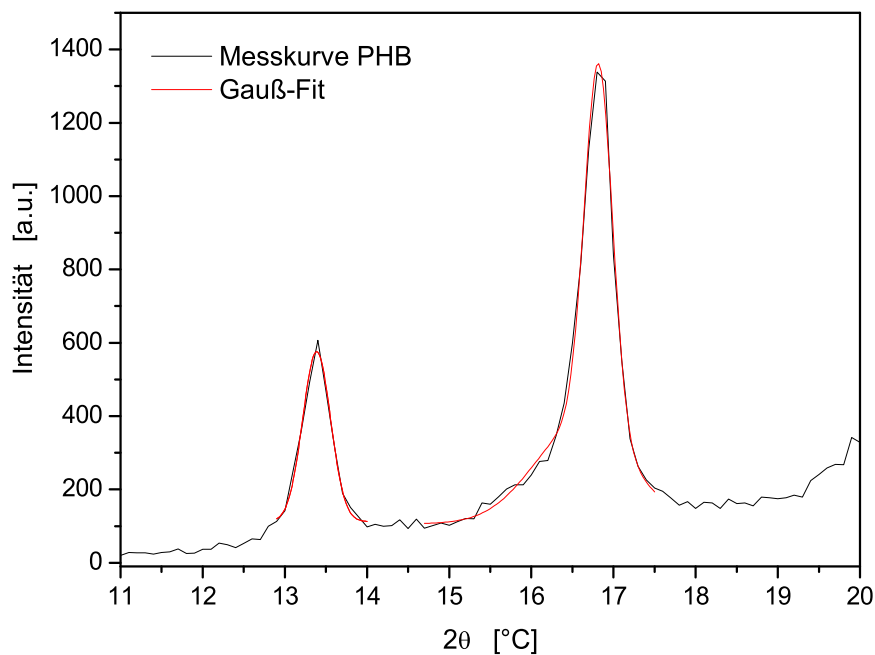


ABBILDUNG 12: *Gauß-Fit der Röntgenreflexe*

Zu sehen sind hier sehr deutlich links der (020)-Reflex (zwischen 13° und 14°) und rechts der (110)-Reflex (bei $16,5^\circ$ bis 17°). Als Schulter links am (110)-Peak (bei etwa 16°) liegt der überlagerte (011)-Reflex. Die Anpassung ist recht zuverlässig. Die Halbwertsbreiten kann man mit einem Fehler von etwa 6% ermitteln, der Fehler bei der Bestimmung der Winkellagen liegt bei etwa $0,01^\circ$. Der geringe Fehler bei der Winkelbestimmung, der nicht zuletzt durch die Präzision des Diffraktometers ermöglicht wird, erlaubt es, schon kleinere Veränderungen in den Kristallparametern signifikant festzustellen.

In Abb. 13 ist nochmals ein Röntgenweitwinkeldiagramm zu sehen, in dem die Indizierung der Reflexe eingetragen ist. Eine zuverlässige Reflexbreitenanalyse ist nur anhand von drei Reflexen möglich, und zwar anhand des (020)-, (110)- und (121)-Reflexes. Grund dafür ist, dass manche der Peaks zu schwach ausgeprägt sind, andere überlagern sich so weit, dass sie nicht mehr einzeln aufgelöst werden können.

Aus der (020)-Reflexbreite können Informationen über die Ausdehnung der Lamellen in b-Richtung gewonnen werden, welche die Lamellenbreite darstellt. Der (110)-Peak liefert eine Kombination aus a- und b-Richtungen, wobei a die Richtung längs der Lamellen kennzeichnet bzw. die Radialrichtung im Sphärolith. Der (121)-Reflex enthält als einziger eine Komponente in c-Richtung, welche in Richtung der Lamellendicke verläuft. Leider stehen keine reinen ($h00$)- bzw. ($00l$)-Reflexe zur Verfügung, die sinnvoll auswertbar wären.

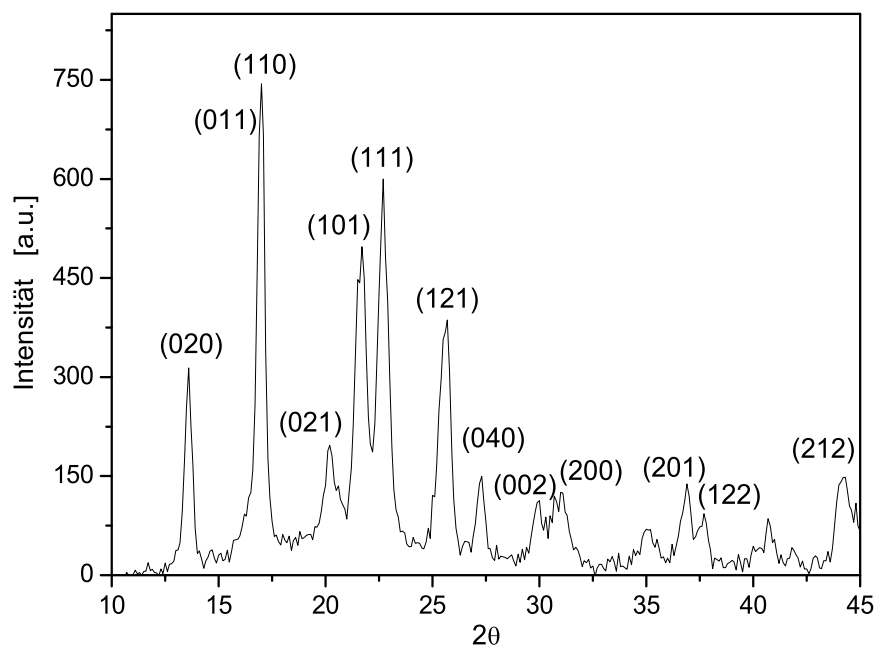


ABBILDUNG 13: *RWW-Diagramm einer getemperten PHB-Probe mit indizierten Reflexen*

4.3 DSC (Differential scanning calorimetry)

Die Methode:

Eine wichtiger Aspekt der Eigenschaften von Polymeren ist ihr thermisches Verhalten. Für diese Arbeit ist vor allem das Schmelzverhalten von Interesse. Thermoplasten sind auf Grund ihres molekularen Aufbaus schmelzbar, zeigen also thermodynamisch gesehen eine Phasenumwandlung 1. Ordnung - einen Schmelzübergang, d.h. eine sprunghafte Änderung der extensiven Größen, wie z.B. der Enthalpie H oder des Volumens V , bei der Umwandlungstemperatur. Idealerweise sollten Polymere ein Schmelzverhalten zeigen wie in Abb. 14a) [45]: Das Volumen vergrößert sich um einen endlichen Betrag exakt am Schmelzpunkt T_s .

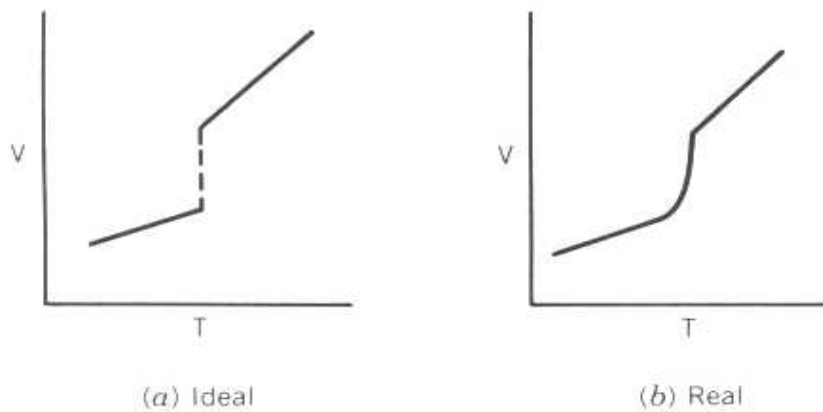


ABBILDUNG 14: a) Ideales und b) reales Schmelzverhalten von Polymeren (aus [45])

Realerweise verhält es sich jedoch wie in Abb. 14b): Polymere (selbst Homopolymere) zeigen meist keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern einen Schmelzbereich. Dies liegt oft daran, dass eine Verteilung der Kristallitgrößen vorliegt. Da die Schmelztemperatur von der Oberflächenenergie der Kristalle abhängt, besitzen kleinere Kristalle einen niedrigeren Schmelzpunkt als ein unendlich ausgedehnter Kristall. Nimmt man einen lamellenförmigen Kristall der Dicke h an, dessen laterale Ausdehnung groß im Vergleich zu h ist, hat man für die Schmelztemperatur T'_s

$$T'_s = T_s \cdot \left[1 - \frac{2\sigma_e}{h\rho_k\Delta H_0} \right]. \quad (12)$$

wobei T_s der Schmelzpunkt des unendlich ausgedehnten Kristalls ist, σ_e die Oberflächenspannung an Grund- und Deckfläche, ρ_k die Dichte des Kristalls und ΔH_0

die Schmelzenthalpie pro Masseneinheit [46]. Bei einer Verteilung der Kristallgrößen werden beim Erhitzen die kleineren Kristalle zuerst, also bei niedrigeren Temperaturen schmelzen als die größeren und man erhält einen Schmelzbereich, der im DSC-Diagramm in der Auftragung der spezifischen Wärmekapazität c_p gegen die Temperatur T sichtbar ist.

Ein weiterer Grund für das Auftreten eines Schmelzbereichs kann in einer Verteilung der Kristallgüte liegen. Kristalle, die Störungen aufweisen, schmelzen bei niedrigeren Temperaturen und führen ebenso zu einer Verbreiterung des Schmelzbereichs.

Aus dem DSC-Diagramm lässt sich außerdem in der erwähnten Auftragung durch Integration über den Schmelzbereich die Schmelzenthalpie H , also die zum Aufschmelzen der Kristalle nötige Energie ermitteln, denn aus der Thermodynamik ist bekannt [47]:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (13)$$

wobei T die Temperatur bezeichnet und c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck.

Als *Schmelztemperatur* gibt man in der Regel die Temperatur an, bei der die größten Kristalle aufschmelzen, d.h. nach deren Überschreitung sich die gesamte Probe im flüssigen Zustand befindet, bei PHB sind das ca. 178 °C.

Die Schmelztemperatur wird aber nicht nur durch die Kristallgröße oder Störungen bzw. Verunreinigungen beeinflusst, sondern auch durch das Molekulargewicht des Polymers [45]. Die Endmonomere eines Polymers unterscheiden sich immer etwas von Monomeren entlang der Kette. Sie bilden daher eine eigene Art von Verunreinigung und so hängt die Schmelztemperatur von der Molmasse ab.

Sei nun M_0 das Molekulargewicht des Endmonomers unter der Annahme, dass beide Kettenenden identisch sind. Dann ist der Mol-Anteil der Kettenenden in etwa durch $2 M_0 / M_n$ gegeben. M_n ist das arithmetische Mittel über die Teilchenanzahl¹³. Man erhält dann für die Schmelztemperatur T'_s folgenden Ausdruck:

$$\frac{1}{T'_s} = \frac{1}{T_s} + \frac{R \cdot 2 M_0}{\Delta H_0 \cdot M_n}. \quad (14)$$

Die weiteren Symbole gelten wie in der vorletzten Gleichung, R bezeichnet die allgemeine Gaskonstante. Dies lässt auch vorhersagen, dass die höchstmögliche Schmelztemperatur im Fall eines unendlich hohen Molekulargewichts gegeben wäre.

¹³„Zahlenmittel“, s. nächstes Unterkapitel, GPC

Das Experiment:

Für die Messungen wurde ein Differential Scanning Calorimeter Du Pont DSC 912 verwendet. In der DSC-Methode wird eine Zelle, die die Probe und eine Referenz (hier: ein leeres Probenpfännchen) enthält, mit konstanter Rate aufgeheizt. Gleichzeitig wird der Probe soviel Wärme zugeführt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz stets Null beträgt. Diese zugeführte Wärme wird registriert. Zur Kalibrierung des Gerätes wurde Indium verwendet.

In den hier vorgestellten Ergebnissen wurden jeweils etwa 15 mg des entsprechenden Materials von Zimmertemperatur auf 220°C aufgeheizt. Die Heizrate betrug jeweils 10°C/min. Abb. 15 zeigt als Beispiel eine DSC-Kurve einer bei Zimmertemperatur auskristallisierten unbehandelten PHB-Probe.

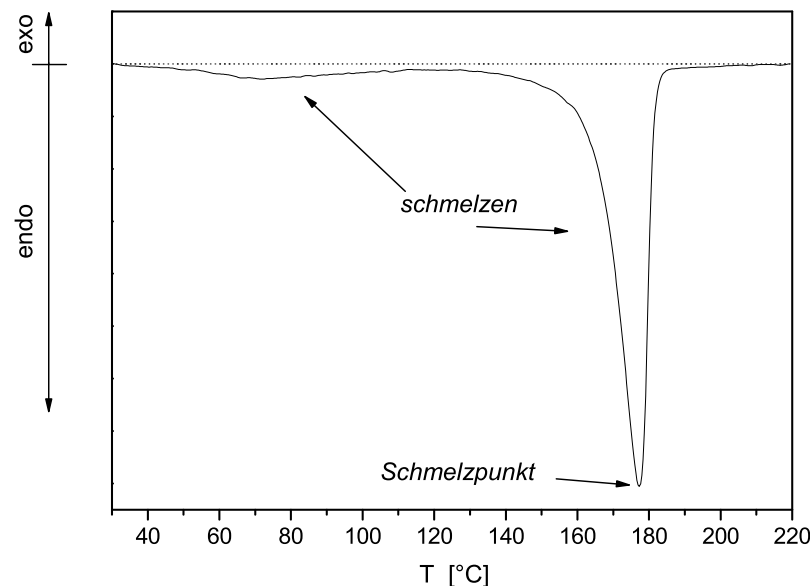


ABBILDUNG 15: DSC-Kurve von PHB

Oft ist es üblich, im Diagramm statt spezifischer Wärmekapazitäten die Art der Energieänderung aufzutragen: Unterhalb der Null-Linie (gestrichelt) liegt der endotherme Bereich, also der Schmelzbereich. Oberhalb befindet sich der exotherme Bereich, in den die Kristallisationsprozesse einzuordnen sind. Diese Prozesse werden hier nicht untersucht. Erkennbar sind zwei Schmelzbereiche. Einer in einer Temperaturregion bei ca. 70°C, hier schmelzen kleinere Kristallite auf. Der Hauptschmelzpeak zeigt die größte Änderung in der spezifischen Wärmekapazität, der Schmelzpunkt lässt sich daran ablesen.

4.4 Mechanische Messungen

Die Methode:

Die mechanischen Eigenschaften des untersuchten Probenmaterials sind entscheidend für die Möglichkeiten ihrer potentiellen Anwendungsgebiete. Die Ergebnisse aus den für diese Arbeit durchgeführten mechanischen Messungen geben Aufschluss über das makroskopische Verhalten der Proben. Zusammen mit den Erkenntnissen aus den Strukturanalysen und thermischen Analysen soll sich somit eine Vorstellung vom Zusammenhang zwischen makroskopischen Eigenschaften und mikroskopischem Aufbau bilden.

Polymere, insbesondere die hier betrachteten Thermoplaste zeigen im Gegensatz zu rein kristallinen Festkörpern ein viskoelastisches Verhalten. Bei Deformation eines Thermoplasten hat man sowohl einen elastischen Anteil, der durch das Hookesche Gesetz beschrieben werden kann, als auch einen viskosen Anteil, der dem Newtonschen Gesetz gehorcht [48], [46]. Mechanismen wie Relaxation und Retardation sind in Polymeren daher wesentlich. In dieser Arbeit wird in erster Linie der elastische Anteil von Interesse sein. Es werden statische Spannungs-Dehnungsversuche durchgeführt, aus denen der Elastizitätsmodul – oder kurz E-Modul genannt – aus der Steigung des Hookeschen Bereiches der Spannungs-Dehnungskurve ermittelt wird, wie es in Abb. 16 beispielhaft dargestellt wird.

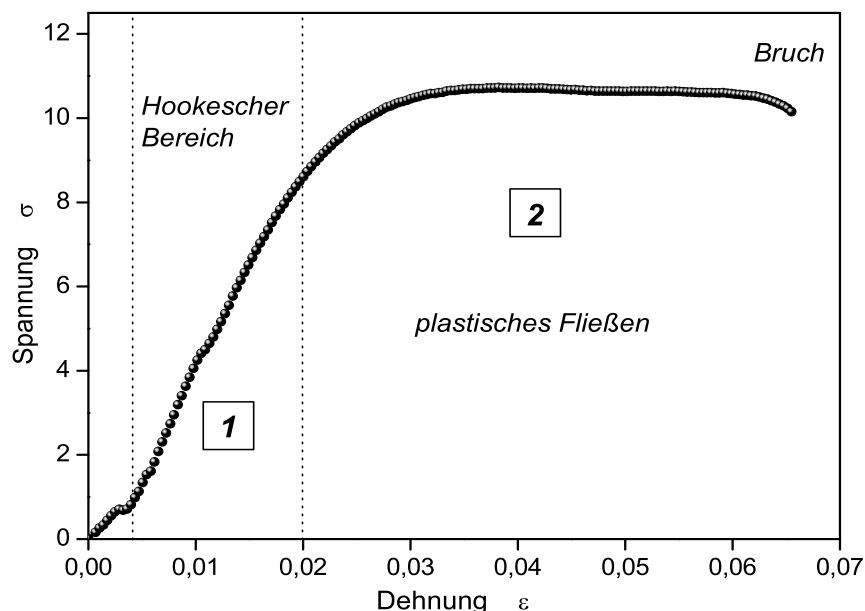


ABBILDUNG 16: Spannungs-Dehnungs-Diagramm am Beispiel einer PHB-Messung

Bereich 1 ist der elastische Bereich, also der Hookesche Bereich, in dem das entsprechende Gesetz gilt. Deformationen sind hierin reversibel. Im Bereich 2 fließt das Material, mit zunehmender Auslenkung nimmt die Spannung nicht mehr linear zu, eher ab; der Prozess ist irreversibel. Schließlich bricht die Probe. Daraus können die Bruchdehnung aus der maximalen Auslenkung und die Brucharbeit aus der Fläche unter den Kurven ermittelt werden.

Das Experiment:

Für die Messungen stand ein Miniature Materials Tester (Minimat) von Polymer Laboratories zur Verfügung. Vermessen wurden Teststreifen der Dimension 1 mm x 5 mm x 50 mm, die aus den erwähnten Probenplatten herausgestanzt wurden. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, bei allen Proben war zum Zeitpunkt der Messung die primäre Kristallisation vollständig beendet und die Probe selbst auf Zimmertemperatur abgekühlt. Zu jeder Probe wurden mehrere Messungen aufgenommen, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Die später folgenden Ergebnisse stellen also Mittelwerte dar, die angegebenen Fehler sind die Abweichungen im Experiment.

4.5 Weitere Methoden

Die folgenden beiden Methoden wurden nicht am eigenen Institut ausgeführt. Es konnten nur einmalig Messungen durchgeführt werden, weshalb nur wenige Ergebnisse mit Hilfe dieser Geräte gesammelt werden konnten.

4.5.1 GPC (Gel-Permeationschromatographie)

Um Molekulargewichte von Polymerproben zu bestimmen, ist die Gel-Permeationschromatographie (GPC) eine gängige Methode. Sie ist eine Größenausschlusschromatographie (engl. SEC: size exclusion chromatography) und beruht auf Unterschieden der Molekülgrößen.

Abb. 17 zeigt in einem Schema den prinzipiellen Aufbau einer GPC-Anlage.

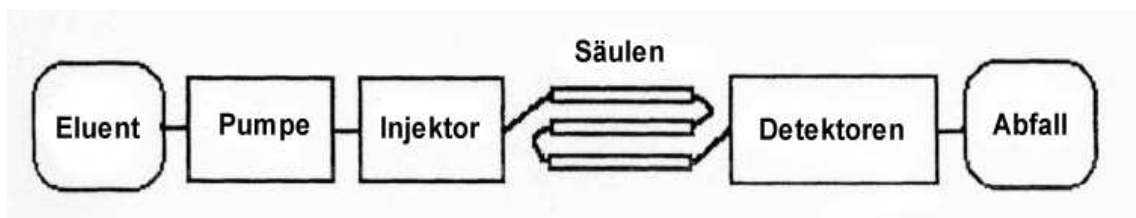


ABBILDUNG 17: Schematischer Aufbau einer GPC-Anlage

Der Eluent wird durch das System gepumpt und ist mit dem Lösungsmittel, in dem das Polymer gelöst wird, identisch. Eine Pumpe erzeugt einen pulsarmen Strom, in den die Probe injiziert werden kann, ohne den Strom durch die Säulen zu unterbrechen. In den Säulen, die hintereinandergeschaltet sind, befinden sich mikroporöse Gels, z.B. vernetztes Polyacrylamid oder Polystyrol mit unterschiedlichen Porengrößen. Dadurch wird ein größerer Molekulargewichtsbereich abgedeckt. Das hydrodynamische Volumen von Polymeren ist molekulargewichtsabhängig, wodurch Möglichkeit und Betrag der Permeation des Makromoleküls in die Porenstruktur des Gels gesteuert wird (Molekularsieb-Effekt). Das bedeutet, dass Moleküle, die klein genug sind, in die Poren des mit Lösungsmittel gequollenen Gels eindringen können. Innerhalb der Poren können sich die Partikel nur durch Diffusion bewegen. Ihre Elution wird daher verzögert. Große Moleküle können nicht in die Poren eindringen und wandern deshalb schnell durch die Kanäle zwischen den Gelpartikeln. Sie werden am schnellsten eluiert. Man erhält also am Detektor Signale zu unterschiedlichen Zeiten. Die Detektion im Eluat kann auf verschiedene Arten erfolgen, die oft kombiniert werden, z.B. über Lichtstreuung, Brechungsindex, Viskosität. Die Molmassen der einzelnen Fraktionen können schließlich durch Vergleich mit Kalibriersubstanzen bestimmt werden.

Die GPC-Versuche wurden am Institut für Pharmazeutische Technologie der Universität Regensburg durchgeführt. Dort stand ein Shimadzu 10A VP HPLC-System

zur Verfügung ¹⁴. Als Eluent wurde Chloroform verwendet (Durchsatz 1 ml/min). Die Detektion erfolgte über den Brechungsindex. Die erhaltenen Molekulargewichte wurden basierend auf Polystyrol Standards berechnet [49].

In der Polymerphysik unterscheidet man zwischen dem Zahlenmittel

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}, \quad (15)$$

dem arithmetischen Mittel über die Teilchenanzahl (M_i : Molmasse der Moleküle mit Polymerisationsgrad i , n_i : Stoffmenge der Moleküle mit Polymerisationsgrad i), und dem Massenmittel

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}, \quad (16)$$

wobei schwerere Teilchen stärker gewichtet werden (mit: w_i : Masse der Moleküle mit Polymerisationsgrad i).

4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um auf direkterem Wege Aufschluss über die Lamellenstruktur der Sphärolithe zu bekommen, reicht die optische Mikroskopie nicht mehr aus, da beispielsweise Langperioden von PHB eine Größenordnung von 10 nm besitzen - zu klein für die Auflösung mit sichtbarem Licht. Hier ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM, oder engl.: SEM, scanning electron microscopy) hilfreich, denn hier können Strukturen im Nanometerbereich getrennt werden, außerdem ist die Schärfentiefe der Aufnahmen deutlich höher. Heutzutage werden oft Feldemissionselektronenkanonen (engl.: field emission gun (FEG)) benutzt, welche aus einer sehr feinen Spitze bestehen, aus der die Elektronen heraustunneln. Mit Hilfe magnetischer Linsen wird der Strahl schließlich auf das zu betrachtende Objekt fokussiert und dessen Oberfläche abgerastert [50],[51].

Die Messungen wurden am *Department of Materials Science and Metallurgy* der Universität Cambridge, Großbritannien, durchgeführt. Dort stand ein Rasterelektronenmikroskop des Typs FEGSEM JSM 6340F zur Verfügung.

Die im REM erhaltenen Bilder sind Abbildungen der Objektoberfläche. Da im Falle der untersuchten PHB-Proben der lamellare Aufbau der Sphärolithe, also deren innerer Aufbau untersucht werden sollte, mussten die amorphen Bereiche entfernt werden. Dies wurde mittels Ätzen der Proben mit Kaliumhydroxid erreicht. Da PHB ein nichtleitendes Material ist, wurden die Proben außerdem mit Platin besputtert.

¹⁴HPLC = high pressure liquid chromatography; Hochdruckflüssigchromatographie

5 Das Phänomen Alterung

Die Alterung von PHB ist zentraler Gegenstand dieser Arbeit. Dieses Kapitel soll die Auswirkungen dieses Phänomens anhand des bisherigen Standes der Forschung sowie anhand eigener Messungen und Ergebnisse darstellen.

5.1 Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, beobachtet man nach dem primären Kristallisationsprozess eine allmähliche Veränderung, genauer gesagt – Verschlechterung, der mechanischen Eigenschaften während der Lagerung bei Zimmertemperatur [52], [53], [54], die sich wie folgt äußert. Das Material weist eine zunehmende Versprödung mit der Zeit auf: Der Elastizitätsmodul nimmt dabei zu, während die Schlagzähigkeit und die Bruchdehnung abnehmen. Das Material verliert also an Elastizität, es zeigt kein Fließverhalten mehr (Duktilität) und der Zug-Dehnungsversuch endet im Sprödbbruch. Deutlich zu erkennen ist dies in zwei typischen Spannungs-Dehnungskurven, zu sehen in Abb. 18.

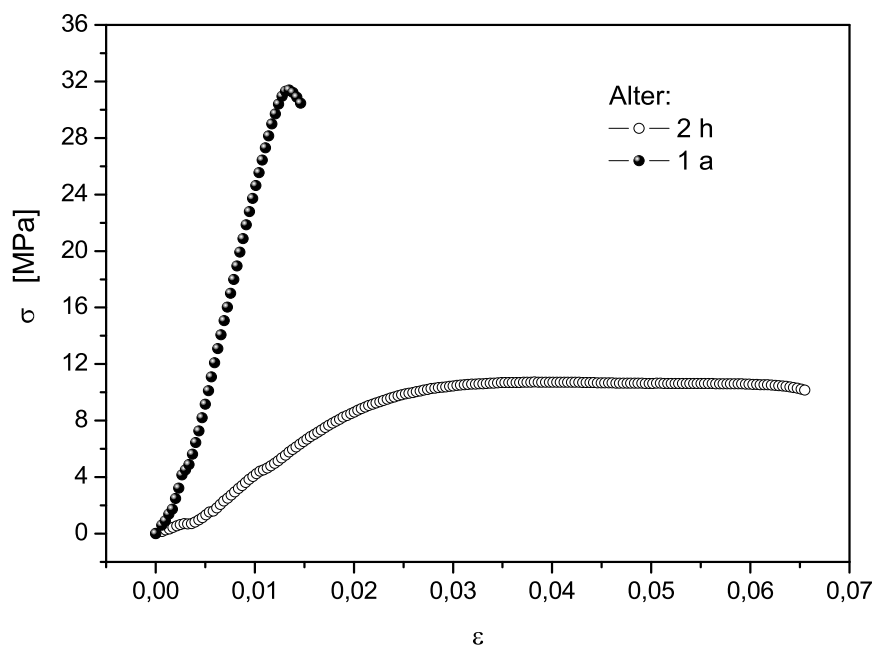


ABBILDUNG 18: Spannungs-Dehnungsdiagramme von PHB: Vergleich zwischen junger und gealterter Probe

Die Messungen stammen von zwei schmelzgepressten, bei Zimmertemperatur auskri-

stallisierten PHB-Proben; eine im Alter von zwei Stunden, eine im Alter von einem Jahr, die bei Zimmertemperatur gelagert wurde ¹⁵.

Ganz offensichtlich fällt zunächst die Veränderung des Kurvencharakters auf. Die gealterte Probe zeigt einen typischen spröden Bruch: Die Spannung steigt linear mit der Dehnung an (Hookesches Verhalten) bis die Probe bei ca. 1,4% Dehnung bricht. Auch die maximale Spannung ist mit mehr als 32 MPa für PHB relativ hoch. Die Probe lässt keinerlei duktilen Charakter mehr erkennen. Im jungen Material ist ab etwa 2% Dehnung ein ausgeprägter Fließbereich zu erkennen. Dies bedeutet, dass bei anwachsender Dehnung die Spannung nicht mehr zu-, sondern eher abnimmt. Diese Deformation ist plastisch und nicht mehr reversibel, sie liegt außerhalb des elastischen Hookeschen Bereichs. Der E-Modul der gealterten Probe ist, wie deutlich an der Steigung der Kurve zu sehen ist, viel höher als der der jungen Probe. Der Modul darf bei dieser natürlich nur der Steigung im reversiblen Bereich entnommen werden. Gleiches gilt für die Maximalspannung. Andererseits ist die Bruchdehnung in der gealterten Probe in erheblichem Maße zurückgegangen. All diese Eigenschaften zeigen bereits qualitativ an, dass das Material versprödet.

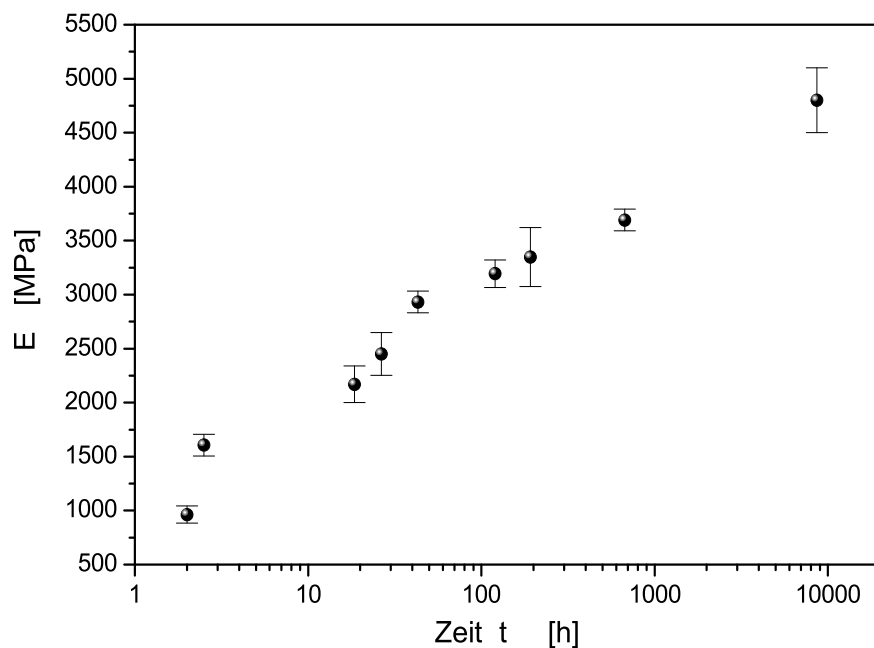


ABBILDUNG 19: *E-Modul von PHB zu verschiedenen Zeitpunkten während des Alterns*

In Abb. 19 sind die E-Modul-Werte der kompletten Messreihe abgebildet, welche

¹⁵Probenalter bedeutet hier die Lagerungszeit nach der Probenherstellung bzw. nach Kristallisationsbeginn.

ebenfalls den entsprechenden Spannungs- Dehnungsdiagrammen entnommen wurden. Der Elastizitätsmodul ist jeweils gegen das Probenalter aufgetragen. Der Modul nimmt logarithmisch mit der Zeit in beträchtlichem Maße zu. Innerhalb von einem Jahr steigt er um fast 500% von etwa 1000 MPa auf ca. 5000 MPa an.

Die Bruchdehnung nimmt mit der Zeit deutlich ab, wie in Abb. 20 zu sehen ist, ebenso die relative Brucharbeit (Abb. 21).

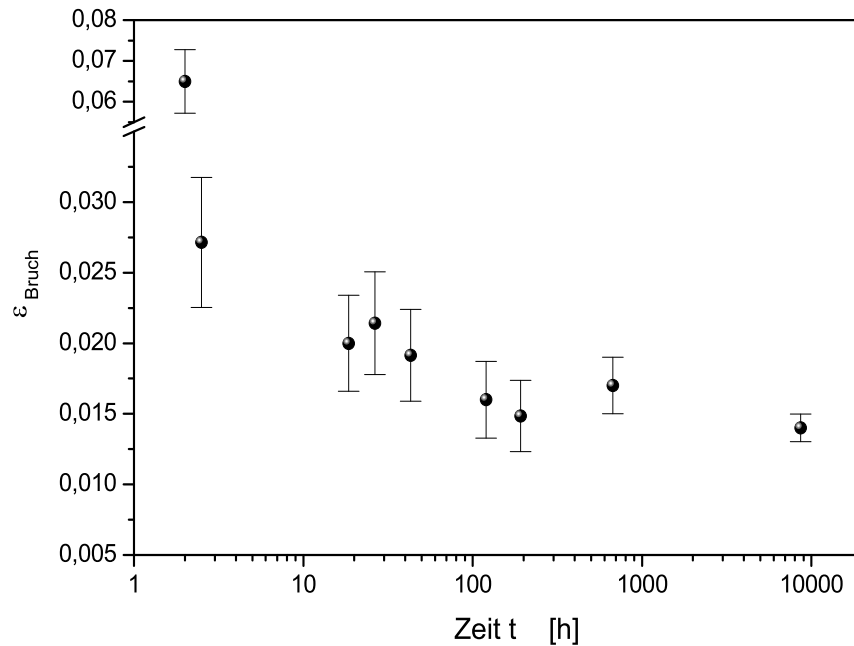


ABBILDUNG 20: *Bruchdehnung von PHB zu verschiedenen Zeitpunkten während des Alterns*

Diese Ergebnisse machen deutlich, in welchem Ausmaß sich die mechanischen Eigenschaften von reinen PHB-Proben mit der Alterungszeit verändern. Der Modul steigt zwar stark an, was nicht unbedingt von Nachteil ist, die Elastizität und Flexibilität des Materials nehmen jedoch stark ab, das Material versprödet. Dies ist für die meisten potentiellen Anwendungen von PHB unerwünscht.

Bisher wurden verschiedene strukturelle Veränderungen für dieses Alterungsphänomen verantwortlich gemacht – die sekundäre Kristallisation [35], physikalische Alterung [52] in den amorphen Bereichen, sowie die Formierung von Rissen. Die physikalische Alterung ist ein Phänomen, das gewöhnlich in amorphen oder glasbildenden Polymeren auftritt. Dabei diffundiert freies Volumen aus den amorphen Kettenbereichen, eine Verglasung bzw. Versprödung ist die Folge. Auch die Bildung von Rissen in den Sphärolithen während sie altern und möglicherweise schrumpfen, könnte eine Ursache darstellen.

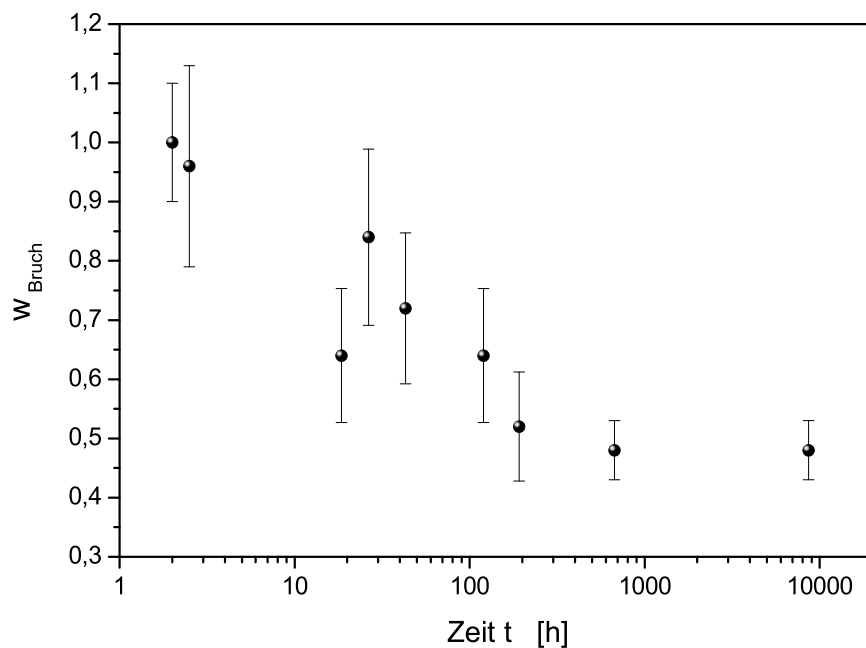


ABBILDUNG 21: Brucharbeit zu verschiedenen Zeitpunkten

5.2 Entwicklung der Kristalle

5.2.1 Kristallinitätsgrad

Biddlestone *et al.* stellten in DSC-Untersuchungen eine zunehmende Kristallinität über einen Zeitraum von mehreren Tagen fest [35], Hurrell *et al.* bestätigten diese Ergebnisse anhand von Röntgenstreuexperimenten [55]. Es fehlen bisher jedoch detaillierte Langzeitergebnisse, die genauere Aussagen über die sekundären Kristallisationsprozesse liefern können.

Als Erweiterung der bisherigen Forschung wurde deshalb die Entwicklung des Kristallinitätsgrades mit der Zeit von bei Zimmertemperatur auskristallisiertem und gelagertem PHB in dieser Arbeit über einen längeren Zeitraum hinweg beobachtet, d.h., über mehrere Monate bis zu einem Jahr. Abb. 22 zeigt Röntgenweitwinkel-Streudiagramme in zwei Altersstufen: im Alter von zwei Stunden bzw. einem Jahr (Intensitäten in willkürlichen Einheiten).

Es lässt sich erkennen, dass nach einem Jahr die Fläche des amorphen Untergrunds gegenüber den Kristall-Peaks abgenommen hat. Außerdem fällt die Verschmälerung der Reflexe auf. Zunächst betrachte man jedoch die Auswertung des Kristallinitätsgrades für mehrere Zeitpunkte während der Kristallisation. Es handelt sich dabei um die Messwerte einer einzigen Probe, die nach der Herstellung in der Heißpresse im

Schmelzzustand unter die Glasübergangstemperatur eingefroren wurde und schließlich nach dem Auftauen im Diffraktometer zu definierten Zeitpunkten vermessen wurde. Die Resultate sind in Abb. 23 zu sehen.

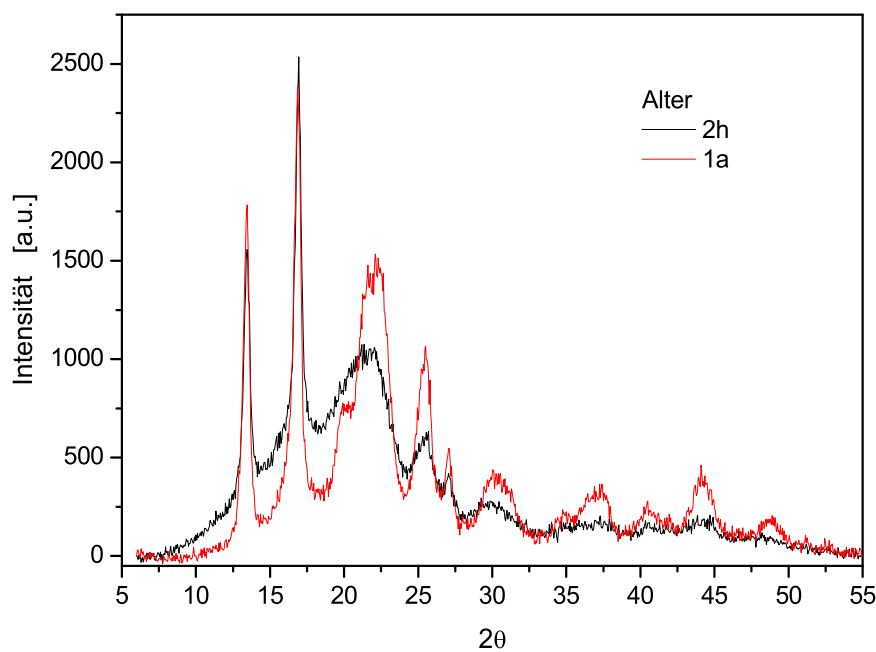


ABBILDUNG 22: Streudiagramme von PHB im Alter von 2 Stunden bzw. einem Jahr

Man sieht in Abb. 23, dass während der ersten Minuten nach dem Erwärmen über die Glastemperatur der Probe kein Kristallanteil messbar ist. Dies ist die Nukleierungsphase, in der die Sphärolithe zunächst als Keime auftauchen. Nach etwa 7 Minuten ist schließlich ein Anstieg der Kristallinität zu verzeichnen, der Kristallinitätsgrad nimmt dann kontinuierlich zu – die Sphärolithe wachsen. Deutlich erkennbar ist die Änderung der Steigung im zeitlichen Verlauf der Messwerte, die den Übergang von der primären zur sekundären Kristallisation repräsentiert. Dieser Übergang ist durch einen Kristallinitätsgrad von ca. 53% gekennzeichnet und findet nach ungefähr einer Stunde nach Kristallisationsbeginn statt. Das Ende der primären Kristallisation ist hier dadurch definiert, dass die gesamte Probe mit Sphärolithen ausgefüllt ist, d.h., diese aneinanderstoßen. Die primäre Kristallisation wurde bereits in einer früheren Arbeit ¹⁶ detailliert per Avrami-Analyse beschrieben [34]. Diese Methode kann man dazu verwenden, die Form der wachsenden Strukturen zu ermitteln, also ob beispielsweise Stäbchen, Kugeln, etc. die kristallisierenden Strukturen bilden [57]. Für PHB konnte ein stäbchenartiges Wachstum der Kristalle gefunden werden.

¹⁶dieser Arbeit vorangegangene Diplomarbeit

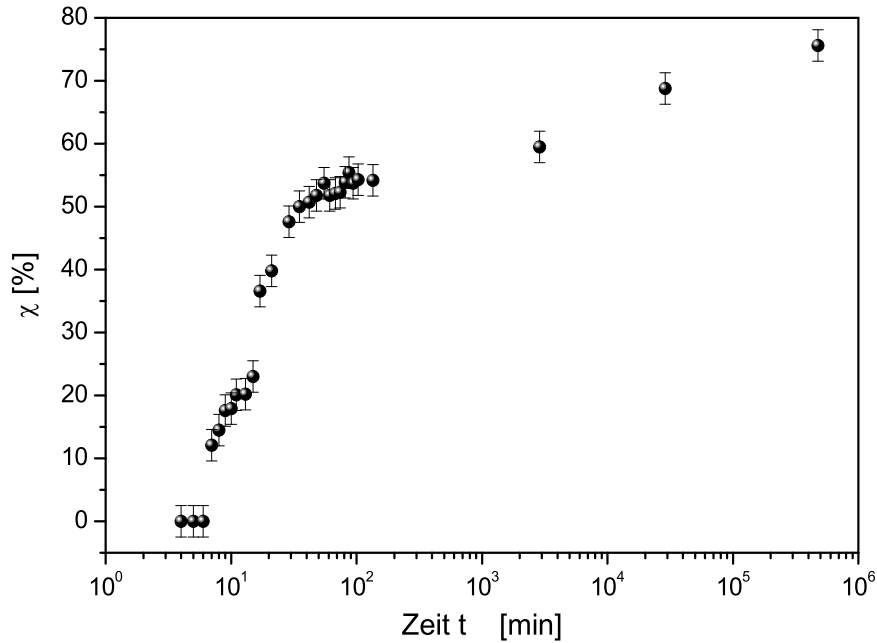


ABBILDUNG 23: Entwicklung des Kristallinitätsgrades von PHB während des Alterns

Im Anschluss an diesen ersten Kristallisationsmechanismus wird schließlich das Ausmaß des zweiten Mechanismus, der progressiven Kristallisation, deutlich: Der Kristallinitätsgrad steigt allmählich immer weiter an und erreicht nach etwa einem Jahr mehr als 75%, eine Sättigung ist nicht absehbar.¹⁷

Eine Avrami-Analyse ist im Bereich der sekundären Kristallisation nicht möglich, da kein maximaler Kristallinitätsgrad angegeben werden kann. Man findet jedoch, dass der Zuwachs des Kristallinitätsgrades ab etwa 53% näherungsweise einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von ca. 0,25 folgt, also

$$\chi_{sec} \propto t_{sec}^{1/4}. \quad (17)$$

Dieser Exponent macht die Schwierigkeit deutlich, mit der die sekundäre Kristallisation zeitlich fortschreitet und ist sogar noch niedriger als für rein diffusionsbegrenztes Wachstum, welches einem Potenzgesetz $\propto t^{1/2}$ im eindimensionalen Fall folgt. Man

¹⁷Zur Ergänzung: Eine Zunahme des E-Moduls mit der Zeit ist auf Grund dieser Tatsache plausibel und war zu erwarten. Frühere Untersuchungen haben bereits ergeben, dass der Modul linear mit der Kristallinität ansteigt [44].

beobachtet hier eine behinderte Diffusion bzw. Kristallisation, wobei diese Behinderung mechanischer Natur ist [31]. Das bedeutet, dass kristallisierendes Material rein physikalisch durch umgebende nicht kristallisierbare Spezies wie z.B. sehr kurze Ketten oder Verschlaufungen (engl. *entanglements*) eingeschränkt wird ¹⁸.

5.2.2 Größen von kristallinen und amorphen Schichten

Langperiode

Die Tatsache, dass der Kristallinitätsgrad während der progressiven Kristallisation noch merklich zunimmt, weist darauf hin, dass eine nicht unwesentliche Veränderung in den Kristallen sowie auch in den amorphen Bereichen während des Alterns vor sich geht.

Um Genaueres über Abstände von Lamellen zu erfahren, wurde zunächst die Langperiode, also der Schwerpunktsabstand der Lamellen von Proben unterschiedlichen Alters per Röntgenkleinwinkelanalyse ermittelt (s. Kap. 4.2), sowohl während der primären Kristallisation als auch während der sekundären.

In Abb. 24 sind einige Momentaufnahmen aus den Kleinwinkelmessungen während der primären Kristallisation zu sehen.

Dafür wurde eine noch in der Schmelze unter die Glasübergangstemperatur eingefrorene Probe aus dem Eis aufgetaut und in Abständen von 5 Minuten Messungen durchgeführt. Mit Laboranlagen wären derartige Messungen nicht möglich gewesen, da es mehrere Stunden gedauert hätte, um für die relativ schwach streuenden Polymerproben brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Auf Grund der hohen Intensität der Synchrotronstrahlung war es jedoch möglich, eine zufriedenstellende Messung innerhalb von 3 Minuten zu erhalten. Konkret wurde hier also jeweils 3 Minuten gemessen, dann 2 Minuten gewartet, dann erneut gemessen, etc.

Deutlich in der Graphik zu erkennen ist nun die sich entwickelnde Langperiode bei einem Streuvektor $q \approx 1 \text{ nm}^{-1}$. Die Streukurve mit der niedrigsten Intensität (schwarze Quadrate) in diesem Bereich repräsentiert dabei die geringste gemessene Altersstufe, d.h., ein Alter von einigen Minuten. Die Langperiode ist noch kaum ausgeprägt, erst in der nächsten Messung, einige Minuten später (hohle Kreise), tritt sie langsam hervor. In der letzten Messungen dieser Reihe (Probe etwas über eine Stunde alt) hat sie schließlich ihr Intensitätsmaximum erreicht. Dies ist einfach darauf zurückzuführen, dass sich die Kristalle hier ausbilden: Der Kristallinitätsgrad steigt stark an, was in einem Anstieg der zur Streuintensität beitragenden Streuzentren resultiert. Außerdem kann man beobachten, dass der Streuvektor, der der Langperiode entspricht, sich mit der Zeit nicht verändert – sie bleibt also während der primären Kristallisation konstant.

Anders sieht es aus, wenn man den Prozess der sekundären Kristallisation betrachtet, der sich, wie bereits zuvor erklärt, an die primäre Kristallisation anschließt, die

¹⁸s. Kapitel 2.3.2

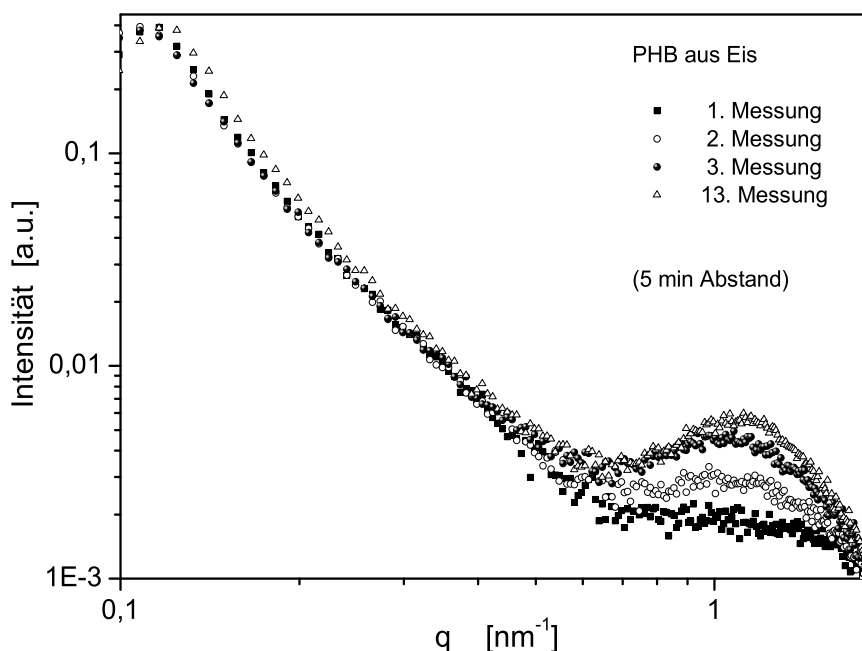


ABBILDUNG 24: Entwicklung der Langperiode während der primären Kristallisation

nach etwa einer Stunde beendet ist.

Dazu wurden Messungen in Abständen von Tagen bzw. Monaten herangezogen. Abb. 25 zeigt nun die jeweils ermittelte Langperiode aufgetragen gegen das Probenalter in Tagen. Man beachte wieder die logarithmische Zeitskala. Der erste Messpunkt stammt von einer etwa eine Stunde alten Probe, der letzte wurde nach einem Jahr aufgenommen. Es muss erwähnt werden, dass die abgebildeten Messwerte zum Teil von unterschiedlichen Proben stammen, da es natürlich nicht möglich war, zu all diesen Zeitpunkten Messungen am Hasylab durchzuführen. Deshalb wurden bereits vor der Messzeit entsprechende Proben hergestellt und bis zur Messung bei Zimmertemperatur gelagert. Bei der Herstellung wurde auf möglichst gleiche Herstellungsbedingungen geachtet.

Wie man in der Abbildung sieht, nimmt die Langperiode mit der Zeit signifikant zu. Sie steigt innerhalb eines Jahres von etwas über $5,4 \text{ nm}$ auf knapp $6,4 \text{ nm}$ an, also um über 18%.

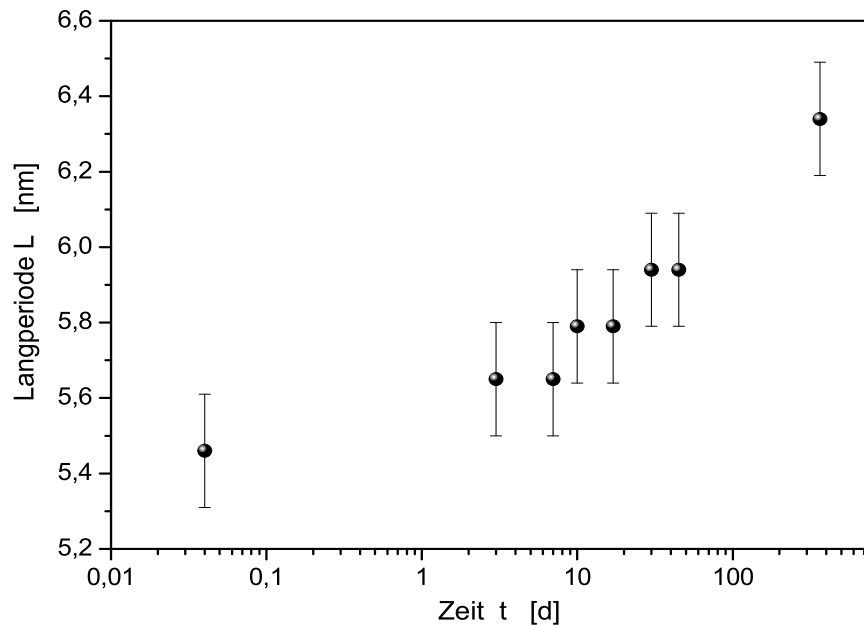


ABBILDUNG 25: Entwicklung der Langperiode während der sekundären Kristallisation

Lamellendicke

Die Langperiode steht im Zusammenhang mit der Dicke der Lamellen. Da sie aber lediglich Informationen über den Schwerpunktsabstand von Lamellen liefert, ist die beobachtete Zunahme von L zwar ein möglicher Hinweis auf eine Lamellenverdickung, aber noch nicht eindeutig. L setzt sich nämlich, wenn man von einem einfachen Zweiphasenmodell ausgeht, aus amorpher Schicht L_a und kristalliner Schicht L_k zusammen, also $L = L_a + L_k$. Man kann also aus dieser gemessenen Zunahme von L allein nicht entscheiden, ob sich L_k oder L_a oder beide vergrößern.

Abb. 26 soll dies in einem Schema verdeutlichen.

Dazu sind zwei Beispielmöglichkeiten für die zeitliche Entwicklung der Struktur gezeigt, wie sie bei einer beobachteten Zunahme der Langperiode theoretisch vorliegen könnte. Die Kristall-Lamellen sind darin mit l gekennzeichnet, die amorphen Bereiche mit a . Während in Möglichkeit 1 die Lamellendicken unverändert bleiben, vergrößert sich der amorphe Bereich, was zu einem Zuwachs der Langperiode führt. In Möglichkeit 2 werden die Kristall-Lamellen dicker, was ebenfalls eine Zunahme der Langperiode bewirkt.

Allein auf Grund dieser Beobachtung ist also noch nicht klar, wie sich die Kristalle entwickeln. Deshalb soll auf weitere Ergebnisse zurückgegriffen werden, die mehr Aufschluss geben können.

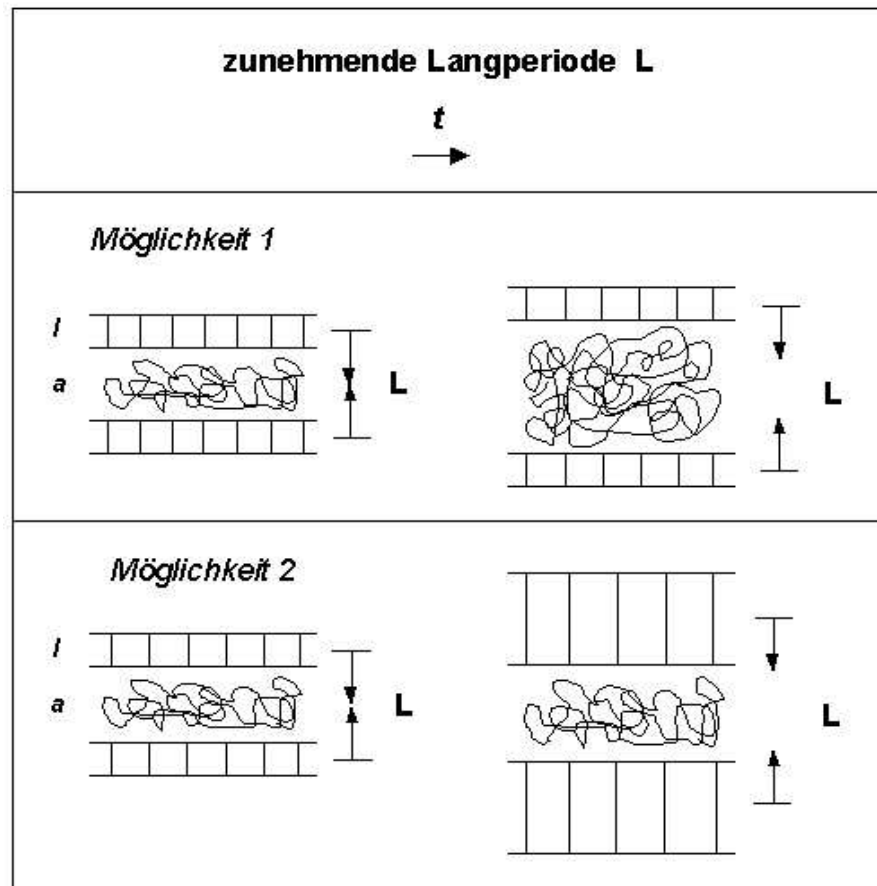


ABBILDUNG 26: Schematische Darstellung der Überstruktur. Verbindungsmoleküle, die die amorphen und kristallinen Bereiche zusammenhalten, sowie Kettenrückfaltungen an den Kristalloberflächen sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

Zum Einen kann man versuchen, mit Hilfe des Kristallinitätsgrades unter Annahme eines Zweiphasenmodells innerhalb der Lamellenbündel, die amorphen und kristallinen Schichtdicken L_a bzw. L_k getrennt zu ermitteln. Die Dicke der kristallinen Schicht ergibt sich nach Kapitel 4 dann aus

$$L_k = \chi \cdot L,$$

diejenige der amorphen Schicht aus

$$L_a = (1 - \chi) \cdot L,$$

wobei L für die Langperiode und χ für den Kristallinitätsgrad steht. Abb. 27 zeigt die so gewonnen Schichtdimensionen in PHB-Proben in Abhängigkeit von der Alterungszeit.

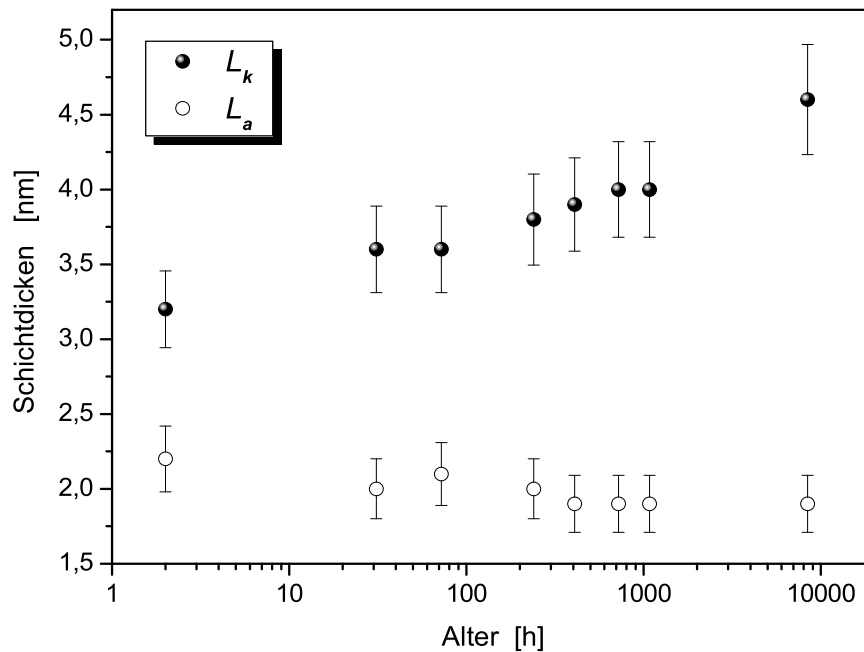


ABBILDUNG 27: Entwicklung der Dicken der amorphen und kristallinen Schichten in einer PHB-Probe während der Alterung

Aus der Abbildung kann man sehen, dass die Dicke der amorphen Schicht möglicherweise zu einer geringfügigen Abnahme tendiert, bei Berücksichtigung der Messgenauigkeit aber im Wesentlichen konstant bleibt. Die Kristalldicke hingegen zeigt eine signifikante Zunahme. Dies stellt schließlich einen Hinweis für eine Verdickung der Lamellen dar.

Um dies genauer nachzuprüfen, wurde desweiteren die Veränderung der Kristalldimensionen senkrecht zur (020)-, (110)- und (121)-Ebene als Funktion der Alterungszeit ermittelt. Dies kann man, wie in Kap. 4.2 beschrieben, aus der Auswertung der Reflexbreiten erreichen. In Abb. 28 sind diese Dimensionen in Abhängigkeit von der Alterungszeit dargestellt. Der betrachtete Zeitraum erstreckt sich über ein Jahr. Zur besseren Übersicht wurde die Zeit logarithmisch aufgetragen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der begrenzten Genauigkeit bei der Bestimmung der Halbwertsbreiten und bewegen sich in der Größenordnung von 10%. Die schwankenden Werte erschweren die Interpretation des Verlaufs von L_{020} und L_{110} . Man kann aber zumindest feststellen, dass sie keine signifikante Tendenz einer Zu- oder Abnahme mit der Zeit zeigen – die Kristalldimensionen bleiben in etwa konstant. Da man hier Komponenten in a- und b-Richtung des Kristalls hat, kann man schließen, dass sich Breite und Länge des Kristalls nicht wesentlich ändern, denn die a-Richtung zeigt in Richtung der Kristalllänge, die b-Richtung gibt seine Breite an. Anders verhält

es sich mit L_{121} .

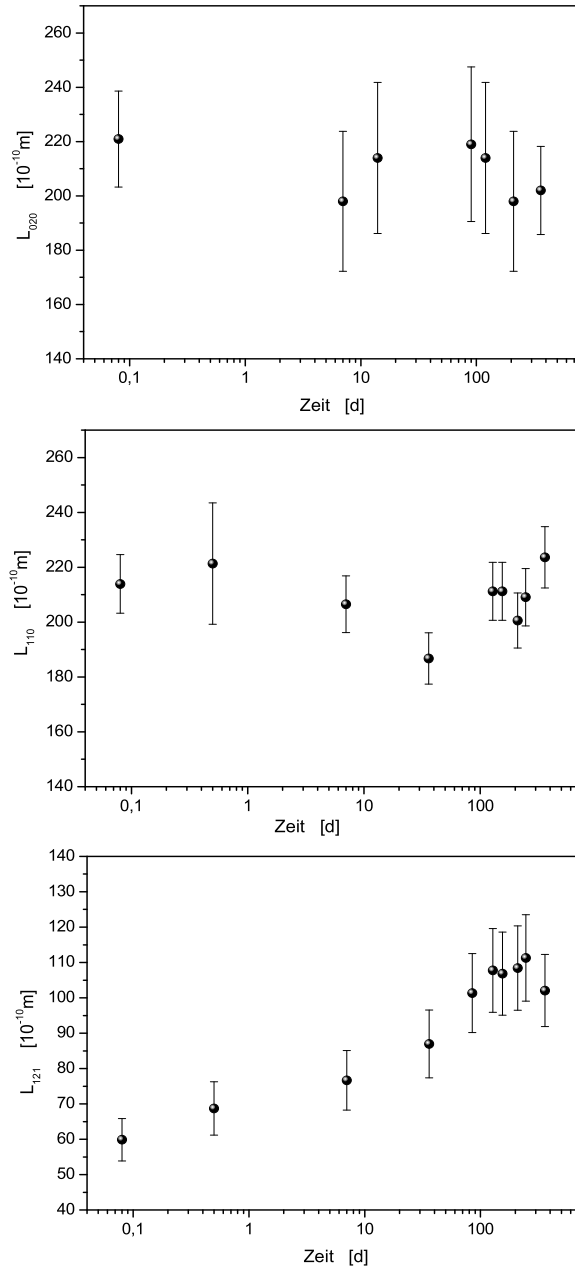


ABBILDUNG 28: Kristalldimensionen senkrecht zur (hkl) -Ebene:
oben: L_{020} , mitte: L_{110} , unten: L_{121}

Hier kann man eine deutliche Zunahme von 60 Ångström auf fast 120 Ångström er-

kennen, also ein Zuwachs von etwa 50% in einem Zeitraum von ca. 100 Tagen, danach ist kein Zuwachs mehr erkennbar. Da in diesem Fall eine Komponente in c-Richtung – das bedeutet in Kettenrichtung der gefalteten Polymerketten (die Langperiode hat eine Richtung in diese Dimension) – vorhanden ist, lässt sich das mit einer Verdickung der Lamellen interpretieren, denn a und b bleiben konstant.

Informationen über die Entwicklung der Dicke der Kristall-Lamellen während der Alterung wurden also auf verschiedene Arten gewonnen. Einmal mit Hilfe der Langperiode und des Kristallinitätsgrades, d.h. aus einer Kombination von Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung, einmal aus den Halbwertsbreiten der Reflexe aus der Röntgenweitwinkelstreuung. Beide Möglichkeiten lieferten das Ergebnis, dass die Lamellendicke tatsächlich innerhalb des betrachteten Zeitraumes von einem Jahr signifikant zunimmt, während die anderen Dimensionen der Lamelle relativ unverändert bleiben. Die progressive Kristallisation scheint sich also in erster Linie auf die Dicke der Lamellen auszuwirken.

Nun stellt sich die Frage nach der Ursache, die diese Verdickung vorantreibt. Weiter oben wurde gezeigt, dass die sekundäre Kristallisation äußerst langsam vor sich geht, was auf eine behinderte Diffusion von Polymerketten hindeutet. Möglicherweise ist der Kristallisationsprozess in der sekundären Kristallisation begrenzt durch konkurrierendes Wachstum (engl. *competitive growth*). Dieses strebt nach einer Reduktion der totalen Oberflächenenergie, ist also thermodynamisch getrieben. Minimale Oberflächenenergie wäre also theoretisch durch einen einzigen großen Kristall gegeben. Bei einer gewissen Verteilung der Kristallgrößen besteht das Bestreben des Systems, Polymermaterial von kleineren Kristallen zu größeren zu transportieren und diese noch größer wachsen zu lassen, wodurch sich die kleinen schließlich auflösen. Es ist also ein Materialtransport nötig, der durch umgebende Ketten mechanisch behindert wird.

Letztendlich findet eine Vergrößerung der Kristallverteilung statt (engl. *coarsening*) [58]. Dieses Phänomen wird in der englischsprachigen Literatur auch als *Ostwald ripening*¹⁹ bezeichnet [60]. Ng *et al.* haben diesen Mechanismus des *coarsening* bei biologischen Makromolekülen beobachtet [62]. Diese Idee liegt nicht zuletzt deshalb nahe, weil sich das System ganz offensichtlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, was man an der stetig zunehmenden Kristallinität erkennt. Die Langsamkeit dieser Zunahme ist, wie bereits erwähnt, durch eine stark diffusionskontrollierte Kinetik zu erklären. Dies alles sind Hinweise für *Ostwald ripening*. Damit lässt sich auch die gefundene Zunahme der Lamellenperiodizität mit der Alterungszeit bzw. die Lamellenverdickung erklären. Man kann sich dies in etwa vorstellen wie es in Abb. 29 skizziert ist. Die Abbildung zeigt zwei schematische Momentaufnahmen der Struktur innerhalb der PHB-Sphärolithe. Die geordneten stäbchenartigen Gebilde stellen die Kristall-Lamellen dar, mit *l* bezeichnet, die ungeordneten Strukturen repräsentieren die amorphen Bereiche (*a*). Links im Schema ist die Situation in jungen Proben dargestellt. Die Lamellen wachsen nach der Keimbildung zunächst kinetisch getrieben aus den zum Teil sporadisch gebildeten Keimen heraus

¹⁹engl. *ripening* = Reifung

und sind anfangs deshalb relativ dünn. Ein gewisser Schwerpunktsabstand zwischen ihnen, definiert durch die Langperiode L , liegt vor. Das System befindet sich jedoch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, das Volumen-zu-Oberflächenverhältnis der vorliegenden Kristall-Lamellen ist noch ungünstig. Eine gewisse kritische Dicke oder Dimension ist nötig, um ein Gleichgewicht herzustellen [61]. Während die Probe nun altert – dargestellt durch den Zeitpfeil t – versucht das System durch *Ostwald ripening* dieses Verhältnis zu verändern und die günstigste Kristallgröße zu erreichen. Dabei werden kleinere Kristalle aufgelöst, größere werden auf deren Kosten noch größer und die Langperiode steigt folglich.

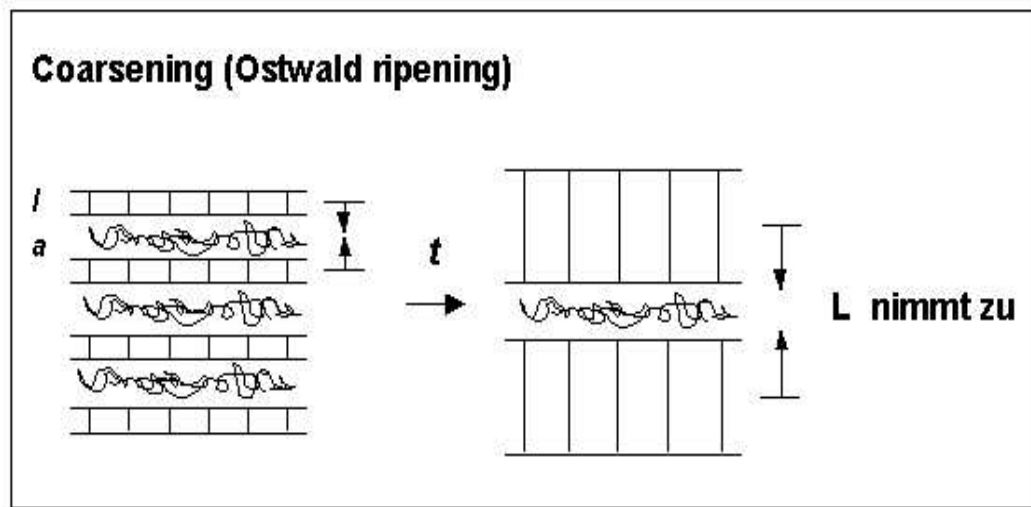


ABBILDUNG 29: Vergrößerung der Langperiode auf Grund von Ostwald ripening

Während dieser Reifungsprozesse wird gleichzeitig amorphes Material in die kristalline Phase mit eingebaut, was sich in einem Anstieg des Kristallinitätsgrades bemerkbar macht.

Durch derartige Umlagerungen von Polymerketten werden möglicherweise Ketten in amorphen Bereichen, z.B. tie-Moleküle, gedehnt, überstreckt und eingeschränkt, wodurch die Ketten weniger flexibel werden – die Folge ist also eine geringere Beweglichkeit und damit makroskopisch gesehen eine Versprödung des Materials.

Scandola *et al.* beobachteten anhand dynamisch-mechanischer Messungen, dass Einschränkungen der Beweglichkeit der amorphen Ketten mit der Zeit zunehmen [52]. Auch deKoning *et al.* konnten dies feststellen [63]. Eigene Arbeiten über dielektrische Messungen während der Kristallisation zeigten eine Abnahme des dielektrischen Verlustes während der progressiven Kristallisation [34], [56]. Abb. 30 stammt aus diesen früheren Untersuchungen ²⁰. Sie zeigt den dielektrischen Verlust zu verschiedenen

²⁰Die dielektrischen Messungen sind nicht Gegenstand dieser Arbeit, weswegen auf die Methode nicht weiter eingegangen wird. Die gezeigten Ergebnisse sollen jedoch die Basis der hier gemachten Überlegungen aufzeigen.

Zeitpunkten während der primären und sekundären Kristallisation. Der dielektrische Verlust stellt ein Maß für die Kettenbeweglichkeit dar. Man erkennt deutlich, dass der Verlust bis etwa 60 min relativ konstant bleibt und danach drastisch abfällt. Dies bedeutet, dass die Kettenbeweglichkeit in den amorphen Bereichen erst nach der primären Kristallisation, die im hier verwendeten PHB ²¹ nach etwa einer Stunde beendet ist, stark zurückgeht.

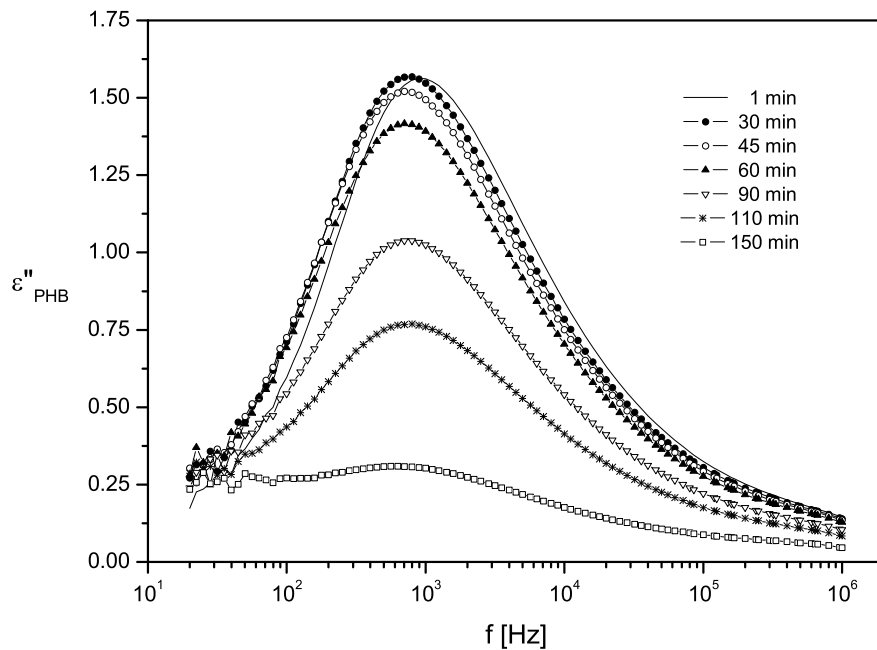


ABBILDUNG 30: Entwicklung des dielektrischen Verlustes von PHB während der Kristallisation ([56])

5.2.3 Alternativer Ansatz: Helixtransformation

Neben dem Mechanismus zur Reduktion der Oberflächenenergie gibt es eine zweite mögliche treibende Kraft, die eine Lamellenverdickung verursachen könnte. Gehen wir davon aus, dass die Lamellen zunächst – kinetisch bedingt – in Form von 3/1-Helices wachsen, bevor sie sich – thermodynamisch bedingt – durch kooperative Prozesse zu 2/1-Helices umlagern. Die Moleküle der 3/1-Helixkonformation sind gegenüber der 2/1-Form um ca. 50% gestaucht ²², sodass eine sprunghafte Verdickung der Lamellen bei der Umwandlung stattfindet.

²¹In diesen Messungen wurde ein PHB-Material der Firma ICI verwendet, welches eine etwas kürzere primäre Kristallisation aufweist als das Biomer-Material.

²²s. dazu Kapitel 2.2

Derartige Helix-Helix-Transformationen können bei Proteinen oder Polynukleotiden beobachtet werden. Im Polymer Polyprolin kann man beispielsweise in Lösung eine Helix-Helix-Konformationsumwandlung bewirken, indem man die Lösungsmittelkonzentration verändert [59].

Wie in der Charakterisierung erwähnt, kennt man die 3/1-Struktur in PHB nur aus Oligomeren, d.h. sie entsteht nur, wenn die Kristalle viel Platz haben. Dann aber bevorzugt, denn sie ist die eigentlich energetisch günstigere Struktur. Dies wäre im jungen, noch geringer kristallinen Material evtl. der Fall, im älteren hochkristallinen Material nicht mehr, hier ist die dichtere Kristallpackung der 2/1-Struktur energetisch am günstigsten. Vorher wurde außerdem erwähnt, dass die Ganghöhe beider Helix-Konformationen gleich ist (etwa $0,6\text{ nm}$), nur dass man bei der 3/1-Helix 3 Monomere darin unterbringen muss, während in der 2/1-Helix nur 2 Monomere die Ganghöhe festlegen. Bei einer Umwandlung von einer 3/1- in eine 2/1-Struktur wäre also ein Zuwachs der c-Dimension des Kristalls um 50% zu erwarten – genau das wurde gemessen. Leider kann man mittels Röntgenweitwinkelstreuung die 3/1-Struktur nicht eindeutig erkennen, da viele Reflexe im Streudiagramm für beide Strukturen dieselben sind, z.B. auch der wichtige (020)-Peak, und ein nur in der 3/1-Konformation vorkommender (003)-Reflex mit dem (212)-Reflex der 2/1-Struktur zusammenfällt. Es gibt also bisher keinen eindeutigen Beweis für diese Mutmaßung. Trotzdem ist es ein durchaus interessanter Gedanke, dass eine evtl. thermodynamisch getriebene Umwandlung von der kinetisch bedingten 3/1-Konformation in die Gleichgewichtskonformation der 2/1-Helix interne Spannungen, Risse hervorruft und Schäden mit folgender Versprödung verursacht.

5.3 Sphärolithmorphologie

Nachdem bereits die PHB-Kristalle im Verlauf der Alterung betrachtet wurden, soll schließlich noch ein Blick auf eine Längenskala höher geworfen werden: die Sphärolithmorphologie.

Wie bereits in Kap. 2 erklärt, wachsen in den Sphärolithen die Kristall-Lamellen aus einem Keim radial nach außen. In früheren Arbeiten konnte durch *Avrami*-Analysen des Kristallwachstums festgestellt werden, dass während der primären Kristallisation ein eindimensionales Wachstum vorliegt (Avrami-Exponent zwischen 1 und 2), d.h., die Lamellen wachsen stäbchenförmig nach außen, was man sich ähnlich einem Seeigel vorstellen kann [34].

Es lohnt sich also durchaus, einen weiteren Blick auf die Sphärolithmorphologie zu werfen und wenn möglich, einen Einblick in ihre zeitliche Entwicklung zu gewinnen. Hier werden die Ergebnisse aus der Röntgenkleinwinkelstreuung interessant, denn aus ihnen kann man Aussagen über Größenordnungen im Bereich von mehreren 10 nm bis einigen 100 nm treffen. Die aus der Steigung der linearen Bereiche der Röntgenkleinwinkeldiagramme ermittelte massenfraktale Dimension steigt mit zunehmendem Probenalter von 2,3 auf 2,7 an. Das bedeutet, dass die Objekte eine fraktale Struktur aufweisen, deren fraktale Dimension sich mit dem Alter erhöht. Die interessante Tatsache, dass diese kleiner als 3 ist, bedeutet, dass PHB-Sphärolithe offenbar selbstähnliche Objekte sind.

Durch Betrachtung der REM-Aufnahme in Abb. 31 einer mehrere Monate alten, geätzten PHB-Probe kann man einen optischen Eindruck von dieser Erkenntnis bekommen. Die Aufnahme zeigt einige Sphärolithe mit den aus Keimen radial nach außen wachsenden Lamellenbündeln, die durchaus an fraktale Objekte wie z.B. Eiskristalle erinnern.

In Abb. 32 sieht man eine noch stärker vergrößerte Aufnahme. Man kann erkennen, wie die Sphärolithkristalle aus Lamellenbündeln einzelner Lamellen aufgebaut sind. Wie man aus dem Maßstab in etwa ersehen kann, liegt die Größenordnung der Dicke der Lamellenbündel bei einigen 100 Nanometern, was auf Grund der Ergebnisse aus den Röntgenweitwinkelabschätzungen zu erwarten war. Diese besitzen Querausdehnungen im Nanometerbereich, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Außerdem sieht man, wie sich die Lamellenbündel verzweigen, um den Raum auszufüllen – allerdings füllen sie ihn nicht komplett aus, da die fraktale Dimension unter 3 liegt. Diese Tatsache ist nicht zuletzt dahingehend wichtig, als dies möglicherweise wichtige Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Materials haben könnte, wie z.B. eine Abhängigkeit von der Größe der Sphärolithe.

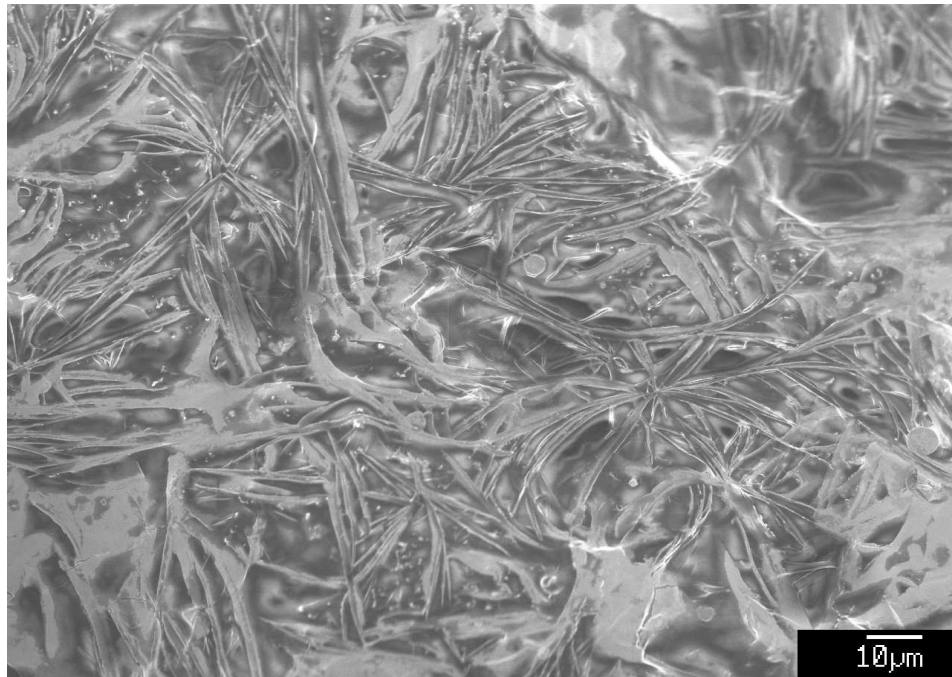


ABBILDUNG 31: REM-Aufnahme von Kristallen in PHB-Sphärolithen

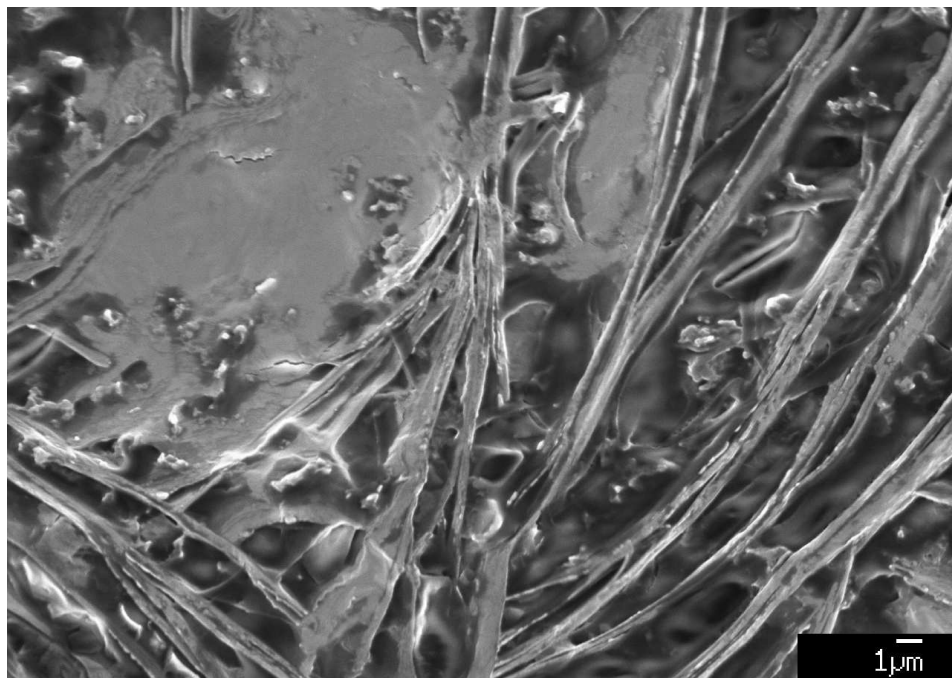


ABBILDUNG 32: REM-Aufnahme von Kristallen in PHB-Sphärolithen
(stärkere Vergrößerung als in Abb. 31)

6 Beeinflussung der Struktur durch Tempern

Das vorherige Kapitel hat gezeigt, dass PHB-Material, das bei Zimmertemperatur auskristallisiert wurde, über einen langen Zeitraum hinweg drastische Veränderungen bzgl. des Kristallinitätsgrades, der Kristalldimensionen und der Morphologie zeigt, während sich die mechanischen Eigenschaften deutlich verändern – eine Versprödung tritt ein. Das Polymer ist nach der primären Kristallisation nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht, eine progressive Kristallisation findet statt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass dadurch amorphe Bereiche zunehmend eingeschränkt und Ketten verspannt werden, wodurch die Proben an Elastizität verlieren. Diese Schädigungen könnten vor allem deshalb zustandekommen, weil die Kettenbeweglichkeit bei Zimmertemperatur sehr niedrig, das Material sehr viskos ist (s. oben).

Mit diesem Wissen lässt sich nun vermuten, dass das Tempern von Proben bei einer geeigneten Temperatur und Temperzeit die Lösung sein könnte, um diese negativen Veränderungen zu verhindern. Die Idee ist folgende: Eine ausreichende Wärmezufuhr kurz nach Abschluss der primären Kristallisation sollte die Kettenbeweglichkeit eine Zeit lang hoch genug halten, um die Kristallisation schneller und schadloser ablaufen zu lassen, bis sich ein Kristallinitätsgrad eingestellt hat, bei dem sich das System annähernd im Gleichgewicht befindet. So haben z.B. dynamisch-mechanische Messungen von Owen [14] einen deutlich höheren dynamischen Verlust nach einer Temperbehandlung von PHB gezeigt, ein deutliches Zeichen für eine höhere Beweglichkeit der Polymerketten in den amorphen Bereichen.

Bisher wurden schon einige Experimente an getempertem PHB und PHB/HV durchgeführt. So fanden bereits Cakmak und Mitarbeiter [36], dass eine Temperatur zwischen 135°C und 150°C ideal für eine Spritzgussverarbeitung unterhalb des Schmelzpunktes von PHB/HV ist. Hobbs und Barham beobachteten das Bruchverhalten von gealtertem und getempertem PHB [64], [65] und verzeichneten deutliche Verbesserungen durch Tempern über 110°C .

6.1 Verjüngung

Vor allem deKoning *et al.* untersuchten schon recht ausführlich strukturelle und mechanische Eigenschaften von getempertem PHB [53], [54]. Sie berichteten über eine Verbesserung der Elastizität von bereits gealtertem Material, welches sie im Nachhinein einer Temperbehandlung unterzogen haben. Eine „Verjüngung“ wurde erreicht, die sich auch in einer Erhöhung der Kettenbeweglichkeit äußerte.

Für diese Arbeit sollte dieses Verjüngungsphänomen detaillierter untersucht werden. Eine bei Zimmertemperatur auskristallisierte und 1 Jahr gelagerte PHB-Probe wurde in mehrere Stücke geteilt und diese jeweils bei einer Temperatur von 120°C im Ölbad getempert. Dabei wurde die Temperzeit variiert. Auf Grund der hohen Viskosität von Polymeren dauert es einige Zeit, bis strukturelle Veränderungen stattfinden. Zu kurzes Tempern könnte also möglicherweise weniger bewirken, zu langes Tempern ruft meist eine Denaturierung des Materials hervor, was ebenso wenig

wünschenswert ist. Nach dieser Behandlung wurde die Probe bei Zimmertemperatur gelagert und 6 Wochen später erneut vermessen. Der Einfluss der Temperzeit auf Struktur und Eigenschaften des Materials sowie die Dauerhaftigkeit der beobachteten Veränderungen wird im Folgenden analysiert.

6.1.1 Strukturelle Veränderungen

Ein Vergleich zwischen einer getemperten und einer ungetemperten Probe soll dem Leser zunächst klar machen, wie sich Tempern allgemein auf das Material auswirkt. Abb. 33 zeigt beispielhaft das Röntgenweitwinkeldiagramm einer getemperten und einer ungetemperten Probe.

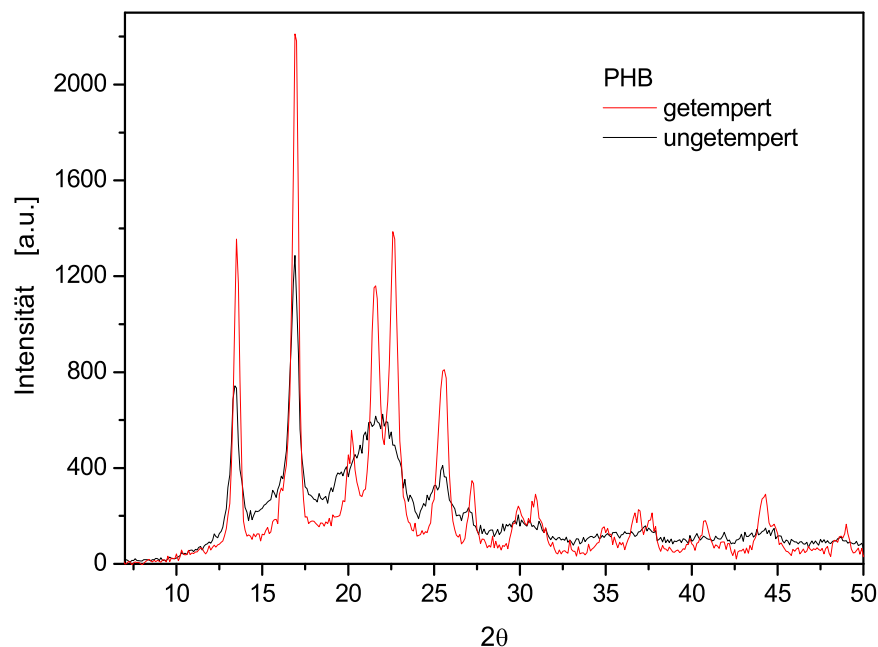


ABBILDUNG 33: Auswirkungen des Temperns: Beispiel eines Röntgenweitwinkeldiagramms von getempertem bzw. ungetempertem PHB.

Deutlich erkennbar ist, dass sich der amorphe Untergrund durch das Tempern verkleinert. Dies deutet auf eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades hin. Desweiteren werden die Kristallreflexe schmaler, sie treten schärfer hervor und werden zum Teil erst durch Tempern aufgelöst, was besonders ausgeprägt an den drei Reflexen zwischen 19° und 24° sichtbar wird. Das ist wiederum ein Hinweis dafür, dass in getempertem Material größere Kristalle vorliegen.

Zunächst interessiert natürlich genauer der Einfluss auf den Kristallinitätsgrad. Dazu betrachte man ein Röntgenweitwinkelstreudiagramm einer Probe, das kurz nach der Temperbehandlung, sowie 6 Wochen später mit dem Diffraktometer aufgenommen wurde (Abb. 34).

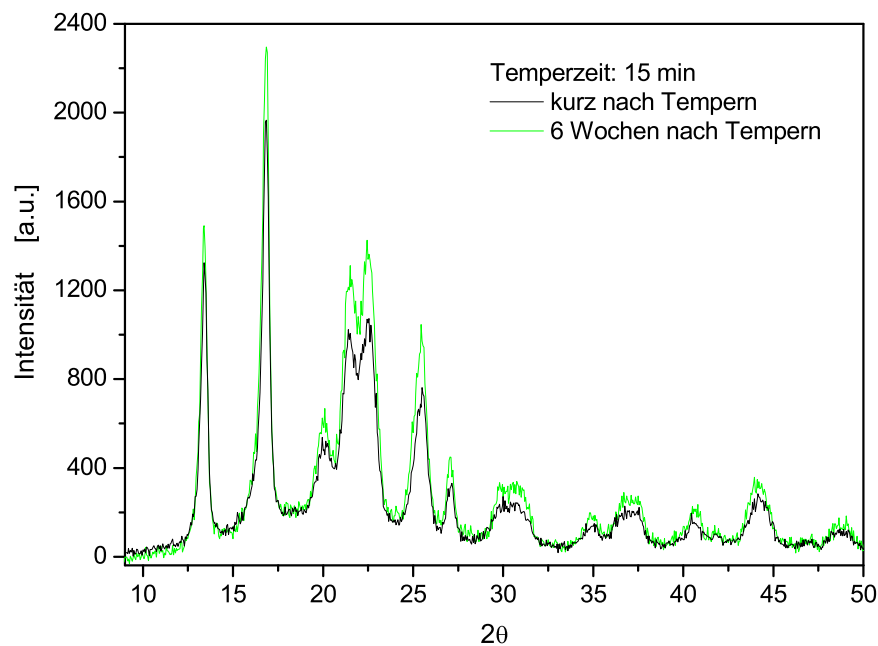


ABBILDUNG 34: WAXS-Diagramm von verjüngter und wieder gealterter Probe

Im Diagramm ist die Streuintensität (in willkürlichen Einheiten) der Probe gegen den doppelten Streuwinkel aufgetragen. Zunächst lässt sich feststellen, dass das Tempern keine Veränderung der Kristallstruktur zur Folge hatte, was allerdings aus bisheriger Erfahrung auch nicht zu erwarten war. Wenn man die Reflexe beider Messungen vergleicht, so erkennt man bereits, dass diese sich in ihrer Winkellage nicht verändern, sie liegen genau übereinander. Dies bedeutet, dass sich weder Art noch Dimension der Einheitszellen verändern. Es treten auch keine neuen Reflexe auf, die auf Strukturveränderungen hindeuten würden. Wie allerdings deutlich zu erkennen ist, bleibt der amorphe Untergrund vom Zeitpunkt der Verjüngung bis zum betrachteten Zeitpunkt 6 Wochen später unverändert, die Kristallreflexe nehmen jedoch an Intensität zu, d.h., der Kristallinitätsgrad steigt an. In der folgenden Abb. 35 sind die Kristallinitätsgrade für alle betrachteten Temperzeiten für die beiden Messzeitpunkte dargestellt. 0 min Temperzeit steht im Diagramm für eine 1 Jahr alte, ungetemperte Vergleichsprobe. Betrachtet man zunächst nur die Messreihe kurz nach dem Tempern (ausgefüllte Kreise), so sieht man, dass die Kristallinität mit zunehmender Temperzeit ebenso leicht ansteigt, von etwa 73 - 74% bis ca. 79%.

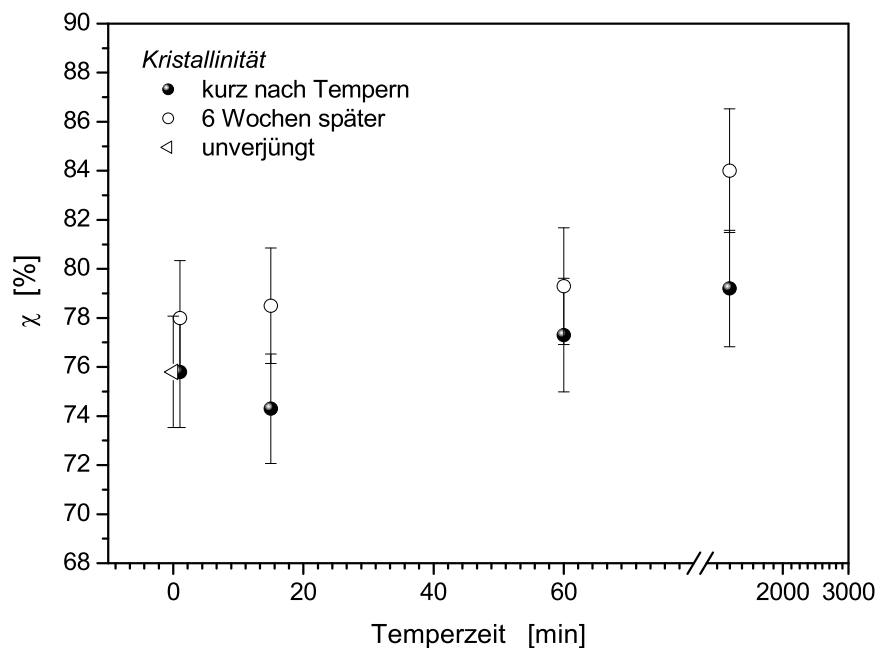


ABBILDUNG 35: Kristallinität von gerade verjüngter und wieder 6 Wochen gealterter Proben sowie einer unverjüngten Vergleichsprobe als Funktion der Zeit

Durch Umlagerungen werden Kristalle vergrößert oder perfektioniert, d.h., Fehler ausgeheilt. Nach 6 Wochen Lagerung bei Zimmertemperatur sieht die Situation etwas anders aus. Der Kristallinitätsgrad hat für alle Temperzeiten weiter zugenommen, für die am längsten getemperte Probe sogar bis auf 84%. Außerdem konnte der progressiven Kristallisation durch die Verjüngung nicht, wie erhofft, Einhalt geboten werden. Der Anstieg der Kristallinität lässt vermuten, dass die Kristalle größer werden. Es stellt sich nun noch die Frage, in welche Richtungen sich der Kristall ausdehnt. Dazu betrachte man die Kristalldimensionen für die drei ausgewählten Richtungen senkrecht zur (020)-, (110)- und (121)-Ebene. Die Ergebnisse sind in Abb. 36 für alle Temperzeiten aufgetragen. Interessanterweise ist im Mittel kein signifikanter Unterschied zwischen den Messungen kurz nach dem Tempern bzw. 6 Wochen später zu verzeichnen, was besonders in der dritten Graphik für L_{121} auffällt. Die Ursache für den erhöhten Wert bei 60 min bleibt unklar ²³.

²³In Kapitel 6.2 wird sich noch zeigen, dass eine Temperzeit von 60 min für das weitere Vorgehen uninteressant ist. Aus diesem Grund wurde die Ursache des Effekts nicht weiter verfolgt.

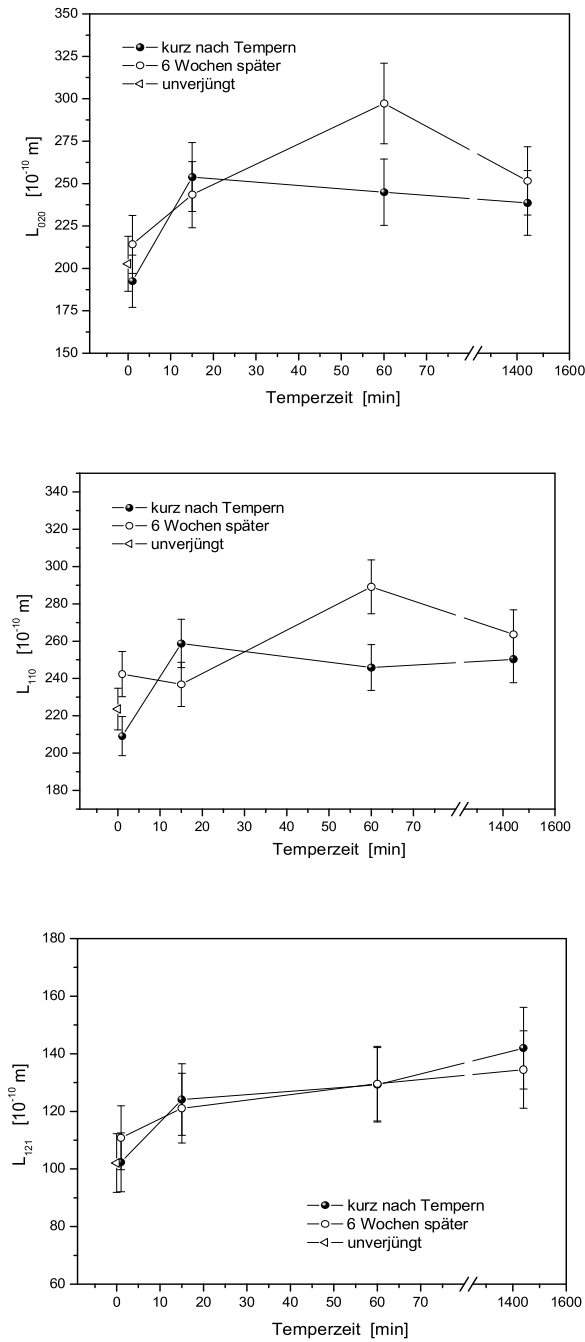


ABBILDUNG 36: Kristalldimensionen von verjüngten Proben sowie einer unverjüngten Vergleichsprobe in Abhängigkeit von der Temperaturzeit

Die Zunahme des Kristallinitätsgrades während der sechswöchigen Lagerung könnte möglicherweise aus einer Neubildung von Kristallen resultieren. Betrachtet man die Unterschiede, die sich durch die verschiedenen Temperzeiten ergeben, so findet man eine leichte Vergrößerung der Kristalle in den getemperten Proben im Vergleich zur unverjüngten – relativ unabhängig von der Temperzeit. Die Wärmezufuhr ermöglicht Umlagerungen bzw. Kristallisationsprozesse. Insgesamt heißt das, dass man mit diesem Verjüngungsverfahren grundsätzlich eine geringe Vergrößerung der Kristalle durch das Tempern erreicht, die sich aber durch das Altern nicht weiter fortsetzt.

Interessant ist nun die Tatsache, dass bei den verjüngten Proben, die zuvor bereits um 1 Jahr gealtert waren, nach weiterem Altern von 6 Wochen keine Lamellenverdickung mehr auftritt, bei unbehandelten Proben ist jedoch nach 6 Wochen Alterungszeit bereits eine Verdickung feststellbar (s. Abb. 28). Dies ist aber durchaus plausibel, da die Kristalldicke der bereits ein Jahr alten und verjüngten Proben sich höchstwahrscheinlich durch *coarsening* bereits einem gewissen Gleichgewichtszustand, d.h. einem Zustand mit günstigem Verhältnis Volumen-zu-Oberfläche, weitgehend angenähert hatte – die Kristalle sind ja bereits größer als in jungen Proben. Dies alles sind Hinweise dafür, dass diese „Verjüngung“, wie sie schon von deKoning und Mitarbeitern beschrieben wurde, mit Sicherheit keine vollständige Wiederherstellung des „Urzustandes“ sein kann, da der Kristallinitätsgrad sowie die Kristalldimensionen nicht auf Werte zurückgehen können, die in sehr jungen Proben vorliegen. Nun stellt sich natürlich die Frage, welche mechanischen Eigenschaften mit den eher ungünstig anmutenden strukturellen Veränderungen durch das Verfahren einhergehen. Dies soll im folgenden Abschnitt betrachtet werden.

6.1.2 Mechanische Eigenschaften

Wie im Kapitel über die Alterung auch, soll zunächst der elastische Modul zu allen im vorigen Abschnitt analysierten Proben betrachtet werden. Dabei sei gesagt, dass alle mechanischen Messungen unmittelbar nach der jeweiligen zugehörigen Röntgenmessung durchgeführt wurden, also annähernd zeitgleich. Abb. 37 zeigt die Ergebnisse.

Die Resultate sind durchaus überraschend, wenn man sich an die Röntgenanalyse erinnert. Obwohl der Kristallinitätsgrad kurze Zeit nach dem Tempern hoch ist und die Kristalle groß sind, ist der Modul bereits für eine Temperzeit von einer Minute von 4800 MPa auf 3000 MPa zurückgegangen, nach 15 Minuten Tempern sogar bis auf 2600 MPa . 6 Wochen später hat sich die Situation erneut verändert. Der Modul hat wieder die Werte des Zustandes der um 1 Jahr gealterten unverjüngten Probe erreicht. Für Proben, die länger als 15 Minuten getempert wurden, hat er sich sogar weiter vergrößert, bis maximal 5600 MPa . Ähnlich verhält es sich mit der Bruchdehnung, wie in Abb. 38 zu sehen ist. Kurz nach dem Tempern (gefüllte Kreise) nimmt sie sehr stark zu, auf etwa das 3fache vom Wert des unbehandelten Materials. 6 Wochen später jedoch ist von den positiven Veränderungen nichts mehr zu sehen.

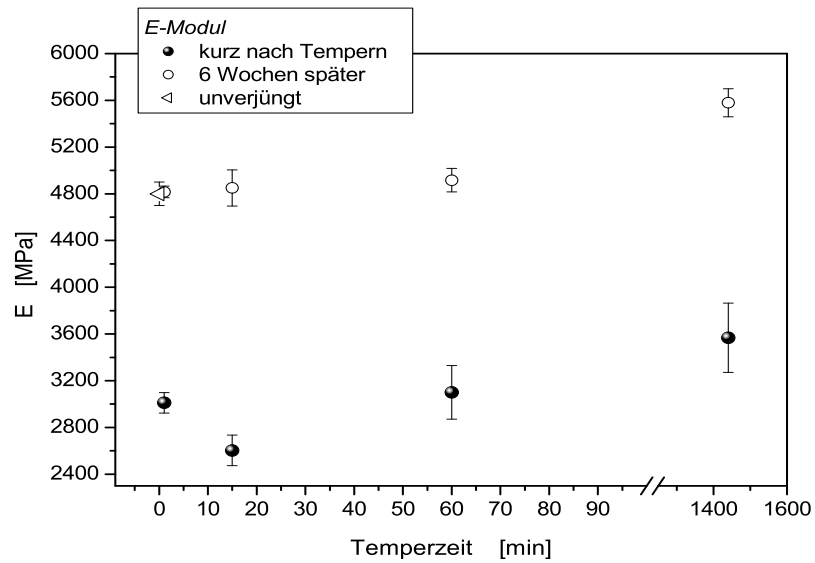


ABBILDUNG 37: *E-Modul von gerade verjüngten und wieder 6 Wochen gealterten Proben sowie einer unverjüngten Vergleichsprobe*

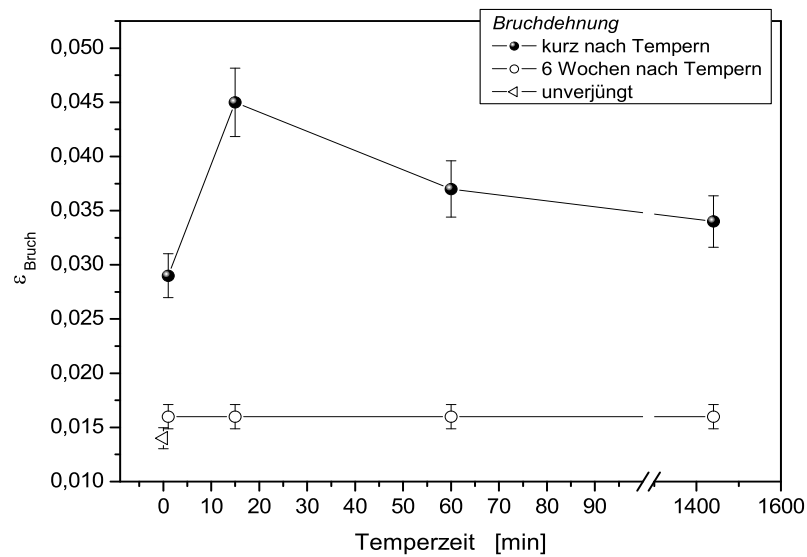


ABBILDUNG 38: *Bruchdehnung von gerade verjüngten und wieder 6 Wochen gealterten Proben sowie einer unverjüngten Vergleichsprobe*

Die maximale Dehnung geht in etwa auf den Ausgangswert der ungetemperten Probe zurück. Zusammengefasst heißt das, dass durch die Temperbehandlung zwar eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden kann, diese jedoch nicht nachhaltig ist.

Es gibt keinen Hinweis darauf, dass dieser zunächst beobachtbare Verjüngungseffekt seine Ursache in einer grundsätzlichen Änderung der Struktur hat und damit auf lange Sicht erhalten bleiben kann. Die Röntgenanalysen zeigen eindeutig, dass die Kristallstruktur durch Tempern nicht in einer Weise verändert werden kann, die eine höhere Elastizität des Materials zur Folge hat. Im Gegenteil: Das Tempern lässt die Kristalle noch größer werden, was in sehr hohen Kristallinitätsgraden resultiert und sich außerdem in einem noch höheren Modul äußert, als man ihn in unbehandeltem gealterten Material findet.

Dies wirft natürlich unweigerlich die Frage auf, warum überhaupt kurzzeitig eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Sinne von niedrigen Moduli bzw. hohen Bruchdehnungen trotz des hohen Kristallinitätsgrades erreicht werden konnte.

Eine Erklärung dafür wäre, dass der Effekt lediglich durch eine kurzfristige Erhöhung der Kettenbeweglichkeit in den amorphen Bereichen hervorgerufen wird, die schließlich die niedrigen Moduli und hohen Bruchdehnungen verursacht. Auf Grund der hohen Viskosität des Materials wäre es möglich, dass es einige Zeit (Zeitraum von Tagen) dauert, bis die Ketten wieder relaxieren²⁴ und in ihren alten Zustand – in diesem Fall sogar den „gealterten“, also den einer 1 Jahr alten Probe – zurückkehren. Dies ist durchaus vorstellbar, da man auch bei der Alterung unbehandelter Proben Veränderungen über lange Zeiträume hinweg beobachtet. Man denke nur an die progressive Kristallisation. Das Tempern ermöglicht sogar noch weitere Kettenumlagerungen und Kristall-Perfektionierungen durch die Wärmezufuhr, was die Versprödung des Materials eher weiter vorantreibt.

An dieser Stelle soll auch noch einmal die Idee der 3/1- nach 2/1-Helix-Umwandlung erwähnt werden, denn sie würde durchaus ins Konzept passen. Die Idee basiert auf der beobachteten Lamellenverdickung bei der konventionellen Alterung (vorheriges Kapitel). Bei der erneuten Alterung nach der Verjüngung konnte keine Lamellenverdickung mehr festgestellt werden. Der einfache Grund dafür wäre, dass natürlich keine Helix-Umwandlung mehr stattfindet, weil die verjüngte Probe zuvor bereits ein Jahr alt war, die Umwandlung also bereits vollzogen war. Dies untermauert dann wiederum die Vermutung, dass durch das Tempern lediglich für einige Zeit die Kettenbeweglichkeit steigt und die mechanischen Eigenschaften solange verbessert, bis die Ketten relaxiert sind.

²⁴Der Begriff „relaxieren“ soll hier im Sinne von „in den Bewegungszustand vor der Verjüngung zurückkehren“ verstanden werden.

6.2 Auswirkungen des Temperns bei verschiedenen Temperaturen

Wie der vorangegangene Abschnitt gezeigt hat, kann durch Tempern von bereits gealterten Proben nicht sonderlich viel an Materialverbesserung erreicht werden, außer einer kurzfristigen Zunahme an Duktilität. Aus den Alterungsexperimenten konnten viele Informationen über Veränderungen von Struktur, Kristallinitätsgrad, etc. gewonnen werden. Es wurde gefunden, dass sich das Material nach der primären Kristallisation in einem starken thermodynamischen Ungleichgewicht befindet. Die Experimente zeigten, dass mit den dadurch getriebenen strukturellen Veränderungen die mechanische Versprödung einhergeht. Die Vermutung war, dass dadurch die elastischen Bereiche, also die amorphen Kettenteile immer mehr eingeschränkt (man denke an die sehr langsame behinderte Diffusion) bzw. beschädigt (Kettenüberstreckung, Risse, etc.) werden. Durch die Verjüngungsmethode lassen sich diese Schäden nicht rückgängig machen. Was aber, wenn man junge Proben, d.h. nicht viel älter als ein Tag, die noch gute mechanische Eigenschaften aufweisen, einer Temperierung unterzieht?

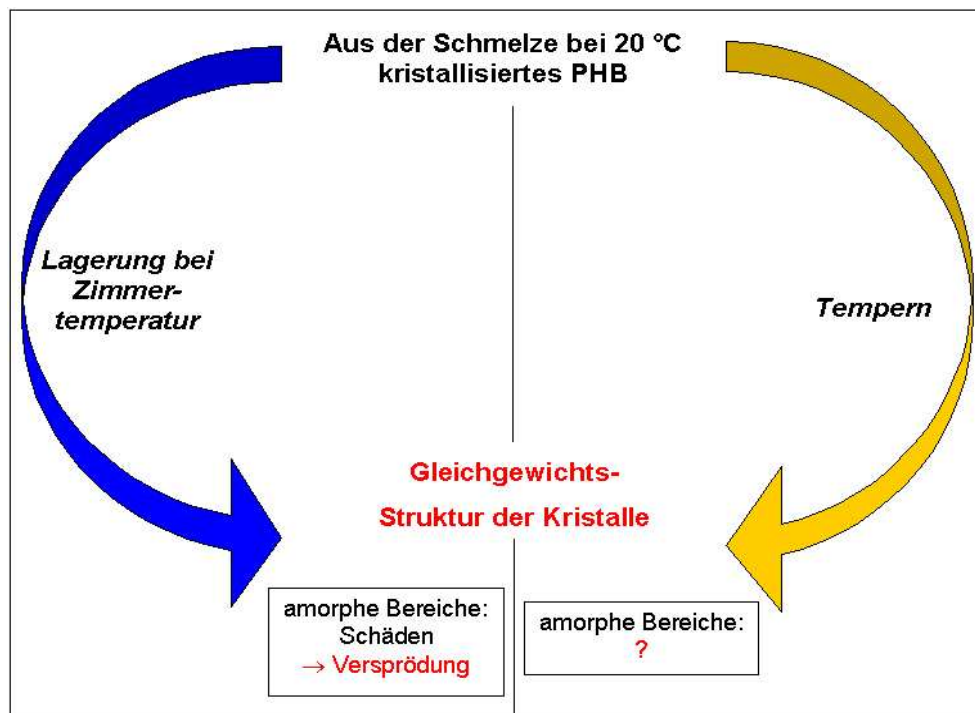


ABBILDUNG 39: Tempern als Versuch, Alterungsschäden zu vermeiden

Die Idee ist dabei, dass die jungen, sich nicht im Gleichgewicht befindlichen Proben durch die Wärmezufuhr dieses Gleichgewicht schneller erlangen könnten. Die Skizze Abb. 39 soll dies veranschaulichen: Die Gleichgewichtsstruktur der Kristalle soll erreicht werden, ohne dass das Material dabei Schaden nimmt, da die erhöhte

Beweglichkeit während des Temperns den Polymerketten Umlagerungen erlaubt, ohne dabei zu reißen oder zu überstrecken. Der Weg links stellt also den Alterungsprozess dar, den das Material während der Lagerung bei Zimmertemperatur durchläuft. Der Prozess zieht sich über Monate/Jahre hin, amorphe Ketten werden eingeschränkt und beschädigt. Der rechte Weg über das Tempern ist gleichzeitig der schnellere (Minutenbereich) und der sanftere, da die Ketten wesentlich beweglicher sind. Möglicherweise könnte man also durch den Weg des Temperns Sphärolithe erhalten, die perfektere Kristalle besitzen, die bereits ihre ideale Packung erreicht haben und die von elastischen, unverstreckten amorphen Kettenbereichen getrennt sind. DeKoning *et al.* [63] haben mit einer ähnlichen Idee bereits Kristallisations- und Schmelzprozesse von getempertem PHB untersucht und beschrieben eine Reorganisation der Polymerketten und damit Stabilisierung von Kristall-Lamellen. Sie vermuteten außerdem, dass in bei Zimmertemperatur auskristallisierten Proben viele kleinere Kristalle existieren, die bereits bei niedrigeren Temperaturen, weit unter dem eigentlichen Schmelzpunkt, aufschmelzen. Was auch sie jedoch noch offen lassen mussten war die Frage, warum PHB solche kleinen Kristalle besitzen und trotzdem so hohe Kristallinitätsgrade aufweisen kann – ein Effekt, den man so bisher von ähnlichen Polymeren wie Polyethylen nicht kennt. Diese zeigen dann deutlich geringere Kristallinitätsgrade. Da PHB-Material, das zu Alterung und Versprödung neigt, diese Struktur innehat, liegt auch in der Beantwortung dieser Frage ein Schlüssel zur Lösung des Alterungsproblems.

Gegenstand dieses Kapitels ist also der Versuch, während des Temperns von jungen, bei Zimmertemperatur auskristallisierten PHB-Proben systematisch die Strukturen zu analysieren. Es sollen dazu verschiedene Tempertemperaturen ausgetestet werden. Temperzeit soll jeweils 15 Minuten sein. Diese Zeit hatte sich für eine Tempertemperatur von 120°C auch bei den Verjüngungsexperimenten als am potentiell geeignetsten für die gewünschten Eigenschaften herausgestellt (s. vorherigen Abschnitt).

6.2.1 Zusammenhang Struktur – Temperatur

Kristallinität

Die Verjüngungsexperimente wurden bei 120°C durchgeführt. Erfahrungen aus der Literatur waren der Grund für die Auswahl dieser Temperatur. Es liegen jedoch bisher keine konkreten Untersuchungen vor, aus welchem Grund dieser Temperaturbereich sich als zumindest vorübergehend brauchbar erwiesen hat. Es ist deshalb interessant zu erfahren, welche strukturellen Veränderungen im Material bei dieser Temperatur vor sich gehen, und wie sie sich von denen, bei anderen Temperaturen behandelter Proben, unterscheiden. Die Rede ist natürlich von nun an immer von PHB, welches im jungen Zustand getempert wird, da die Verjüngung, wie vorher beschrieben, keine auffälligen Veränderungen bringt. In der oben erwähnten Arbeit von deKoning *et al.* [63], sowie bei Renstad *et al.* [66] wurde vermutet, dass zu hohe Temper-Temperaturen, also in etwa mehr als 150°C eine Denaturierung des Materials zur Folge haben, was sich in einem Rückgang des Molekulargewichts äußert.

Dasselbe passiert, wenn man PHB zu lange tempert (s. auch Verjüngungsexperimente). Aus diesem Grund ist auch ein Kristallisieren aus der Schmelze bei erhöhter Temperatur nicht empfehlenswert, da das Polymer dann auf Grund seiner langen Kristallisationszeiten zu lange zu hohen Temperaturen ausgesetzt wäre.

Der wichtigste Hinweis, ob eine progressive Kristallisation verlangsamt oder gestoppt werden kann, ist die Beobachtung des Kristallinitätsgrades χ .

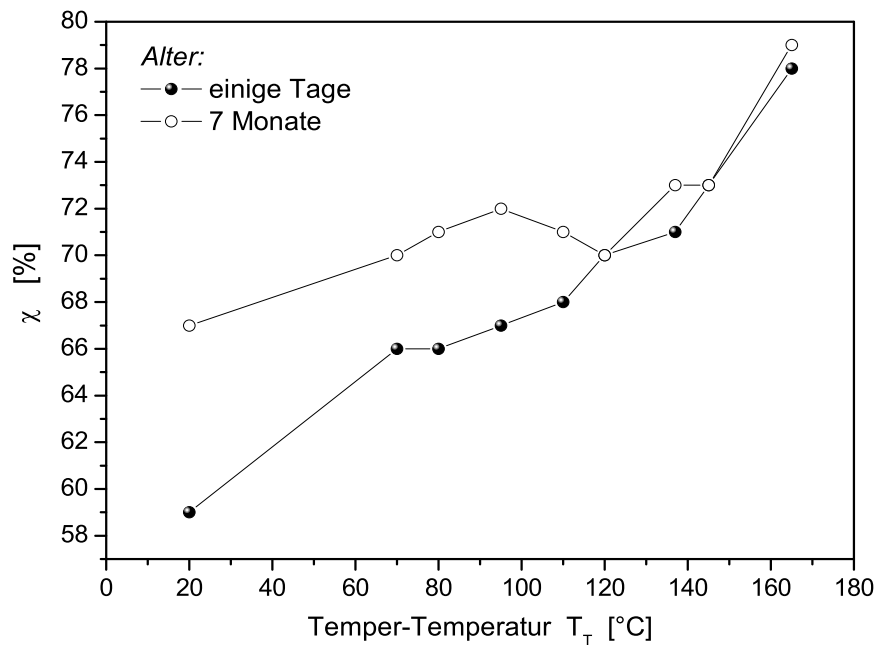


ABBILDUNG 40: Kristallinitätsgrade getemperter Proben in zwei Altersstadien aufgetragen gegen die Temper-Temperatur

Dieser wurde, wie in Abb. 40 zu sehen ist, in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur T_T für zwei verschiedene Altersstufen gemessen, nämlich für ein Probenalter von einigen Tagen sowie 7 Monaten. Als erstes ist zu bemerken, dass der Kristallinitätsgrad mit zunehmender Temperatur größer wird. Viel interessanter sind jedoch die Veränderungen der Kristallinitätsgrade mit der weiteren Alterung. Man betrachte zunächst die bei 20°C gelagerte Probe. Hier fällt sofort die starke Zunahme von χ innerhalb der etwa 7 Monate von 59% auf 67% auf, das ist ein Zuwachs von mehr als 13%. Dies war in Anbetracht der Ergebnisse aus den Alterungsexperimenten zu erwarten. Wirft man nun einen Blick auf etwas höhere Temperaturen, so sieht man, dass χ auch hier noch zunimmt, aber nicht mehr in so starkem Ausmaß. Bei $T_T = 70^\circ\text{C}$ wächst χ nur noch von 66% auf 70%, also um ca. 6%. Geht man zu noch höheren Temperaturen, so wird deutlich, dass ab etwa 120°C die Kristallinität offenbar mit dem Alter (innerhalb der Fehlergrenzen) nicht mehr weiter zunimmt. Der

Kristallinitätsgrad liegt bei dieser Temperatur von Anfang an bei ca. 70% – einem Wert, den die 20°C-Probe erst nach mehr als 7 Monaten erreicht hat. Bei sehr hohen Temper-Temperaturen werden sehr hohe Kristallinitätsgrade bis fast 80% erzeugt, was für die Elastizität des Materials nicht unbedingt wünschenswert ist.

Elementare Einheitszelle

Aus der Lage der Röntgenreflexe wurden als nächstes die Dimensionen der Elementarzellen a , b und c sowie ihr Volumen $V_{unit\ cell}$ berechnet, wieder für die beiden selben Altersstufen und wieder in Abhängigkeit von T_T . Abb. 41 zeigt die Resultate. Die gestrichelten Linien sollen nur als Orientierungshilfe für den Verlauf der Messwerte dienen, da einige Werte übereinander liegen, sie besitzen keine experimentelle Bedeutung. Aus dem selben Grund wurden die Fehlerbalken weggelassen, Fehler wurden im Theorieteil der Arbeit diskutiert. Um die gewonnenen Ergebnisse einordnen zu können, sei zunächst an die Tabellenwerte erinnert: $a = 0,576\text{ nm}$, $b = 1,320\text{ nm}$, $c = 0,596\text{ nm}$. Für eine orthorhombische Elementarzelle ergibt dies schließlich ein Volumen von etwas über $V = 453\text{ Å}^3$.

Besonders auffällig sind zunächst die stark schwankenden Werte der c -Dimension, die bekanntlich der Ganghöhe der Helix entspricht. Die beiden Dimensionen a und b , deren Richtungen in der Basalebene der Helix liegen, zeigen deutlich stabilere Werte, ebenso das Volumen. Man betrachte zunächst den Temperaturbereich unterhalb von etwa 100°C. Besonders interessant ist, dass im jungen Probenalter die Elementarzellendimensionen a und b sowie das Volumen signifikant unterhalb der Tabellenwerte liegen. Nach einer Alterungszeit von 7 Monaten werden diese erwarteten Werte schließlich ziemlich exakt erreicht. Proben, die Temper-Temperaturen über 100°C ausgesetzt werden, weisen von Anfang an größere Dimensionen auf, die in etwa den Tabellenwerten entsprechen und die sich dann nur noch leicht bis gar nicht mehr ändern. Besonders auffällig zeigt sich dies beim Volumen. Bei mit Temperaturen von über 140°C behandelten Proben beobachtet man sehr niedrige Dimensionen, die sich auch mit dem Alter nicht mehr vergrößern. Da bei diesen Temperaturen bereits die Denaturierung des Materials beginnt, sollte die Aussagekraft dieser Werte jedoch in Frage gestellt werden. Diese Beobachtungen bedeuten im Grunde, dass in jungem, unbehandeltem Material eine Kompression der Elementarzellen vorliegt, welche sich erst mit dem Alter aufweiten. Der „unruhige“ Wert für die Größe der c -Dimension deutet darauf hin, dass die Ganghöhe der Helices gewissen Schwankungen unterworfen ist. Es ist schwierig, diese Kompression bzw. Wiederaufweitung zu interpretieren.

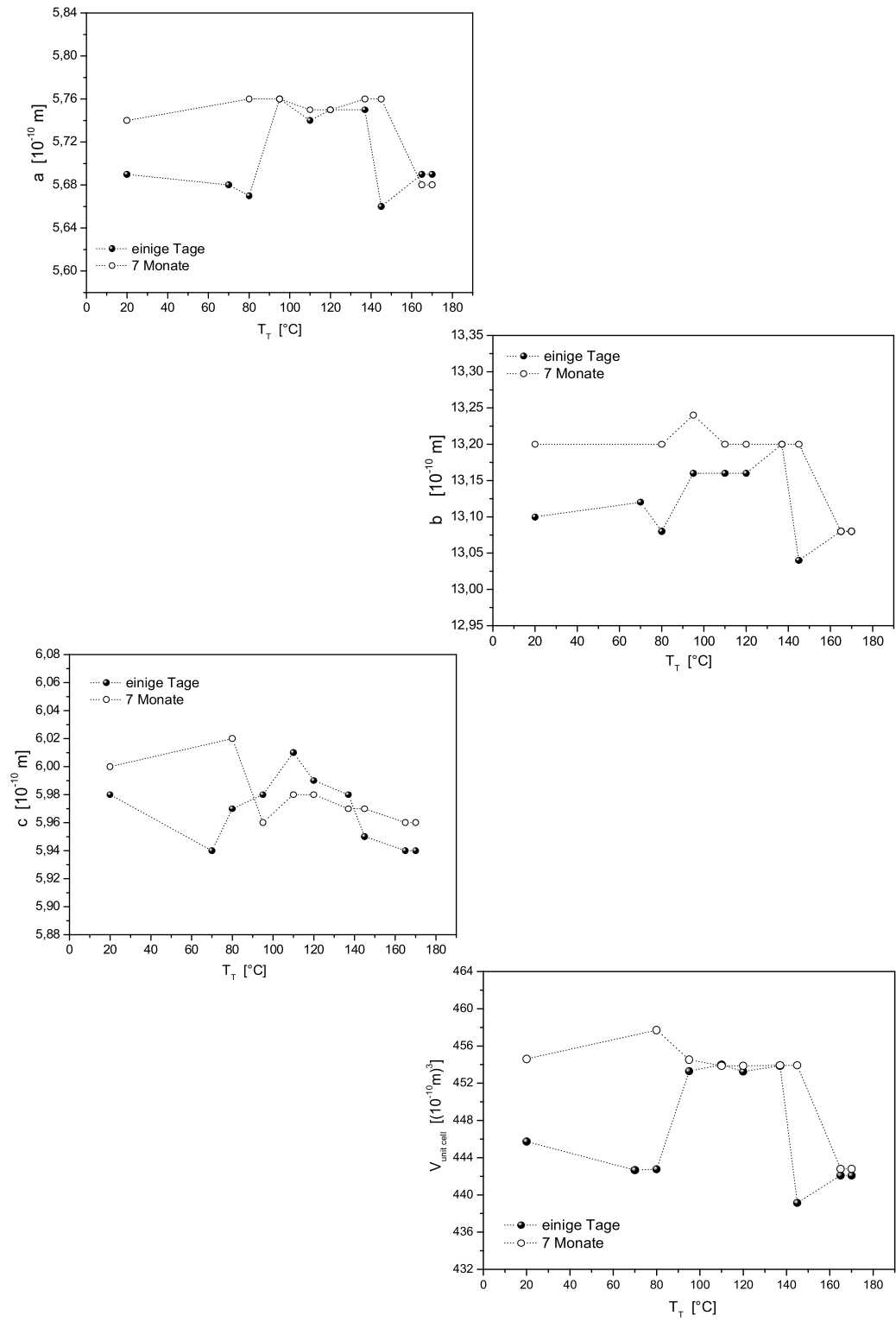


ABBILDUNG 41: Elementarzellendimensionen a, b, c und Elementarzellenvolumen in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur

Sato *et al.* [67] beobachteten bei PHB Veränderungen in den Einheitszellenparametern, vor allem in a -Richtung, mit der Temper-Temperatur. Sie deuteten dies damit, dass die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen entlang der a -Achse der PHB-Kristallite relativ schwach seien, da dies Wechselwirkungen zwischen der Carbonyl- und der Methylgruppe sind, die sich auf der a -Achse sehr nahe kommen (s. Abb. 4). Kommt man noch einmal auf die zuvor geäußerte Vermutung einer 3/1-nach 2/1-Helix-Umwandlung zurück, so wäre natürlich diese Auswertung der Einheitszellenparameter für die 3/1-Struktur nicht zutreffend und nicht sinnvoll. Die 3/1-Helix-Struktur besitzt eine andere Einheitszelle, folglich müssten die Reflexe im Röntgendiagramm anders indiziert werden und eine andere mathematische Beschreibung verwendet werden. Die erhaltenen Resultate könnten aber trotzdem ein Hinweis darauf sein, dass eine Helix-Helix-Transformation stattfindet, denn nur für gealtertes Material bzw. für junge, aber über 100°C getemperte Proben würde man dann sinnvolle Ergebnisse für die auf diese Weise ermittelten Einheitszellenparameter erhalten. Das Tempern würde dann nämlich die Helix-Umwandlung induzieren bzw. beschleunigen, weshalb ab dieser Temper-Temperatur die 2/1-Struktur vorläge und die Auswertung sinnvoll wäre. Dies ist genau der Fall, da in diesem Temperaturbereich Parameter gemessen wurden, die den Tabellenwerten entsprechen.

Langperiode

Vorher wurde bereits festgestellt, dass der Kristallinitätsgrad mit der Temperatur ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass entweder mehr Kristalle entstehen oder vorhandene sich vergrößern. In der Literatur findet man bereits einige Untersuchungen dazu. So fanden beispielsweise Barham *et al.* [33] eine Zunahme der Langperiode mit steigender Temperatur, was auf eine Lamellenverdickung hinweisen könnte. Die eigenen Röntgenkleinwinkelstreuexperimente konnten dies bestätigen, wie Abb. 42 zeigt. In dieser Messung wurde eine 2 Tage alte, bei Zimmertemperatur auskristallisierte Probe in einem Zeitraum von etwa 35 min von 20°C bis über den Schmelzpunkt kontinuierlich aufgeheizt. Wie man sieht, steigt die Langperiode von etwa $5,3\text{ nm}$ bei Zimmertemperatur auf ca. 10 nm bei 190°C an, d.h. sie verdoppelt sich fast. Es ist erwähnenswert, dass man bei einer Temperatur von 190°C überhaupt eine Langperiode beobachtet, nachdem der Schmelzpunkt von PHB bei 178°C liegt. Dieses Phänomen einer sich weit über den Schmelzpunkt erhaltenden Kristallstruktur in PHB konnte im Rahmen dieser Arbeit immer wieder festgestellt werden. Dies war vor allem im Polarisationsmikroskop deutlich feststellbar. Möglicherweise ist die hohe Viskosität des Polymers dafür verantwortlich, dass die Kristallstruktur des Materials nur unter Einwirkung mechanischer Kräfte, wie z.B. in der Presse, vollständig aufgeschmolzen werden kann.

Die Zunahme der Langperiode ist bisher keine neue Erkenntnis, interessant wird es jedoch, wenn man die Werte mit denen aus den Alterungsexperimenten vergleicht. Beim Kristallinitätsgrad wie auch bei den Einheitszellenparametern wurde gerade festgestellt, dass ab einer Temper-Temperatur von über 100°C , idealerweise etwa 120°C , keine Veränderungen mehr mit dem Alter vor sich gehen.

Nimmt man nun aus Abb. 42 einen Messwert für die Langperiode bei etwa 100°C

- 120°C heraus und setzt ihn in Abb. 25, so findet man folgendes: Die Langperiode beträgt für diesen Temperaturbereich in etwa $6,5\text{ nm}$ – dies entspricht einem Alter von etwa einem Jahr bei einer bei Zimmertemperatur auskristallisierten und gelagerten Probe. Man erzeugt also auch hier wieder durch Tempern eine Morphologie, die in unbehandeltem Material erst durch Altern entsteht.

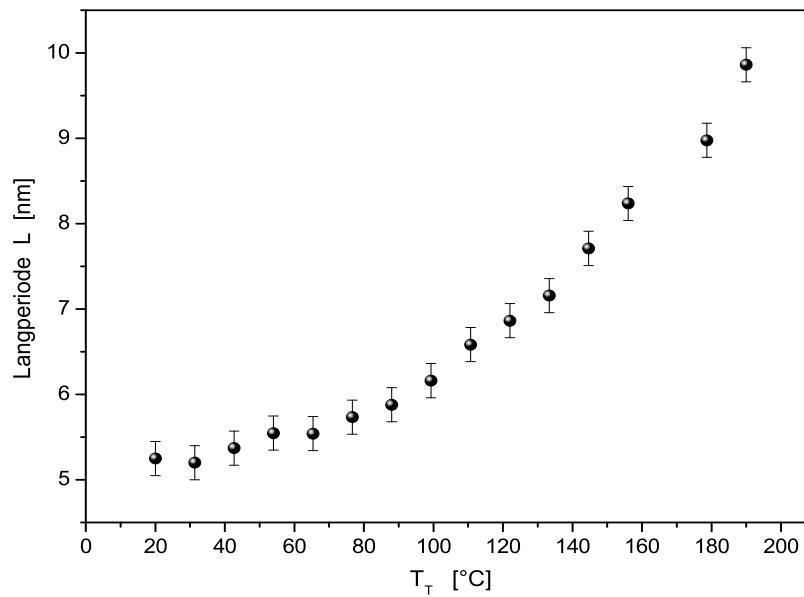


ABBILDUNG 42: Entwicklung der Langperiode einer 2 Tage alten, bei Zimmertemperatur auskristallisierten Probe während einer Temper-Behandlung

Kristalldimensionen

Schließlich soll als nächstes durch die bereits bekannte Auswertung der Röntgenweitwinkelreflexe die Entwicklung der Kristalldimensionen senkrecht zur (121)-Ebene betrachtet werden. In Abb. 43 ist L_{121} in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur T_T wieder für zwei Altersstufen aufgetragen. Es zeigt sich zunächst an der unbehandelten Probe ($T_T = 20^{\circ}\text{C}$) die erwartete Zunahme von L_{121} innerhalb von 7 Monaten. Für alle getemperten Proben können jedoch unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen keine Veränderungen beobachtet werden. Insgesamt gesehen lässt sich feststellen, dass sich L_{121} der jungen Probe über den ganzen Temperaturbereich hinweg in etwa verdoppelt, wie es bei der Langperiode auch beobachtet wurde. Dies bedeutet, dass durch Temperaturerhöhung ebenso wie bei der Alterung eine Lamellenverdickung stattfindet.

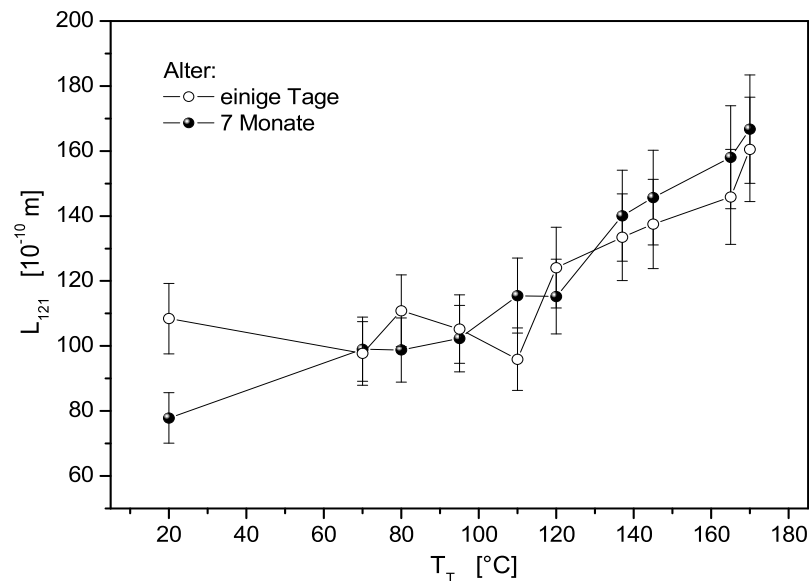


ABBILDUNG 43: Kristalldimension L_{121} in Abhängigkeit von der Temperatur, aufgetragen für 2 Altersstadien

Schmelzverhalten

Um sich ein noch genaueres Bild über die Kristallstruktur zu machen, insbesondere über die Stabilität der Kristalle, sind Untersuchungen des Schmelzverhaltens hilfreich. Informationen über Schmelzprozesse bzw. Schmelzpunkte lassen Aussagen über die Größenverteilung der Kristalle zu. Solche Informationen gewinnt man aus der DSC. Abb. 44 zeigt ein DSC-Diagramm, in dem die Schmelzkurven für eine bei Zimmertemperatur gelagerte Probe, eine bei 110°C getemperte und eine bei 165°C getemperte Probe (Temperzeit 15 min) dargestellt sind. Um mehr Details zu erkennen, wurde der gestrichelt markierte Bereich herausvergrößert. Am auffälligsten sind zunächst die Hauptschmelzpeaks im Bereich des Schmelzpunktes zu erkennen. Der Schmelzpunkt liegt beim unbehandelten Material wie erwartet bei etwa 178°C, ebenso bei der bei 110°C getemperten Probe. Für die bei 165°C getemperten Probe findet man eine Erhöhung des Schmelzpunktes. Weiterhin kann man erkennen, dass ein weiterer Schmelzbereich existiert, der weit unterhalb des Schmelzpunktes liegt. Er befindet sich bei der 20°C-Probe um etwa 70°C herum, bei der 110°C-Probe liegt er bei etwa 120°C und geht allmählich in den Hauptschmelzpeak über. Die 165°C-Probe zeigt schließlich nur noch den Schmelzbereich am Schmelzpunkt.

Dies lässt sich so interpretieren: In der unbehandelten Probe existieren viele instabile Kristalle, also dünne oder stark gestörte. Sie schmelzen beim Aufheizen in der DSC schon bei niedrigen Temperaturen sehr leicht auf und verursachen die zusätzliche Endotherme. In dem Material, das zuvor bei 110°C getempert wurde, konnten

bereits alle bis zu dieser Temperatur instabilen Kriställchen aufgeschmolzen oder ausgeheilt werden und durch die zugeführte Wärme umgelagert werden.

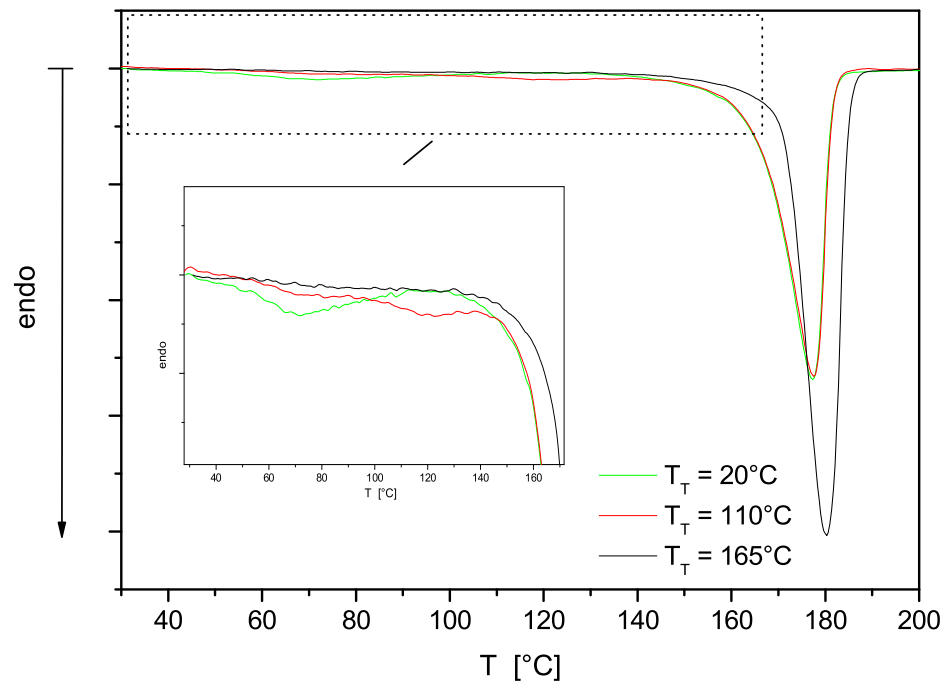


ABBILDUNG 44: DSC-Kurven von PHB für drei verschiedene Temper-Temperaturen

In der 165°C-Probe existieren also bis knapp unter den Schmelzpunkt keine instabilen Kristalle mehr, der Schmelzpunkt selbst erhöht sich, weil möglicherweise die großen Kristalle sogar zusammenwachsen und noch größere bilden. Das Verhältnis von Kristalloberfläche zu Volumen verändert sich zugunsten des Volumens.

Zusammenfassung

Insgesamt gesehen ist nun klar, weshalb der in der Literatur als günstig befundene Temper-Temperaturbereich zwischen 100°C und 140°C vorteilhaft bzw. wirksam ist. Eine Erhitzung der Proben über 140°C erzeugt zum Einen sehr hohe Kristallinitätsgrade und sehr große Kristalle, die die amorphen Bereiche noch stärker einschränken. Darüberhinaus beginnt bei diesen Temperaturen bereits die Denaturierung des Materials, vor allem bei etwas längerem Tempern. Beim Tempern von PHB unter etwa 100°C reicht die zugeführte Wärmemenge nicht aus, um die Kristallstruktur bzw. die Morphologie in dem Maß zu verändern, dass annähernd eine Art Gleichgewichtszustand entsteht.

Tempern im günstigen Bereich, also zwischen 100°C und 140°C , führt schließlich dazu, dass bzgl. Kristallinitätsgrad, Elementarzellendimensionen und Lamellendicken bzw. Kristallgrößen die Abmessungen erzeugt werden, zu denen eine unbehandelte Probe tendiert und sich entwickelt ²⁵.

Die Hoffnung beim Tempern ist nun, um dies noch einmal zu wiederholen, folgende: Möglicherweise ist die Erzeugung dieses „Gleichgewichtszustandes“ bzgl. der Strukturdimensionen mit Hilfe von Wärmezufuhr, also unter erhöhter Beweglichkeit der Polymerketten, für das Material weitaus schonender, als wenn dies unter Zimmertemperatur während des Alterungsprozesses geschieht. Die amorphen Kettenteile werden evtl. weniger beschädigt, indem die Ketten elastischer bleiben und nicht überstreckt werden oder reißen.

Betrachtet man auch noch die Idee der erwähnten Helixumwandlung, so sind die Ergebnisse ebenso konsistent und logisch. Da die 3/1-Struktur zunächst die energetisch günstigste ist, muss zuerst eine gewisse Energie zur Drehung bestimmter Torsionswinkel aufgewendet werden, um zur 2/1-Struktur, die erst in der Kristallpackung zur günstigsten Konformation wird, zu gelangen [23]. Die Wärmezufuhr durch das Tempern kann diese Energie liefern und eine schnelle Konformationsumwandlung herbeiführen, die nach dem Tempervorgang bereits vollzogen ist und deshalb danach keine Veränderungen mehr stattfinden.

Als Fazit dieses Abschnitts kann festgehalten werden: Die progressive Kristallisation kann durch Tempern bei 120°C und höher aufgehalten werden.

Bisher ist aber nicht klar, ob dies auch die alleinige Ursache für den Alterungsprozess ist, wie in der Literatur vielfach vermutet wird. Dazu müssen erst die Ergebnisse aus den mechanischen Messungen an getemperten Proben analysiert werden.

6.2.2 Mechanisches Verhalten

Um Herauszufinden, ob das Aufhalten der progressiven Kristallisation durch Tempern auch die mechanischen Eigenschaften des Materials nachhaltig verbessern kann, werden in diesem Abschnitt Ergebnisse aus Spannungs-Dehnungsmessungen von ungetemperten und getemperten Proben im Vergleich präsentiert.

Auf der Grundlage der bisher gewonnenen Erkenntnisse wurden Proben bei einer Temperatur von 120°C für 15 Minuten im Ölbad getempert, und zwar einige Stunden nach der Herstellung bzw. nach dem Ende der primären Kristallisation. Wiederum einige Stunden nach dem Tempern sowie 6 Wochen später wurden dann Spannungs-Dehnungs-Versuche durchgeführt. Die Veränderungen während dieser Alterungszeit sollen nun im Vergleich zum unbehandelten Material in Augenschein genommen werden.

Zunächst wird der E-Modul betrachtet, wie in Abb. 45 zu sehen ist (logarithmische Zeitskala).

²⁵s. Kapitel 5: *coarsening*

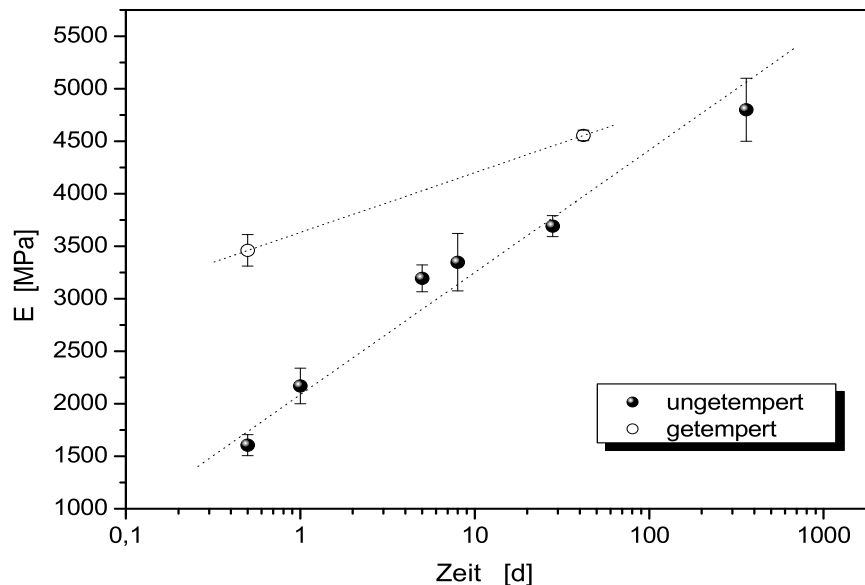


ABBILDUNG 45: Entwicklung des Moduls mit der Zeit für eine getemperte und eine ungetemperte Probe

Die zeitliche Entwicklung des Moduls im unbehandelten Material ist bereits aus dem Kapitel über die Alterung bekannt. Beschreibt man diesen Zuwachs näherungsweise mit einer linearen Regression, so kann man angeben, dass er innerhalb von 6 Wochen um 138% ansteigt. Für die getemperte Probe lässt sich zunächst feststellen, dass der Modul von Anfang an, also kurze Zeit nach dem Erhitzen, bereits wesentlich höher ist als im unbehandelten Material im selben Zeitraum nach der Herstellung. Dies war zu erwarten, da dies analog beim Kristallinitätsgrad beobachtet wurde. Allerdings fällt auch auf, dass der Modul weiter zunimmt, obwohl der Kristallinitätsgrad nicht mehr ansteigt (s. Abb. 40). Allerdings ist dieser Zuwachs nicht mehr so gravierend wie im ungetemperten Fall, er beträgt nur noch etwa 32%.

Als nächstes soll nun die relative Brucharbeit betrachtet werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 46 zu sehen. Hier bietet sich ein ähnliches Bild: Die Wärmebehandlung vermag es nicht, die negativen Veränderungen zu verhindern. Die Brucharbeit geht während der Lagerung sogar in gleichem Maße zurück wie bei den unbehandelten Proben, was ein Zeichen für mangelnde Elastizität des Materials ist. Hier zeigt die Temperaturbehandlung noch weniger Wirkung als beim Modul. Das Konzept der Stabilisierung der mechanischen Eigenschaften durch Stabilisierung der Struktur mittels Tempern ist also nicht aufgegangen.

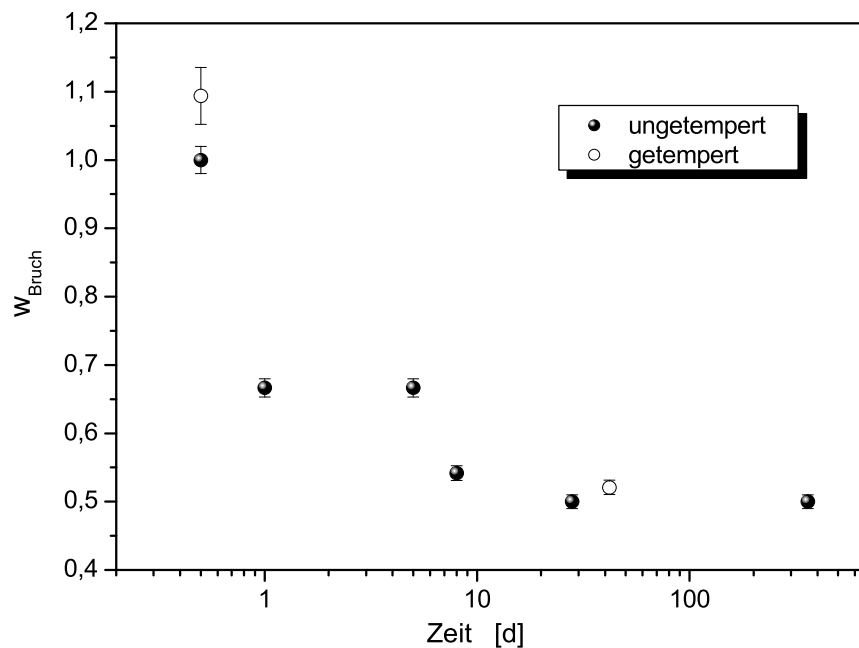


ABBILDUNG 46: Entwicklung der relativen Brucharbeit mit der Zeit für eine getemperte und eine ungetemperte Probe

6.3 Tempern als Lösung?

Aus all den Erkenntnissen der vorherigen Abschnitte geht nun folgende Tatsache hervor. Die Temperbehandlung von PHB-Proben ist, wie in der Literatur bisher oft vermutet, nicht ausreichend, um eine Alterung von PHB-Kunststoffen zu verhindern. Es kann zwar dadurch eine Stabilisierung der Struktur erreicht werden, was für einige Anwendungen ausreichen mag, eine vollständige Erhaltung der Elastizität des Materials ist jedoch nicht möglich.

Das heißt nun, dass die progressive Kristallisation bzw. das *coarsening* (oder auch die Idee der Konformationsumwandlung) nicht der einzige Alterungsmechanismus ist, der in PHB auftritt. Da die Ergebnisse eindeutig gezeigt haben, dass die Kristallstruktur stabilisiert wird, kann die Ursache also nur noch in den amorphen Bereichen zu finden sein. Eine physikalische Alterung könnte dort vor sich gehen, wie sie für Gläser beschrieben wurde [68]. Da der Glaszustand ein Nichtgleichgewichtszustand ist, finden weiterhin Relaxationsprozesse von amorphen Ketten statt, freies Volumen diffundiert aus den amorphen Bereichen. Es ist vorstellbar, dass dort bereits bei Zimmertemperatur eine lokale Verglasung gegeben ist, da die Ketten durch die starren Kristalle in sehr hohem Maße eingeschränkt sind. Dieser Prozess kann durch Tempern nicht verhindert werden, da die Erhitzung den Kristallinitätsgrad

eher noch weiter erhöht und die amorphen Ketten sogar noch mehr einschränken könnte. Diese Ursache für die Alterung schlugen bereits Scandola *et al.* vor [52], was aber beispielsweise von deKoning und Lemstra [54] bezweifelt wurde.

Wie die Ergebnisse aus dieser Arbeit gezeigt haben, sieht es aber so aus, als ob mindestens zwei Prozesse für die Alterung verantwortlich sind:

- Eine **progressive Kristallisation**, die – wie gezeigt – durch Tempern verhindert werden kann.
- Eine **physikalische Alterung** innerhalb der amorphen Bereiche.

Der letztere Prozess kann bei gegebener Struktur durch physikalische Einflüsse nicht verhindert werden. Tempern ist also nicht die Lösung der Wahl, um die Alterung in PHB gänzlich aufzuhalten.

Wenn also PHB zur physikalischen Alterung neigt, kann nur in einer grundlegenden Modifikation der Struktur die Lösung des Problems gesucht werden. So eine Modifikation könnte bei einem linearen Polyester wie PHB rein theoretisch durch den Einsatz von Additiven oder eine Vernetzung von amorphen Ketten durch hochenergetische Bestrahlung erreicht werden. Der Versuch, diese Idee zu realisieren, wird Gegenstand des nachfolgenden Kapitels sein.

7 Realisierung einer Strukturmodifikation

7.1 Einsatz von Additiven

In den vorangegangenen Kapiteln wurde immer wieder deutlich, dass die ausgeprägte Versprödung von PHB während der Alterung das Hauptmanko des Biomaterials ist. Während Wärmebehandlung fortschreitende Kristallisationsprozesse weitgehend aufhalten kann, sind offenbar physikalische Alterungsprozesse verantwortlich für die weiteren nachteiligen Veränderungen. Es wurde von *physikalischer Alterung*, einer Art Verglasungsprozess über der definitionsgemäßen Glastemperatur gesprochen.

In der Kunststoffindustrie werden sehr oft sogenannte *Weichmacher* eingesetzt, um den Glaspunkt abzusenken und das entsprechende Material flexibler, eben weniger spröde und weicher zu machen [46]. Außerdem kann dadurch ihre Verarbeitbarkeit verbessert werden. Als Weichmacher bezeichnet man allgemein kleine, bewegliche Moleküle, die in der Regel lediglich *physikalisch* in ein Polymer eingebracht werden, sie gehen keine *chemische* Bindung mit ihm ein. Diese kleinen Moleküle können sich zwischen den hochpolymeren Molekülen anlagern und beispielsweise dadurch die Abstände dieser untereinander vergrößern. Dipolkräfte können abgeschirmt werden und freies Volumen vergrößert. Weichmacher sind heutzutage in vielen alltäglichen Kunststoff-Produkten zu finden, von Autoarmaturen (jeder kennt den charakteristischen „Neuwagen-Geruch“) über Verpackungen bis hin zu PVC-Böden. Leider sind, wie auch allgemein bekannt ist, viele dieser Stoffe umwelt- und gesundheitsschädlich, wie die in Massen verwendeten Phthalate, die vor allem in PVC zum Einsatz kommen [73].

Solche Stoffe sollen hier natürlich nicht verwendet werden, schließlich würde das den Sinn des Projektes verfehlen. Für diese Arbeit soll der bifunktionelle Alkohol Polyethylenglykol (PEG) zum Einsatz kommen. Abb. 47 zeigt die chemische Strukturformel von Polyethylenglykol. PEG wurde bereits erfolgreich als Weichmacher für PHB genutzt [74].

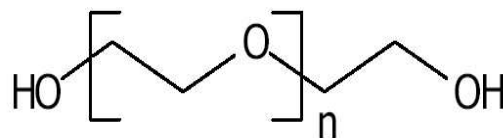


ABBILDUNG 47: Strukturformel von Polyethylenglykol

Eine andere Variante von PHB/PEG-Systemen sind Mischungen, die durch Umesterungsprozesse entstehen können. Block-Copolymere aus PHB und PEG konnten von mehreren Arbeitsgruppen hergestellt werden [75], [76]. Dazu wird in der Regel ein Katalysator verwendet, eine solche Verbindung ist prinzipiell auch durch reines Schmelzpressen möglich, wenn auch unwahrscheinlicher [77]. In derartigen Mischungen liegen echte chemische Bindungen vor. Ob solche Umesterungsreaktionen statt-

finden, kann aber leicht festgestellt werden, da Unterschiede in der Röntgenstruktur erkennbar sind [75].

Allerdings gibt es bisher keine Informationen über das Alterungsverhalten dieser Systeme, d.h., es ist unklar, ob die beobachteten Materialverbesserungen nachhaltig sind. Ebenso ungeklärt ist das mechanische Verhalten derartiger Proben, da ausschließlich strukturelle Untersuchungen gemacht wurden. Diese fehlenden Informationen sollen nun in diesem Kapitel geliefert werden.

Für die Experimente wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Ethylenglykol-Zusätze verschiedenen Molekulargewichts verwendet.

	<i>Molekulargewicht</i>	<i>Phase</i>
(Di)ethylenglykol (DEG)	106 g/mol	flüssig
(Tri)ethylenglykol (TEG)	150 g/mol	flüssig
(Poly)ethylenglykol (PEG)	5000 g/mol	fest, $T_S = 60 - 63^\circ C$

TABELLE 1: Übersicht über die EG-Additive

Der Einsatz unterschiedlicher Molekulargewichte ist außerdem ein Mittel, die Wirksamkeit der Methode zu überprüfen. Es ist zu erwarten, dass das sehr langkettige PEG weniger effektiv ist als die kurzkettigen DEG oder TEG, da die Reaktionswahrscheinlichkeit der beiden Hydroxyl-Endgruppen des PEG mit PHB für kurze EG-Ketten größer ist als für sehr lange (falls eine chemische Bindung eingegangen wird). Außerdem wurde bei allen Proben der gleiche Massenanteil an EG zugesetzt, d.h., dass bei den niedermolekularen Alkoholen insgesamt mehr Kettenenden vorhanden sind, die für die Reaktion zur Verfügung stehen. In Experimenten müsste also für den Fall einer stattfindenden chemischen Reaktion die Tendenz sichtbar werden, dass mit DEG die meisten, mit PEG die wenigsten Verbindungen entstehen. Im Falle einer Wirkung als Weichmacher sind eigentlich nur die kurzkettigen Moleküle geeignet, beim PEG ist eher eine Phasenseparation zu erwarten, da es mit 5000 g/mol relativ hochmolekular ist. Lugão *et al.* verwendeten z.B. ein PEG mit einem Molekulargewicht von 300 g/mol.

Die entsprechenden Proben wurden folgendermaßen hergestellt:

Jeweils 5% Massenanteil Ethylenglykol-Zusatz wurden zusammen mit dem noch unverarbeiteten PHB-Pulver in einem Mörser gut vermischt. Bei dem flüssigen DEG bzw. TEG entstand dabei eine sehr homogene Paste, das PEG lag in Pulverform vor und konnte einfach unter das PHB-Pulver gemischt werden. Paste bzw. Pulver wurden dann wie üblich in der Heißpresse bei $190^\circ C$ aufgeschmolzen, in Platten gepresst, danach in Wasser abgeschreckt und bei Zimmertemperatur auskristallisiert und gelagert. An diesen Platten konnten schließlich wieder die diversen Messungen (Mikroskopie, DSC, RWWS, Mechanik) durchgeführt werden.

7.1.1 Röntgenstruktur

Da die progressive Kristallisation als eine Ursache für die Alterung festgestellt werden konnte, ist die Analyse der Kristallstruktur und des Kristallinitätsgrades hier wieder von großem Interesse.

Zunächst soll geklärt werden, ob der Zusatz des Ethylenglykols die Bildung von umgeesterten PHB/PEG-Systemen verursacht hat. Dies lässt sich an der Kristallstruktur erkennen. Leong *et al.* [75] haben gezeigt, dass in diesem Fall PEG selbst kristallisiert und eigene Kristalle bildet. Deren Reflexe sind im Röntgenstreuendiagramm sichtbar.

In Abb. 48 sind Röntgenweitwinkelstreuendiagramme von reinem PHB und PHB mit dem jeweiligen Zusatz zu sehen. Offensichtlich gibt es keinen signifikanten Unterschied zwischen allen vier Streukurven, es treten keine neuen oder veränderten Reflexe auf. Die Zusätze haben also keinerlei Einfluss auf die Kristallstruktur selbst, weder das höhermolekulare PEG, noch die viel kleineren DEG- und TEG-Moleküle.

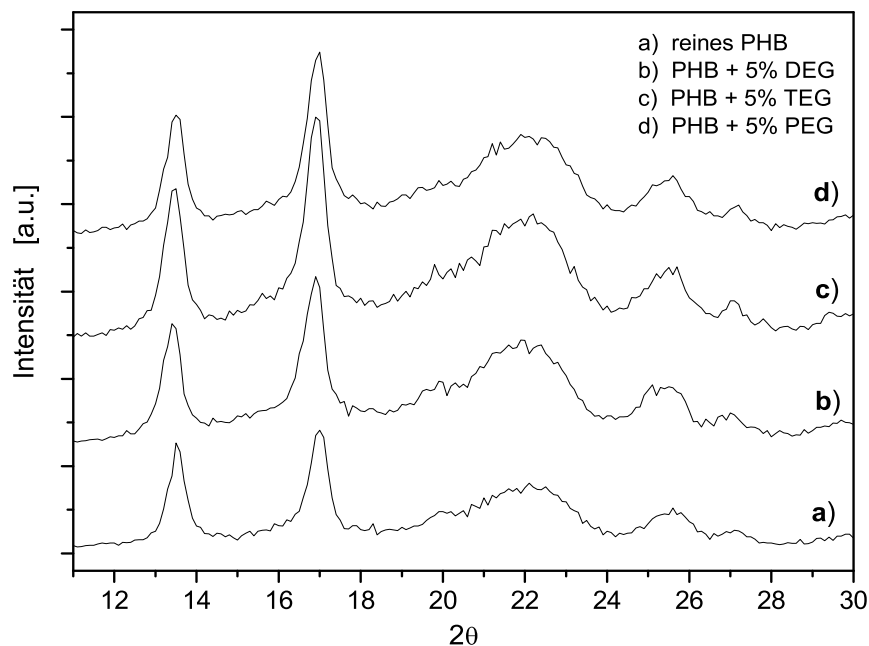


ABBILDUNG 48: WAXS Diagramme für alle Proben mit Additiven sowie einem für eine reine PHB-Vergleichsprobe

Dies schließt bereits die Bildung von Copolymeren durch Umesterungsprozesse weitgehend aus, zumindest in einem signifikanten Ausmaß. Wir können also höchstens von einer Funktion der EG-Moleküle als Weichmacher ausgehen, wie sie Lugão *et al.* beschreiben [74].

Weiterhin wurde der Kristallinitätsgrad χ aller Materialien ausgewertet, einmal zwei Tage und einmal vier Monate nach ihrer Herstellung und Lagerung bei Zimmertemperatur. Leider konnte auf Grund eines Diffraktometer-Defekts erst nach einem Zeitraum von vier Monaten die zweite Röntgenmessung durchgeführt werden.

	$\chi(2 \text{ Tage})$	$\chi(4 \text{ Monate})$
PHB	62% \pm 3%	67% \pm 3%
PHB + DEG	60% \pm 3%	69% \pm 3%
PHB + TEG	63% \pm 3%	72% \pm 3%
PHB + PEG	63% \pm 3%	69% \pm 3%

TABELLE 2: Kristallinitätsgrade aller Proben mit Additiven im Vergleich mit reinem PHB

Vergleicht man alle Systeme in Tabelle 2, so sieht man, dass sich im Bezug auf χ im Rahmen der Messgenauigkeit keine großen Unterschiede zwischen ihnen zeigen, sowohl jeweils in den jungen als auch in den gealterten Proben. Auch die Reflexbreiten lassen keine signifikanten Abweichungen der verschiedenen Systeme erkennen. Das bedeutet, dass Kristalle in PHB/EG-Systemen genauso groß sind wie in reinem PHB ²⁶. Daraus kann man wiederum folgern, dass die EG-Moleküle die Kristalle nicht verändern. Eher ist zu vermuten, dass sie ausgeschlossen werden und sich in den amorphen Bereichen zwischen den Kristallen befinden.

Weiterhin ist schließlich offensichtlich, dass in allen Systemen eine progressive Kristallisation stattfindet. Mikroskopische Untersuchungen sollen als nächstes zeigen, ob eine Veränderung des Sphärolithwachstums erkennbar ist, welches durch Fremdmoleküle beeinflusst werden kann.

7.1.2 Optische Untersuchungen

Zunächst ist es interessant, das Wachstum der PHB-Sphärolithe unter Einfluss des EG-Zusatzes zu beobachten. Mit Hilfe der optischen Polarisationsmikroskopie kann man die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe auswerten und feststellen, ob sie sich gegenüber reinem Material verändert. Desweiteren kann man sehen, ob sich die Zusätze auf die Keimbildung bzw. die Sphärolithgröße auswirken.

Das Ermitteln der Wachstumsgeschwindigkeit gestaltete sich relativ schwierig, da lediglich ein Mikroskop und ein Monitor zur Verfügung standen. Das Material wurde also erneut aufgeschmolzen und eine Kristallisationstemperatur möglichst nah an der Zimmertemperatur gewählt, nämlich 30°C. Da alle Proben bei Zimmertemperatur auskristallisiert werden, wäre es natürlich wünschenswert, bei dieser Temperatur auch die Wachstumsgeschwindigkeit zu ermitteln. Da jedoch bei etwa 20°C auf Grund der hohen Keimdichte die Sphärolithe zu klein sind, um sinnvolle Messungen durchzuführen, wurde die niedrigste geeignete Temperatur gesucht. In der Messung

²⁶Hierzu wurde eine genaue Reflexbreitenanalyse durchgeführt, die aber nicht mehr explizit aufgeführt ist, weil sie sonst keine interessanten Informationen mehr liefert.

selbst wurden nach Auftreten der Keime die Sphärolithradien nach jeweils 10 Sekunden auf dem ans Mikroskop angeschlossenen Monitor markiert und anschließend mit einem Eichmaßstab der wahre Radius bestimmt. Abb. 49 zeigt eine repräsentative Messung von PHB mit 5% Diethylenglykol-Zusatz: Man sieht den Sphärolithradius aufgetragen gegen die Wachstumszeit. Wie bei reinem PHB findet man eine lineare Beziehung zwischen Radius und Zeit. Aus der Steigung lässt sich nun ganz einfach die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit durch lineare Regression ermitteln – sie beträgt ca. $14\mu\text{m}/\text{min}$. Diese Rate ist um etwa einen Faktor 3 höher als bei reinem PHB, die unter Verwendung desselben Verfahrens bei etwa $5\mu\text{m}/\text{min}$ liegt [69].

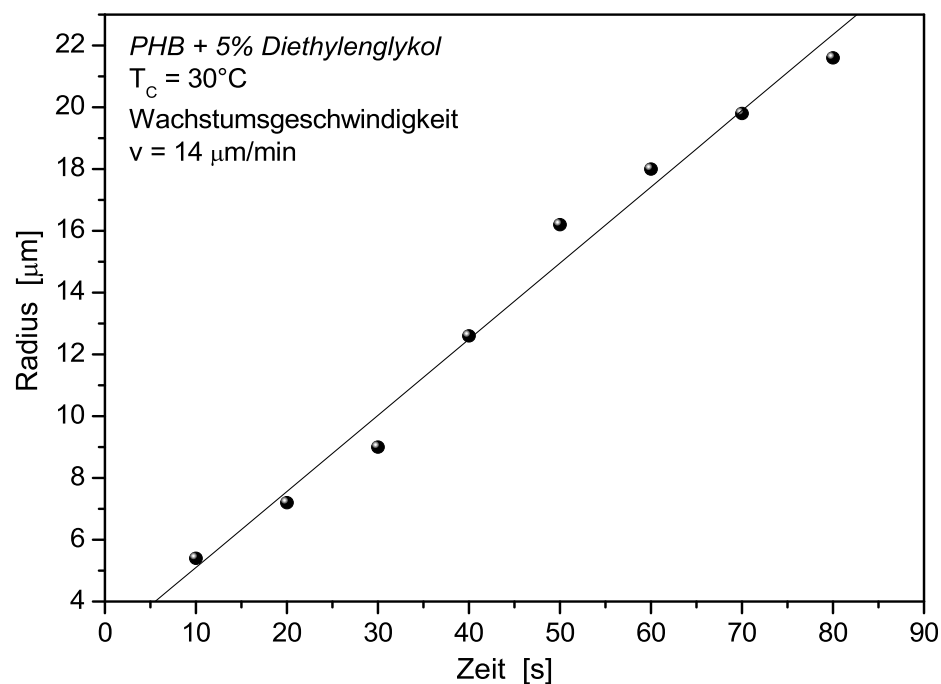


ABBILDUNG 49: Wachstum der PHB-Sphärolithe mit DEG-Zusatz

Die schnellere Wachstumsrate lässt sich dadurch erklären, dass durch die EG-Moleküle die Kettenbeweglichkeit im System erhöht wird. Die Geschwindigkeit des Sphärolithwachstums bei einer bestimmten Temperatur wird durch Keimbildungsrate und Kettenbeweglichkeit bestimmt. Da die Keimbildungsrate sich nicht verändert ²⁷, ist eine Erhöhung der Kettenbeweglichkeit der für das schnellere Wachstum verantwortliche Prozess.

Als nächstes sollen auf optischem Wege Schmelzprozesse betrachtet werden. Dazu wurde die Lichtintensität hinter den Polarisatoren gemessen, während eine Tempe-

²⁷EG fungiert nicht als Keimbildner

raturrampe von 30°C bis 190°C mit einer Rate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchfahren wurde. Abb. 50 zeigt die normierte Intensität als Funktion der Temperatur für reines PHB im Vergleich mit PHB + DEG und PHB + PEG, PHB + TEG wurde der Übersicht halber weggelassen. PHB zeigt einen recht kontinuierlichen Intensitätsabfall, der auf Schmelzprozesse unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes hindeutet. Dies könnte wiederum ein Zeichen sein für eine relativ breite Verteilung der Kristallgrößen in PHB, das bei Zimmertemperatur auskristallisiert wurde. Dies würde sich mit den Ergebnissen aus DSC-Untersuchungen aus dem Kapitel über die Alterung decken. Die Schmelzkurven von mit EG versetztem Material zeigen ein etwas anderes Verhalten. Man beobachtet nach einem Abfall der Intensität wie beim reinen PHB bei etwa 60°C einen erneuten Anstieg und bei höheren Temperaturen wieder einen Abfall. Dieser Anstieg könnte ein Hinweis für Rekristallisationsprozesse sein. Man kann zwar feststellen, dass die Zusätze den Aufbau der doppelbrechenden Kristalle in irgendeiner Form beeinflussen, da es sich hier aber um ein optisches Verfahren handelt, sollte man mit solchen Interpretationen vorsichtig sein. Denn die Unterschiede in der Lichtintensität werden lediglich durch Doppelbrechungseffekte [70] verursacht, die Intensität ist also nicht unbedingt proportional zum Kristallinitätsgrad. Für genauere Aussagen über Schmelzprozesse sollte man die thermischen Analysen per DSC heranziehen, wie es im nachfolgenden Kapitel gemacht wird.

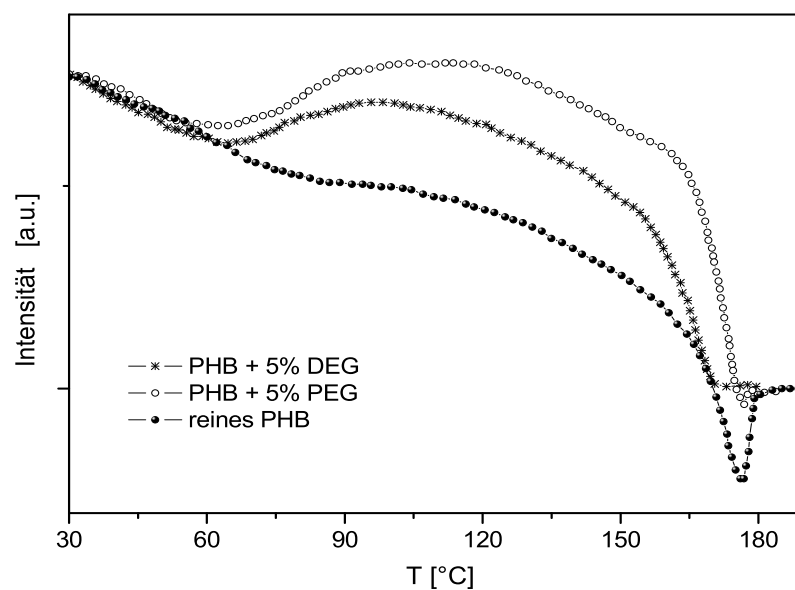


ABBILDUNG 50: Lichtintensität von Proben mit Additiven im Vergleich mit reinem PHB während des Schmelzens

Doch es ist eine weitere Auffälligkeit zu beobachten. Betrachtet man die Schmelzkurve bei sehr hohen Temperaturen, also im Schmelzbereich, so deutet sich vor allem bei PHB + DEG eine leichte Schmelzpunkterniedrigung an. Wertet man die

Schmelzpunkte, also die Temperatur, an der die Lichtintensität auf ein Minimum zurückgegangen ist, aus, so findet man folgende, in Tabelle 3 gezeigte Ergebnisse.

	$T_{S,opt}$
PHB	$176^{\circ}C$
PHB + DEG	$169^{\circ}C$
PHB + TEG	$173^{\circ}C$
PHB + PEG	$175^{\circ}C$

TABELLE 3: Schmelztemperaturen aller Proben aus optischen Untersuchungen

Es wird deutlich, dass der Schmelzpunkt der untersuchten Materialien umso stärker abgesenkt wird, je kleiner die zugesetzten EG-Moleküle sind. DEG senkt den Schmelzpunkt auf $169^{\circ}C$, während PEG keinen wesentlichen Einfluss darauf hat – man findet einen Wert ($175^{\circ}C$) vergleichbar mit reinem Material ($176^{\circ}C$). Zur genaueren thermischen Analyse soll die DSC herangezogen werden.

Das auffällige Minimum des Signals im Schmelzbereich tritt bei allen Messungen in unterschiedlich starker Ausprägung auf. Es ist interessant, dass nach Verschwinden der Doppelbrechung, welches mit einem Intensitätsabfall einhergeht, wieder ein Anstieg der Intensität zu beobachten ist, welche erst bei noch höheren Temperaturen in eine Sättigung eintritt. Dieses Phänomen ist eine Überlagerung von zwei Effekten. Beobachtet man nämlich den Intensitätsverlauf ohne Polarisatoren, so zeigt sich ein deutlicher Anstieg des Signals im Schmelzbereich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim Auflösen der Sphärolithmorphologie die Streuzentren des sichtbaren Lichts verschwinden und die Transmittivität der Probe daher zunimmt. Wie die Messung zeigt, erfolgen die genannten Prozesse nacheinander: Zuerst löst sich die Kristallordnung auf – die Doppelbrechung geht zurück. Auf Grund der hohen Viskosität des Polymers verschwindet erst danach die Sphärolithmorphologie – mehr Licht kann nun durch die Probe transmittiert werden. Erst bei Erreichen der Sättigung lösen sich auch die Sphärolithe ganz auf. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von Barham [32], der beschrieb, dass nach Aufschmelzen einer PHB-Probe bei nicht mehr als $1^{\circ}C$ über dem Schmelzpunkt die Sphärolithe beim Wiederabkühlen an denselben Stellen einfach wieder auftauchen – im Gegensatz zum gewöhnlichen radialen Wachstum aus neu gebildeten Keimen ²⁸.

7.1.3 DSC Untersuchungen

Es wurden wieder für alle PHB + EG Proben die üblichen Schmelzkurven aufgenommen, d.h.: Aufheizen von Probenstücken von $30^{\circ}C$ bis über $200^{\circ}C$ mit einer Rate von $10^{\circ}C/min$. Abb. 51 zeigt die Ergebnisse. In Abb. 51a) findet man die Schmelzkurven von reinem PHB und von PHB versetzt mit 5% DEG sowie mit 5% TEG, in

²⁸Barham nannte dieses Phänomen „enhanced self nucleation“.

Abb. 51 ist der Übersicht halber der Vergleich zwischen reinem PHB und PHB + 5% PEG gesondert aufgetragen, wobei der Temperaturbereich zwischen 25°C und 80°C zusätzlich herausvergrößert wurde.

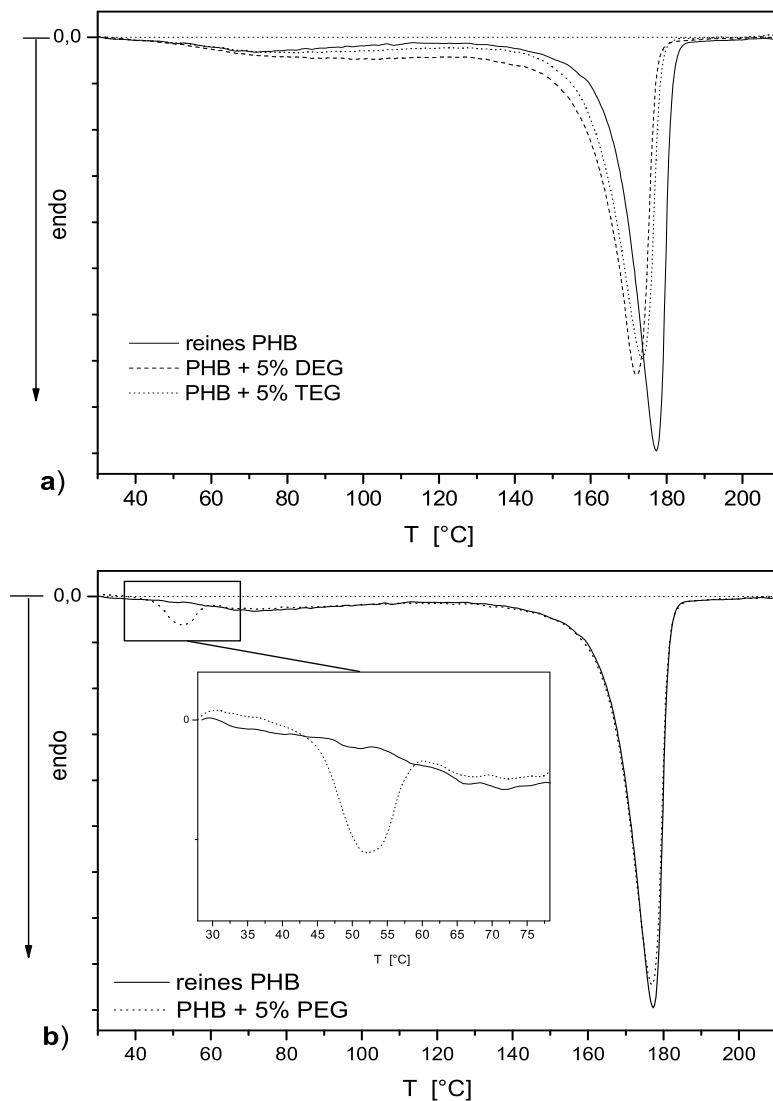


ABBILDUNG 51: DSC-Kurven von PHB mit 5% a) DEG bzw. TEG und b) PEG

Auch in diesen Messungen fallen sofort die reduzierten Schmelzpunkte für die mit DEG und TEG versetzten Proben auf, wohingegen das PHB + PEG Material sich in dieser Hinsicht nicht erkennbar von reinem PHB unterscheidet. Dies ist konsistent

mit den optischen Beobachtungen. Wenn man außerdem bedenkt, dass die optische Methode weitaus ungenauer ist, stimmen die Werte ziemlich gut überein. Die aus den DSC-Kurven ermittelten Schmelztemperaturen sind in Tabelle 4 gezeigt.

	$T_{S,DSC}$
PHB	$177^{\circ}C$
PHB + DEG	$172^{\circ}C$
PHB + TEG	$176^{\circ}C$
PHB + PEG	$177^{\circ}C$

TABELLE 4: Schmelztemperaturen aus DSC-Messungen

Weiterhin fällt in Abb. 51b) auf, dass der Kurvenverlauf für PHB + PEG nahezu identisch mit dem von reinem PHB ist, bis auf eine ausgeprägte Schmelzendothermie im Temperaturbereich um etwa $53^{\circ}C$. Dies ist mit größter Wahrscheinlichkeit auf das Aufschmelzen des PEG zurückzuführen und bedeutet daher, dass die PHB- und PEG-Phasen getrennt vorliegen, d.h. eine Phasenseparation stattfindet. Dies überrascht nicht – Inoue *et al.* haben bei Blends aus PHB und PEG-b-PCL Copolymer ebenfalls festgestellt, dass höhermolekulares PEG (20000 g/mol) die Schmelz- und Kristallisationsprozesse im PHB wenig beeinflusst, während die kurzen Ketten von niedermolekularerem PEG (750 g/mol) in die amorphen Bereiche des PHB eindringen konnten [71]. Zur Erinnerung: Das hier verwendete PEG besitzt ein Molekulargewicht von 5000 g/mol, DEG und TEG liegen unter 200 g/mol. Betrachtet man hingegen Abb. 51a), so sieht man ein deutlich verändertes Schmelzverhalten der mit EG versetzten Materialien gegenüber reinem PHB. Schon bei niedrigeren Temperaturen – zwischen $70^{\circ}C$ und $150^{\circ}C$ – reicht die Schmelzkurve sichtlich weiter ins endotherme Gebiet, d.h. mehr Schmelzprozesse finden statt. Am stärksten ist der Effekt in PHB + DEG ausgeprägt, also dem System mit den kleinsten Additivmolekülen. Dies spricht ebenso dafür, dass sich die Fremdmoleküle innerhalb der amorphen Bereiche des PHB befinden. Da die Zusatzmoleküle die Anzahl der möglichen Zustände in der amorphen Phase des Polymers erhöhen, steigt die Entropie. Auch in der Schmelze ist diese natürlich erhöht. Das bedeutet, dass bei Annäherung an den Schmelzpunkt der Entropiegewinn beim Schmelzvorgang in den Mischsystemen höher ist als im reinen PHB oder im phasenseparierten PHB/PEG-System. Die Schmelzpunkterniedrigung lässt sich ganz leicht am Zusammenhang

$$T_s = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (18)$$

deutlich machen. Die Schmelzenthalpie ist in allen Proben etwa gleich. Dies kann man zum Einen aus dem annähernd gleichen Kristallinitätsgrad aller Systeme schließen und zum Anderen aus den Gesamtflächen unter den Schmelzkurven, die sich

ebensowenig signifikant unterscheiden. Zusammen mit der Entropieerhöhung lässt sich so die Schmelzpunktniedrigung verstehen.

Denkt man zurück an die Lichtintensitätsversuche aus dem vorigen Abschnitt, so wird klar, dass der beobachtete Anstieg in der Doppelbrechung nicht auf Rekristallisationsprozesse zurückführbar ist. Die DSC zeichnet thermische Prozesse auf, während die Polarisationsmikroskopie auf rein optische Effekte reagiert. Am Wahrscheinlichsten ist, dass die optischen Eigenschaften des EG diese verursachen.

7.1.4 Mechanisches Verhalten

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass vor allem DEG und TEG deutlichen Einfluss auf Schmelz- und Kristallisationsprozesse von PHB ausüben. Wichtig ist nun, dies in einen Zusammenhang mit dem mechanischen Verhalten zu bringen. Besonders interessant ist vor allem wieder das Langzeitverhalten. Es stellt sich die Frage, ob das Zusetzen von EG sich vorteilhaft auf das Alterungsverhalten auswirkt, schließlich ist das Ziel der Arbeit, die Versprödung zu stoppen.

An allen, mit je 5% EG versetzten Systemen, sowie an einer reinen PHB-Kontrollprobe wurden wieder Spannungs-Dehnungsdiagramme aufgenommen.

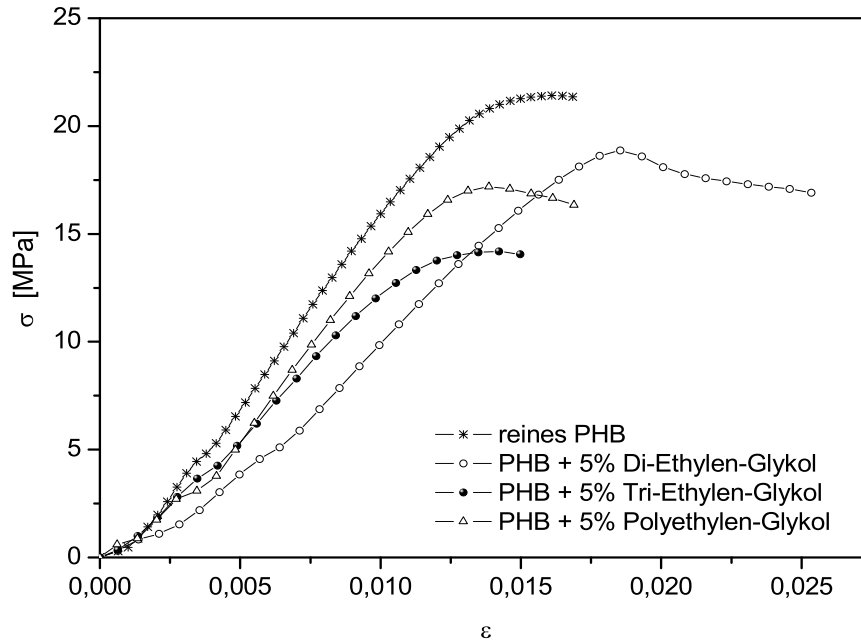


ABBILDUNG 52: Spannungs-Dehnungsdiagramme aller PHB + EG Systeme sowie einer Kontrollprobe

Abb. 52 zeigt eine Messung von jeweils zwei Tage alten Proben. Es fällt gleich ins Auge, dass das reine PHB das sprödeste Verhalten zeigt. Die mit TEG und PEG gefüllten Systeme weisen ähnliche Eigenschaften auf, allerdings mit geringeren Maximalspannungen und Moduli. Sehr anders ist dagegen das PHB/DEG-System zu beschreiben. Der Modul ist relativ niedrig und ein Fließen des Polymers zeichnet sich ab, was eine höhere Bruchdehnung zur Folge hat und ein Zeichen für Duktilität ist. Bevor dieser erwünschte Effekt diskutiert wird, sollen zunächst die Moduli genauer ausgewertet werden. Man erhält nun für zwei verschiedene Alterungsstadien (2 Tage, 5 Wochen) aller Proben folgende, in Tabelle 5 aufgeführte Werte:

	$E [MPa](2 \text{ Tage})$	$E [MPa](5 \text{ Wochen})$
PHB	2719 +/- 52	4281 +/- 15
PHB + DEG	1734 +/- 246	3104 +/- 27
PHB + TEG	2089 +/- 11	3068 +/- 250
PHB + PEG	2652 +/- 20	3573 +/- 16

TABELLE 5: E -Modul aller Proben

Die Fehler wurden wieder aus den Abweichungen mehrerer Messungen bestimmt. Die großen Unterschiede in den Schwankungen resultieren aus der unterschiedlichen Güte (Homogenität, Lufteinschlüsse, etc.) der einzelnen Probenstreifen.

Im reinen PHB ist der Modul E am höchsten und im mit DEG versetzten Material am niedrigsten. Genauer gesagt, ist $E(\text{PHB} + \text{DEG})$ in etwa 36% geringer als $E(\text{PHB})$. Man kann also sagen, dass sich auch die Veränderungen im mechanischen Verhalten der Systeme mit zunehmend kleineren Additiv-Molekülen stärker ausprägen. Desweiteren lässt sich feststellen, dass der Modul in allen Proben nach einer Lagerungszeit von 5 Wochen ansteigt. Dies steht im Einklang mit der vorher diskutierten Zunahme des Kristallinitätsgrades mit der Alterungszeit und ist ein Zeichen für eine progressive Kristallisation. Dennoch ist der Modul der gealterten PHB + EG Systeme, besonders für DEG und TEG deutlich niedriger als im reinen Material, obwohl alle einen ähnlichen Kristallinitätsgrad besitzen. Dies ist eine wesentliche Veränderung gegenüber reinem PHB, da der Modul im reinen PHB linear mit dem Kristallinitätsgrad ansteigt, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde [44], [72].

7.1.5 Ethylenglykol als Weichmacher

Diese Ergebnisse zeigen, dass DEG sowie TEG als Weichmacher für PHB geeignet sind. Dies macht sich vor allem im thermischen (abnehmende Schmelzpunkte und verstärkte Schmelzprozesse bei niedrigeren Temperaturen) und mechanischen (niedrigerer Modul, höhere Duktilität) Verhalten bemerkbar. Die Wirkungsweise der EG-Additive ist umso ausgeprägter, je kleiner die Additivmoleküle sind. Ab einem gewissen Molekulargewicht separieren sich jedoch PHB- und PEG-Phasen, was bewirkt, dass der Zusatz die PHB-Matrix kaum noch bzw. gar nicht mehr beeinflusst.

Es konnte nicht nachgewiesen werden, dass chemische Reaktionen zwischen PHB und PEG in Form der erwähnten Umesterungsprozesse stattfinden, da die Röntgenanalysen keine Modifikationen der Kristallstruktur der Systeme zeigten. Die positiven Veränderungen des Materials durch die Additive sind nicht nachhaltig, die Alterung kann dadurch nicht völlig gestoppt werden. Allerdings beobachtet man trotzdem eine Verbesserung gegenüber reinem PHB. Obwohl der Kristallinitätsgrad der PHB/EG - Systeme sich nicht von dem von PHB unterscheidet, sind diese doch elastischer. Dies resultiert daraus, dass die in den amorphen Bereichen eingelagerten Weichmacher-Moleküle Verspannungen der dort befindlichen PHB-Ketten zu einem gewissen Anteil verhindern können. Abb. 53 zeigt in einem Schema diese Vorstellung der Einlagerung der EG-Moleküle in die amorphen PHB-Bereiche. Die geordneten Strukturen stellen Kristall-Lamellen dar, dazwischen liegen amorphe PHB-Ketten. Die EG-Moleküle sind rot eingezeichnet.

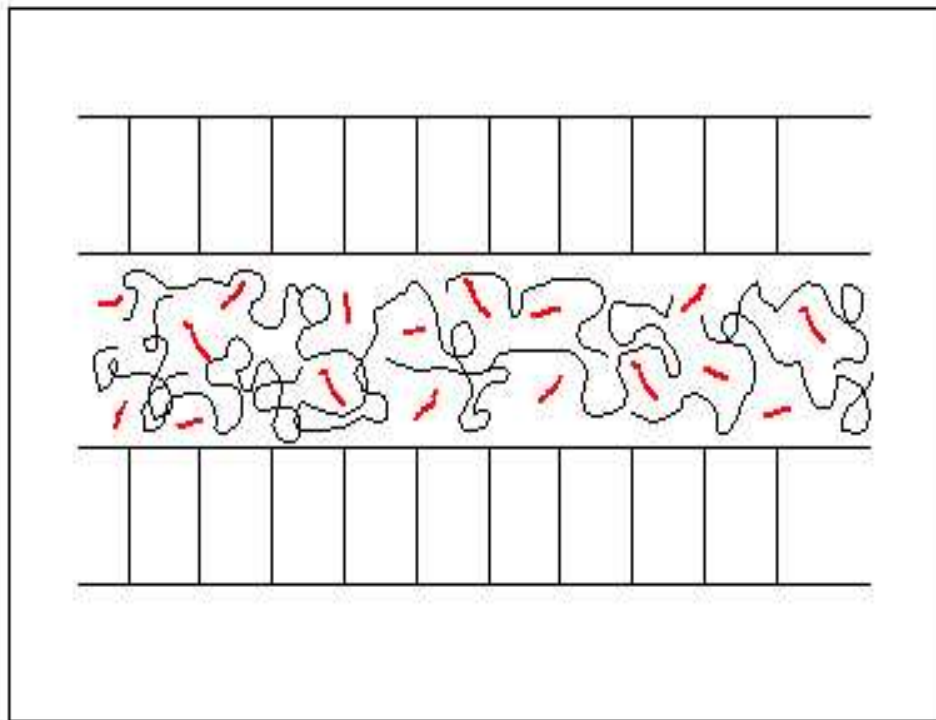


ABBILDUNG 53: Schematische Darstellung der Einlagerung von EG-Molekülen (rot) in die amorphen Bereiche der PHB-Struktur

7.2 Strahlenvernetzung

Im vorigen Kapitel ist es gelungen, die mechanischen Eigenschaften von PHB-Material mit Hilfe von Weichmachern etwas zu verbessern. Diese Effekte waren jedoch viel zu schwach, um wesentliche Fortschritte zu liefern, zudem waren sie nicht nachhaltig. Es müssen folglich andere Möglichkeiten gesucht werden, um dem erwünschten Ziel, nämlich das Aufhalten der negativen Alterungseffekte, näherzukommen. Eine Idee, die nun realisiert werden soll, ist die Erzeugung eines polymeren Netzwerkes.

Dieses Kapitel beschreibt die Versuche, durch Vernetzung von amorphen PHB-Ketten eine Veränderung der Struktur zu erreichen, um ein elastisches Material zu erhalten. Eine Vernetzung könnte einer progressiven Kristallisation vorbeugen und den Kristallinitätsgrad senken.

Vernetzung bedeutet, dass in den amorphen Bereichen des PHB Netzpunkte entstehen, die Ketten durch intermolekulare Bindungen miteinander verknüpfen und damit in gewissem Maße fixieren (s. Abb. 54).

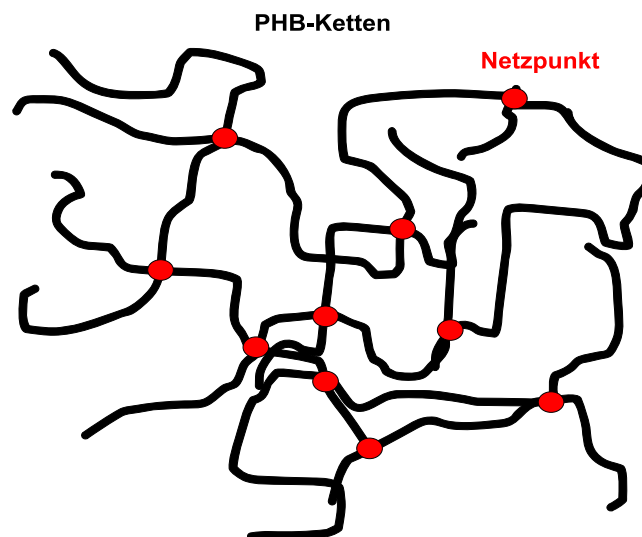


ABBILDUNG 54: Schematische Vorstellung eines Netzwerks

Das Netzwerk erscheint wie ein einziges großes Makromolekül und ist in einem Lösungsmittel nicht mehr löslich, sondern quillt. Man unterscheidet außerdem physikalische und chemische Netzwerke. Physikalische Netzpunkte werden entweder durch Verschlaufungen von Polymerketten gebildet oder durch Wasserstoffbrückenbindungen oder Coulombsche oder van der Waalssche Kräfte zusammengehalten. Chemische Netzwerke bilden sich oft bereits bei der Polymerisation, bei der auch höherfunktionelle Monomere beteiligt sind. Unvernetzte lineare Ketten können aber auch durch eine seitenständige Nachpolymerisation im Nachhinein an einzelnen Monomeren über Brückenketten vernetzt werden [28]. Das allgemein bekannteste Beispiel für eine Vernetzung ist die von Charles Goodyear im Jahre 1839 entdeckte Vulkanisation von Naturkautschuk, bei der unter Hitze durch Zusatz von Schwefel ein stark

vernetzter Gummi entsteht [29]. In ähnlicher Weise soll nun versucht werden, die linearen PHB-Moleküle miteinander zu einem Netzwerk zu verknüpfen.

Ein Versuch zur Modifikation der PHB-Struktur soll anhand von Bestrahlung mit Elektronen vorgenommen werden.

Die Bestrahlung von Polymeren zur Vernetzung ist mittlerweile ein gängiges Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Kunststoffen [78]. So werden beispielsweise Rohre oder Formteile wie Schläuche aus Polyethylen (PE) zur Verbesserung des Widerstands gegen Rissbildung vernetzt, um nur ein Beispiel zu nennen (s. Werkstoffinformationen aus [79]). Diese Auswirkungen der Bestrahlung auf Polyethylen haben Lu *et al.* mit Hilfe von γ -Strahlung untersucht [80] und dabei zwei wesentliche Effekte gefunden, die je nach Bestrahlungsdosis stärker oder schwächer ausgeprägt sind: Kettenspaltung oder Kettenbrüche²⁹ und Vernetzung von Polymerketten³⁰. Diese Mechanismen kann man sich folgendermaßen vorstellen: Kettenspaltung bedeutet, dass Polymerketten schlichtweg an einem Molekül „durchgeschnitten“, also getrennt werden, wenn es von γ -Quanten oder Elektronen getroffen wird. Dies ist schon durch geringe Strahlungsdosen erreichbar, bei PE beispielsweise weniger als 2 kGy . Bei einem Polyester wie PE oder auch PHB kann dies durch eine Trennung der Bindung der Estergruppe zustande kommen, wie Luo und Netravali für PHB und PHB/HV vorschlagen [81]. In Abb. 55 ist dieser Prozess für eine HB-Einheit anhand der chemischen Strukturformel skizziert.

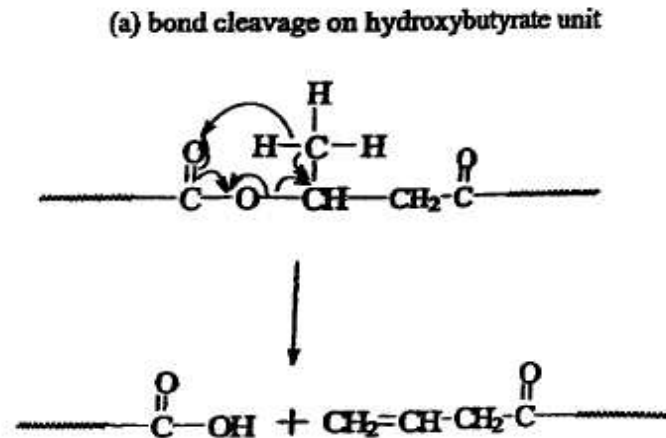


ABBILDUNG 55: Trennung der Bindungen in der Estergruppe (aus [81])

In PHB haben dies neben Carswell *et al.* [82] mehrere Arbeitsgruppen beobachtet, die PHB im auskristallisierten Zustand bestrahlt haben. Rouxhet und Legras führten Versuche an PHB/HV mit schweren Ionen durch [83]. Yang und Liu beobachteten in ihren vorwiegend thermischen Analysen an γ -bestrahltem PHB/HV im

²⁹engl. *chain scission*

³⁰engl. *crosslinking*

Vakuum den Kettenbruch als dominierenden Prozess [84]. Mitomo *et al.* untersuchten vor allem den Abbau von PHB und PHB/HV durch γ -Bestrahlung an Luft und im Vakuum [85]. Bei Södergård findet man neben PHB auch Untersuchungen an anderen aliphatischen Polyestern [86].

Der zweite bereits angesprochene Effekt, der bei Bestrahlung mit höheren Dosen von Polyestern auftritt, ist die Vernetzung von Polymerketten. Dies kann geschehen, indem auf Grund der Bestrahlung Radikale durch Abspaltung von H-Atomen gebildet werden, wie es in Abb. 56 dargestellt ist (nach [87]). In der Abbildung steht R für CH_3 in der HB-Einheit bzw. für C_2H_5 in der HV-Einheit, der Punkt kennzeichnet das freie Radikal. Zwei freie Radikale müssen sich dann „finden“ und kombinieren, um einen Vernetzungspunkt zu bilden. Auf diese Weise können schließlich Polymer-Ketten seitlich miteinander verknüpft werden und ein Netzwerk bilden.

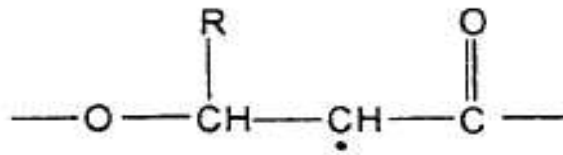


ABBILDUNG 56: PHB- bzw. PHV-Monomer mit freiem Radikal (aus [87])

Lu beschreibt mit Hinsicht auf die Veränderung der mechanischen Eigenschaften in Polyethylen noch einen dritten Bereich, den sehr hoher Dosen (mehr als 500 kGy) [80]. Er schlägt vor, dass in diesem Bereich Vernetzung und Kettenbruch kontinuierlich zunehmen, was zur Folge hat, dass der Vernetzungsgrad sehr hoch wird und die Mikrorissbildung auf Grund der Kettenbrüche zunimmt, sodass das Material insgesamt schließlich stark versprödet.

In allen Arbeiten konnte bestätigt werden, dass sowohl Vernetzung als auch Kettenbrüche in erster Linie in den amorphen Bereichen stattfinden [88]. Es war bisher jedoch nicht möglich, die mechanischen Eigenschaften entscheidend zu verändern, geschweige denn eine vollständige Modifikation der Struktur in PHB zu erzielen. Meist waren Abbauprozesse dominierend, die in einer Abnahme des Molekulargewichts und des Schmelzpunktes resultierten, der E-Modul konnte nicht entscheidend verändert werden. Die Auswirkungen der Bestrahlung waren also meist nicht unbedingt vorteilhaft für die Materialeigenschaften.

Alle bisherigen Bestrahlungsversuche haben gemeinsam, dass sie erst nach der primären Kristallisation erfolgten. Es ist klar, dass zu diesem Zeitpunkt die Sphärolithstruktur bereits voll ausgeprägt ist, entscheidende Veränderungen in der Morphologie lassen sich dann nicht mehr erreichen. Die Idee, die in dieser Arbeit realisiert werden soll, ist daher folgende: Die Bestrahlung soll erfolgen, wenn das Material möglichst noch im amorphen Zustand ist, d.h. am besten noch in der Schmelze. Dies soll bewirken, dass eine einsetzende Vernetzung eine zu starke Kristallisation verhindert, und das Material zum Einen elastisch hält und zum Anderen die Alterung stoppt. Das genaue Verfahren wird im folgenden Kapitel beschrieben.

7.2.1 Verfahren

Die PHB-Proben, die bestrahlt werden sollten, wurden wie üblich in der Schmelzpresse hergestellt. Um sie im amorphen Zustand zur Bestrahlungsanlage zu transportieren, wurden sie in einem Eis-Salz-Gemisch auf eine Temperatur von -7°C unter die Glasübergangstemperatur eingefroren. Kurz vor der Bestrahlung wurden sie dann zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Gemisch genommen und zu kristallisieren erlaubt, um Material unterschiedlichen Kristallinitätsgrades zu erhalten. D.h., es wurden Proben im Alter von einem Tag, 60 min, 45 min, 15 min und 5 min bestrahlt. Man hat auf diese Weise Vergleichsmöglichkeiten zwischen unterschiedlich ausgeprägt amorphen Proben – als Extremfälle eine vollständig auskristallisierte (ein Tag alt) und eine nahezu völlig amorphe Probe (5 min alt).

Die Bestrahlung wurde bei BETA-GAMMA-SERVICE (BGS) in Saal a.d. Donau durchgeführt, wo ein 10 MeV - Rhodotron Elektronenbeschleuniger von IBA, Louvain-la-neuve, Belgien, zur Verfügung stand [89]. Die Proben wurden an Luft bestrahlt, außerdem wurden drei verschiedene Dosen verwendet, nämlich 33, 66 und 99 kGy. Da die Anlage für größere Produkte konstruiert ist, wird der Elektronenstrahl sehr breit aufgefächert (s. Abb. 57), sodass für die kleinen PHB-Probenplatten eine homogene Bestrahlung gewährleistet ist.

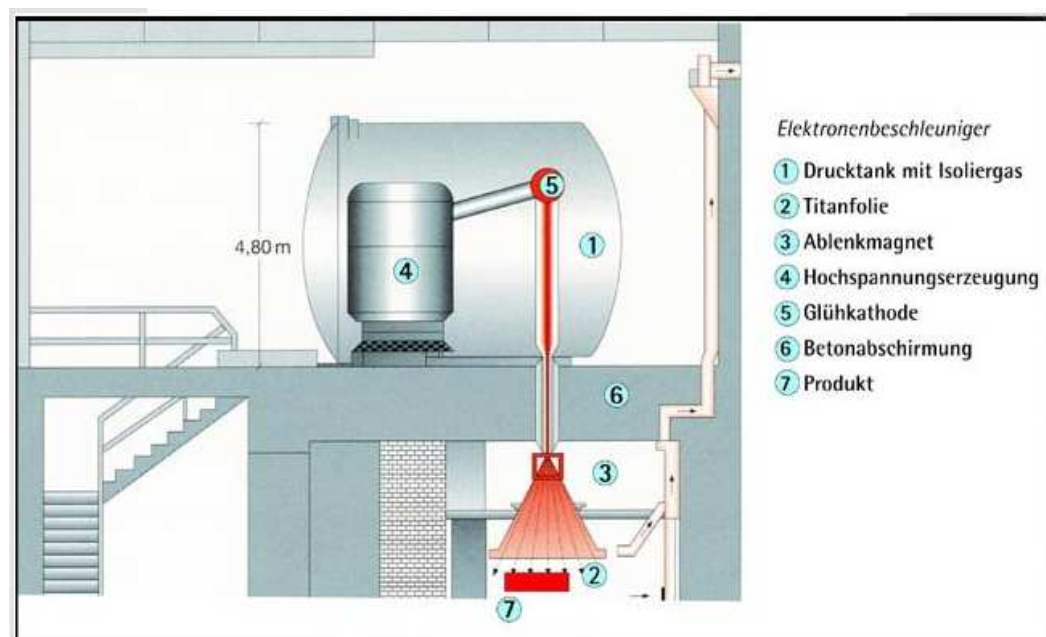


ABBILDUNG 57: Elektronen-Bestrahlungsanlage der BGS (aus [79])

Es konnte nicht vermieden werden, dass das Material während der Bestrahlung für kurze Zeit eine Temperaturerhöhung von $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ erfuhr. Diese geringe Erwärmung stellt zunächst einen zusätzlichen Einfluss dar, der bei der Auswertung in Betracht

gezogen werden muss, denn höhere Temperaturen bewirken eine etwas schnellere Kristallisation als sie bei Zimmertemperatur stattfindet. Andererseits vergrößert die Wärme wiederum die Beweglichkeit der Polymerketten, was für Vernetzungsprozesse hilfreich sein kann.

Nach der Bestrahlung wurden die Proben bei Zimmertemperatur gelagert und zu verschiedenen Zeitpunkten Messungen durchgeführt.

7.2.2 Röntgenanalyse

Das Verfahren bei den Röntgenmessungen war das Übliche – die Auswertung der amorphen und kristallinen Flächenanteile unter den Weitwinkelstreu曲ven. In Abb. 58 ist zunächst die Entwicklung des Kristallinitätsgrades mit der Alterungszeit für PHB-Proben gezeigt, die alle im Alter von einer Stunde bestrahlt wurden, d.h., sie wurden eine Stunde vor der Bestrahlungsprozedur aus dem Eis genommen. Außerdem wurden drei unterschiedliche Dosen gewählt, nämlich 33, 66 sowie 99 *kGy*, eine unbestrahlte Kontrollprobe ist zu Vergleichszwecken ebenso dargestellt.

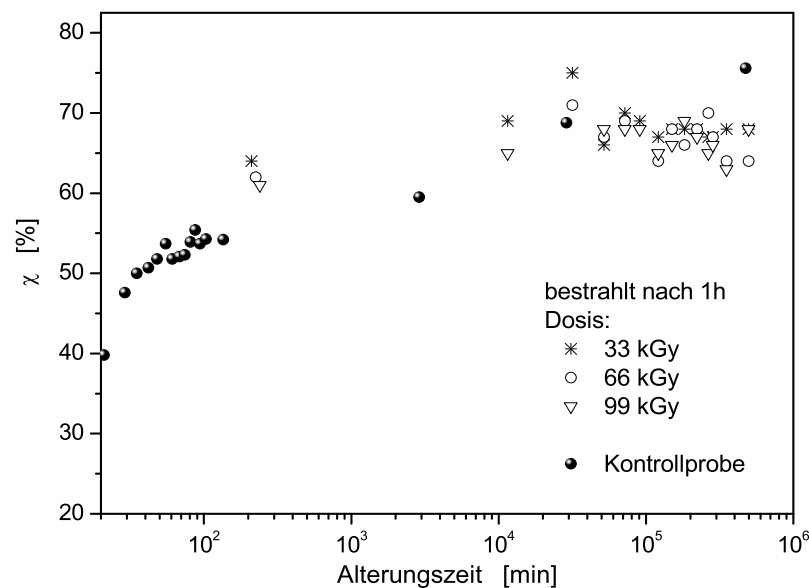


ABBILDUNG 58: PHB, bestrahlt nach einer Stunde mit unterschiedlichen Dosen und unbestrahlte Kontrollprobe

Nachdem die Proben von der Beschleuniger-Anlage zurück zum Labor transportiert werden mussten, konnten die ersten Messungen erst einige Stunden nach der Bestrahlung durchgeführt werden. Aus diesem Grund sind in der Graphik erst nach 200 *min* Messwerte von bestrahlten Proben zu finden. In der Kontrollprobe kann

man bei kleinen Zeiten den Übergang von der primären zur sekundären Kristallisation erkennen. Die ersten Messungen – einige Stunden nach der Bestrahlung – der bestrahlten Proben zeigen, dass deren Kristallinität für alle Dosen diejenige der unbestrahlten übersteigt, sie liegt bereits bei über 60%. Betrachtet man spätere Zeitpunkte, so fällt auf, dass sich an diesem Wert nicht mehr viel verändert, er bleibt relativ konstant, liegt aber immer noch unter 70%. Er ist damit nach einem Jahr niedriger als der der unbestrahlten Vergleichsprobe. Außerdem lässt sich feststellen, dass Proben, die verschiedenen hohen Dosen ausgesetzt waren, keine signifikanten Unterschiede untereinander aufweisen.

Es soll nun eine weitere Messreihe betrachtet werden. Abb. 59 zeigt wieder χ gegen die Alterungszeit aufgetragen.

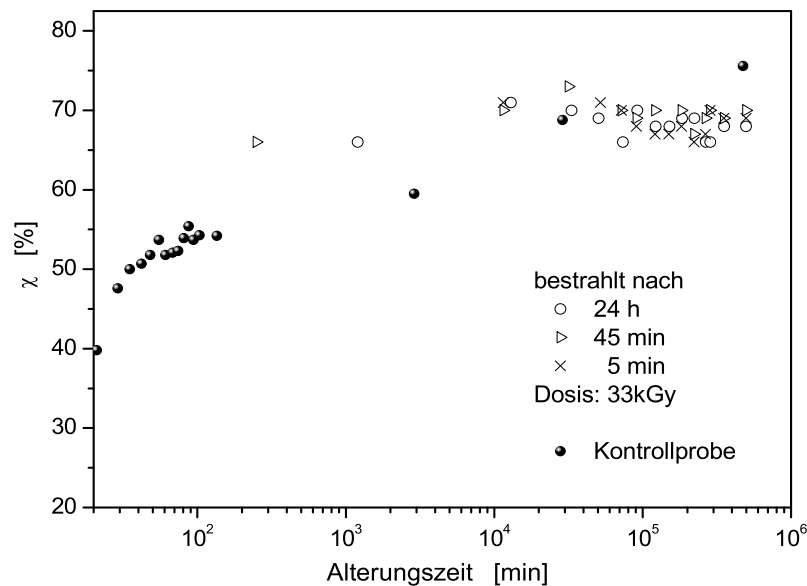


ABBILDUNG 59: Kristallinität als Funktion der Alterungszeit von PHB-Proben, die in unterschiedlichem Alter bei 33kGy bestrahlt wurden sowie von einer unbestrahlten Kontrollprobe

Diesmal wurden Proben untersucht, die alle mit 33 kGy bestrahlt wurden, aber in unterschiedlichen Altersstadien, d.h. mit unterschiedlichen Kristallinitätsgraden, während der Bestrahlung. Auch die Kontrollprobe ist in der Graphik vertreten. Die Ergebnisse sind ganz ähnlich. Die ersten Messwerte, also die Kristallinitätsgrade nach noch kurzer Lagerungszeit, liegen wieder deutlich über denen der Kontrollprobe. Auch hier bleiben sie mit der Zeit in etwa konstant und liegen nach einem Jahr ebenso unter denen des reinen Materials. Hinzu kommt, dass wieder alle Proben gleiches Verhalten zeigen. Die anfänglich höheren Kristallinitätsgrade lassen sich mit der Temperaturerhöhung während des Bestrahlungsvorganges erklären. Das schnell-

lere Kristallwachstum bei Wärmezufuhr kann natürlich höhere Kristallinitätsgrade zur Folge haben. Es sollte erwähnt werden, dass dieser Effekt auch eine Folge der Bestrahlung sein könnte. Falls Kettenbrüche der Fall wären, hätte man kürzere Polymerketten, die leichter kristallisieren können. Aufschluss darüber sollen spätere thermische Untersuchungen geben.

Die recht hohe Kristallinität von 60 - 65% erscheint auf den ersten Blick enttäuschend. Es war ja gerade das Ziel, zu hohe Kristallinitätsgrade durch eine Vernetzung zu vermeiden. Andererseits fällt aber positiv auf, dass keine Anzeichen einer ausgeprägten progressiven Kristallisation zu finden sind, da der Kristallinitätsgrad innerhalb eines Jahres relativ konstant bleibt. Aus diesem Grund sind weitergehende Untersuchungen auf jeden Fall von Interesse.

7.2.3 Thermisches Verhalten

Um die thermischen Eigenschaften der bestrahlten Proben, auch im Vergleich mit unbestrahltem Material, zu analysieren, wurden DSC-Experimente durchgeführt. Es wurden wieder Temperaturrampen von etwa 30°C bis über 200°C mit einer Heizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gefahren.

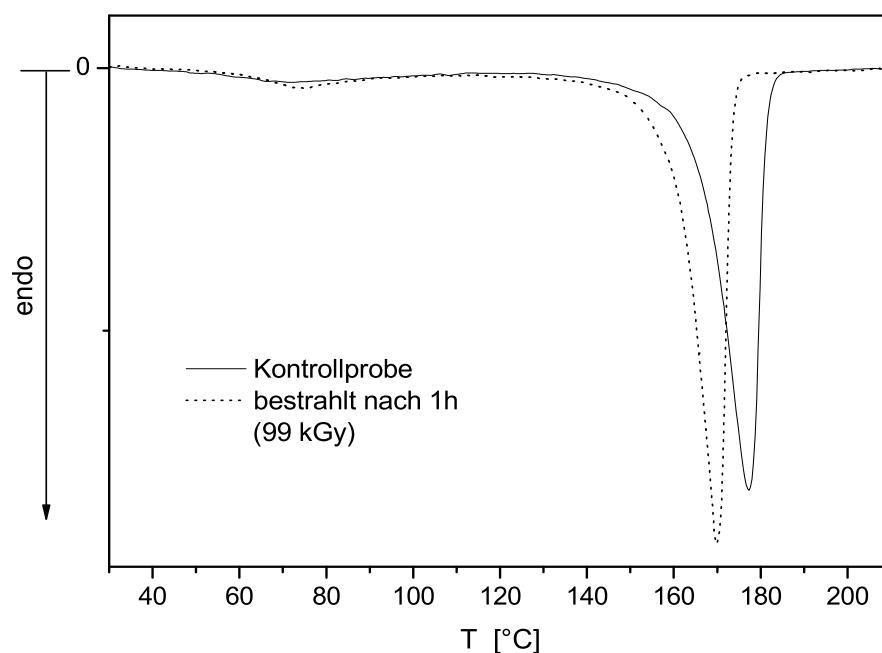


ABBILDUNG 60: DSC-Kurve von bestrahltem und unbestrahltem Material

Damit lässt sich das Schmelzverhalten der Proben beobachten und ihre Schmelzpunkte können ermittelt werden. In Abb. 60 ist eine DSC-Schmelzkurve einer Pro-

be, die im Alter von einer Stunde mit einer Dosis von 99 kGy bestrahlt wurde, im Vergleich mit einer unbestrahlten Probe zu sehen. Zunächst fällt auf, dass der Schmelzpunkt im bestrahlten Material signifikant niedriger ist. Durch die Bestrahlung mit 99 kGy wurde er von 178°C bis auf 170°C abgesenkt. Außerdem kann man erkennen, dass sich der Niedrigtemperatur-Schmelzbereich ³¹ zu etwas höheren Temperaturen hin verschiebt. Dies lässt sich wieder mit der erwähnten Erwärmung des Materials während der Bestrahlung erklären, die einen zusätzlichen Tempervorgang darstellt. Abb. 61 zeigt schließlich die Schmelzkurven von PHB-Proben, die im Alter von einem Tag mit drei unterschiedlichen Dosen bestrahlt wurden, nämlich 33 , 66 und 99 kGy . Die Niedrigtemperatur-Endotherme ist für alle Proben gleich, denn sie erfuhren auch alle in etwa dieselbe Temperaturerhöhung. Der Schmelzpunkt hingegen nimmt mit steigender Dosis kontinuierlich ab.

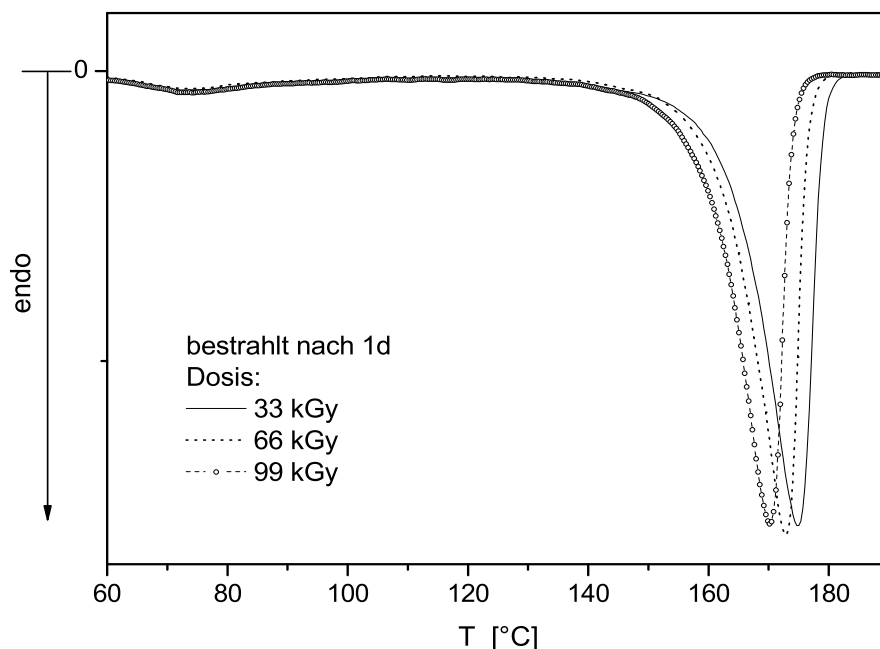


ABBILDUNG 61: DSC-Kurve von mit verschiedenen Dosen bestrahltem und unbestrahltem Material

Vergleicht man jedoch die Schmelztemperatur für die Probe, die im Alter von einer Stunde mit 99 kGy bestrahlt wurde (Abb. 60), so unterscheidet sie sich nicht von dem des erst nach einem Tag mit der selben Dosis behandelten Materials. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Schmelzverhalten nur durch die Dosis, nicht jedoch durch den Zeitpunkt beeinflusst wird, an dem die Bestrahlung stattgefunden hat. Um einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen Dosis, Bestrahlungszeit-

³¹hier schmelzen instabilere Kristallite auf

punkt und Schmelzpunkt zu gewinnen, wurden alle Parameter aller durchgeführten Messungen ausgewertet und sind in Tabelle 6 als Matrix aufgetragen:

	Schmelzpunkt T_S [$^{\circ}\text{C}$]				
	1 d	60 min	45 min	15 min	5 min
0 kGy	177,9				
33 kGy	175,5	176,1	176,4	175,8	176,5
66 kGy	173,4	173,2			
99 kGy	170,6	170,5			

TABELLE 6: Zusammenhänge zwischen Dosis, Bestrahlungszeitpunkt und Schmelzpunkt

Aus dieser Matrix lässt sich ersehen, dass die Schmelzpunkte in vertikaler Richtung, welche die Richtung steigender Bestrahlungsdosis darstellt, für alle Proben – egal zu welchem Zeitpunkt sie bestrahlt wurden – kontinuierlich abfallen. In jeder Reihe, die jeweils eine andere Dosis repräsentiert, sind alle Werte ähnlich, die Unterschiede sind nicht wesentlich. Es bestätigt sich also bei allen Proben, dass der Schmelzpunkt nur von der Bestrahlungsdosis und nicht vom Bestrahlungszeitpunkt abhängt. Diese Ergebnisse sind in Abb. 62 zusätzlich graphisch dargestellt.

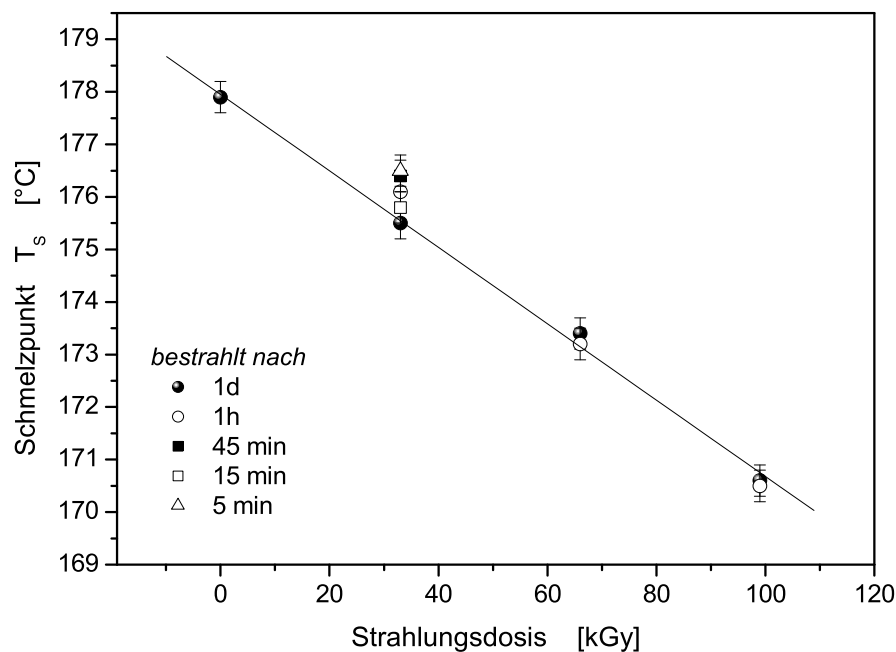


ABBILDUNG 62: Schmelzpunkt in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis

Ein linearer Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Strahlungsdosis wird hierbei offenbar. Dieser Effekt wurde auch schon von Mitomo *et al.* gefunden, die γ -Strahlung verwendeten [85]. Diese beobachtete Abnahme der Schmelztemperatur mit der Dosis ist ein Hinweis auf einen thermischen Abbau des Materials. Dieser Abbau kann auf Grund von Kettenbrüchen geschehen, die ein niedrigeres Molekulargewicht zur Folge haben, wodurch der Schmelzpunkt gesenkt wird (s. dazu Kapitel „DSC“).

Um dies zu überprüfen, wurden schließlich Gel-Permeationschromatographie-Versuche (GPC) zur Bestimmung des Molekulargewichts durchgeführt.

7.2.4 Molekulargewicht

Abb. 63 zeigt die Molekulargewichtsverteilungen (Gewichtsmittel) von Proben, die kurz nach der primären Kristallisation, d.h. im Alter von einer Stunde, mit jeweils 33, 66 und 99 kGy bestrahlt wurden.

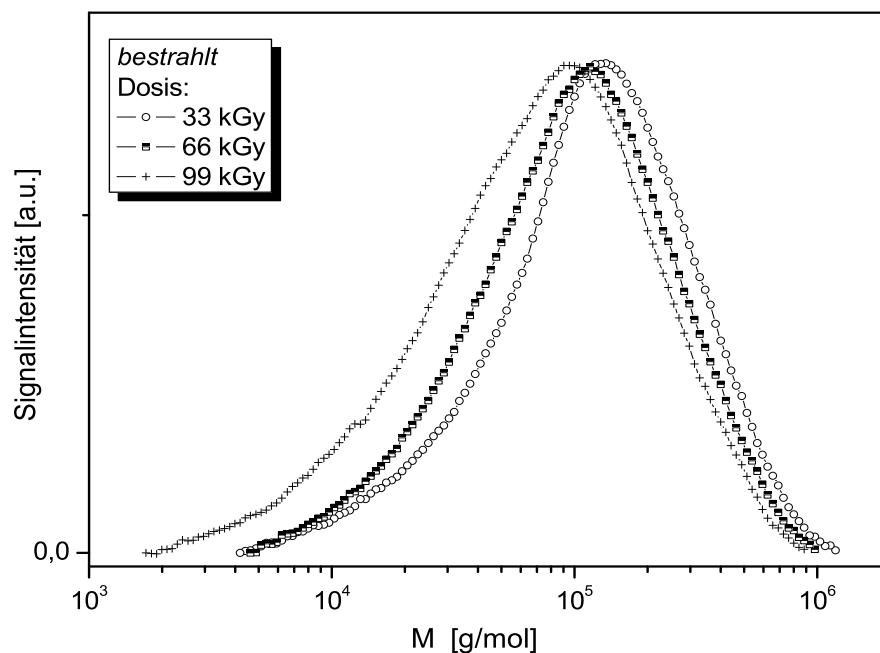


ABBILDUNG 63: Molekulargewichtsverteilung von mit unterschiedlichen Dosen bestrahlten Proben kurz nach der primären Kristallisation

Das Detektorsignal wurde normiert und in willkürlichen Einheiten angegeben, um die Verteilungen alle auf eine Höhe zu bringen. Auf diese Weise können die Verteilungsbreiten besser verglichen werden. Aus Abb. 63 wird somit deutlich, dass

die Molekulargewichtsverteilung mit steigender Dosis breiter wird. Außerdem ist zu erkennen, dass sich das Maximum der Verteilungen hin zu kleineren Molekulargewichten verschiebt (man beachte die logarithmische Skala), was auf eine Abnahme des mittleren Molekulargewichts hindeutet.

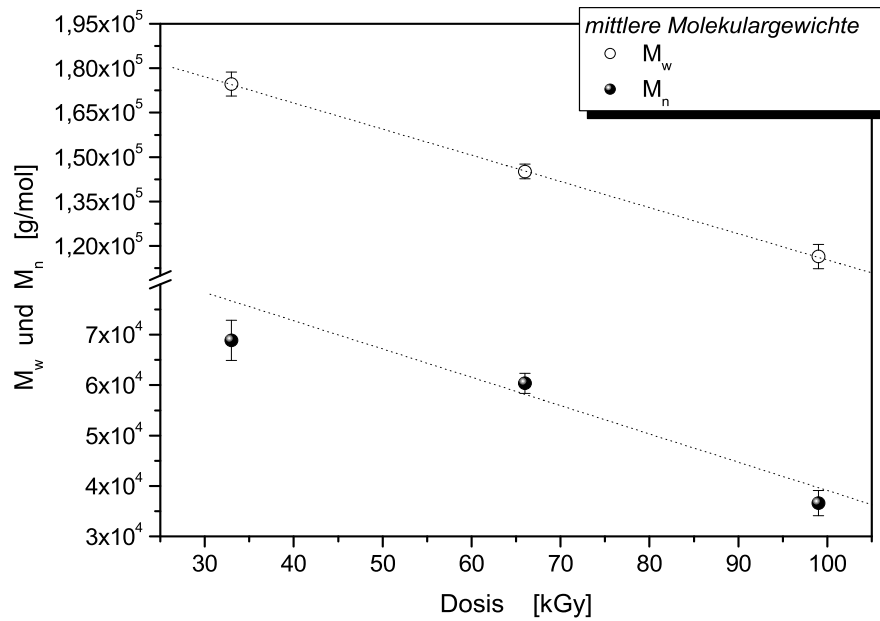


ABBILDUNG 64: Molekulargewicht in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis

In Abb. 64 ist der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Dosis aufgetragen. Die Abbildung zeigt sowohl das Gewichtsmittel als auch das Zahlenmittel. Wie schon zuvor in den DSC-Messungen der Schmelzpunkt mit steigender Dosis eine lineare Abnahme zeigte (Abb. 62), wird auch hier dieselbe Tendenz sichtbar: Das Molekulargewicht sinkt linear mit der Strahlungsdosis. Diese Ergebnisse zeigen klar, dass für Strahlungsdosen von 66 kGy und höher ein Abbau des Materials durch Kettenbrüche vonstatten geht.

Die gemessenen mittleren Molekulargewichte sind in Tabelle 7 aufgeführt ³².

Alter	1 d	5 min	1 h	1 h	1 h
Dosis[kGy]	33	33	33	66	99
M_w [g/mol]	178384	212929	174660	145139	116431

TABELLE 7: mittlere Molekulargewichte aller Proben

³²Im Folgenden soll nur M_w betrachtet werden, da M_n keinen neuen Informationsgehalt liefert.

Vergleicht man die Proben, die im Alter von einer Stunde bzw. einem Tag bestrahlt wurden, so sieht man, dass die Molekulargewichte (Gewichtsmittel) ähnlich sind. Mit steigender Dosis fällt das Molekulargewicht jedoch von 174660 g/mol auf 116431 g/mol signifikant ab.

Besonders bemerkenswert jedoch sind die hohen Molekulargewichtswerte für die Probe, die im fast völlig amorphen Zustand (im Alter von 5 min) der Strahlung ausgesetzt war. Abb. 65 zeigt dazu noch die Molekulargewichtsverteilungen dieser Probe mit derjenigen einer Probe, die erst im Alter von einem Tag mit derselben Dosis behandelt wurde.

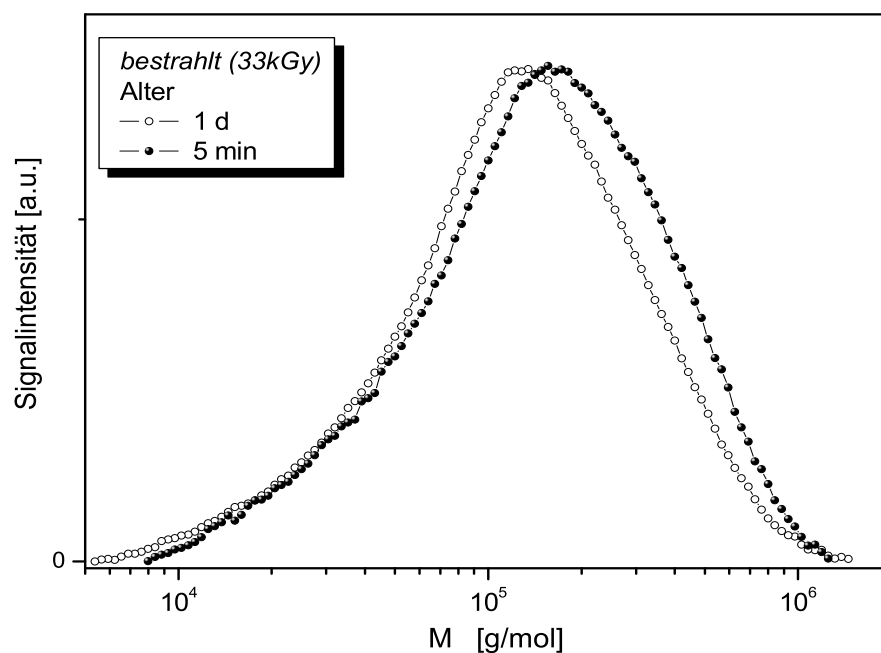


ABBILDUNG 65: Molekulargewichtsverteilung von mit 33 kGy in unterschiedlichem Alter bestrahlten Proben

Der Effekt ist signifikant. Das sehr hohe Molekulargewicht von 212929 g/mol , im Übrigen das höchste gemessene von allen Proben, deutet auf eine mögliche Vernetzung der Probe hin, nicht jedoch auf einen Abbau. Desweiteren konnte bei allen bei 33 kGy -bestrahlten Proben kein wesentlicher Abbau nachgewiesen werden. Zudem konnte im Experiment festgestellt werden, dass das besagte Probenstück nur unter äußersten Schwierigkeiten und durch heftige mechanische Einwirkung nur zu einem geringen Teil gelöst werden konnte. Dies verdichtet den Verdacht einer Vernetzung weiter. Dazu muss erwähnt werden, dass das gemessene Molekulargewicht natürlich nur aus der *gelösten* Fraktion stammen kann. Das bedeutet, dass letztendlich nur solche Polymeranteile gemessen werden, die nicht mehr mit dem Netzwerk verbunden sind. Diese können entweder durch die mechanische Einwirkung beim

Lösungsversuch vom Netzwerk abgetrennt worden sein, oder durch Kettenbrüche, die die Bestrahlung verursacht hat. Um also weitere Hinweise für eine Vernetzung zu finden, wurden zusätzlich Löslichkeitsversuche durchgeführt.

Dies geschah anhand eines simplen Quellungsexperiments. Etwa 100 mg-Stücke der Proben wurden jeweils in Chloroform gegeben und deren Massenabnahme mit der Aufenthaltszeit im Lösungsmittel gemessen. In Abb. 66 sind die Ergebnisse zu sehen. Getestet wurden Proben, die im Alter von einem Tag, einer Stunde bzw. 5 Minuten mit einer Dosis von 33 kGy bestrahlt wurden, sowie zwei weitere, die ebenfalls im Alter von einer Stunde bestrahlt wurden, aber Dosen von 66 bzw. 99 kGy ausgesetzt waren. Bei den Messungen, bei denen nur drei Messwerte angegeben sind, waren die Proben soweit zerfallen, dass kein geeignetes Bruchstück zur Massenbestimmung vorlag, das Material aber noch nicht völlig aufgelöst war.

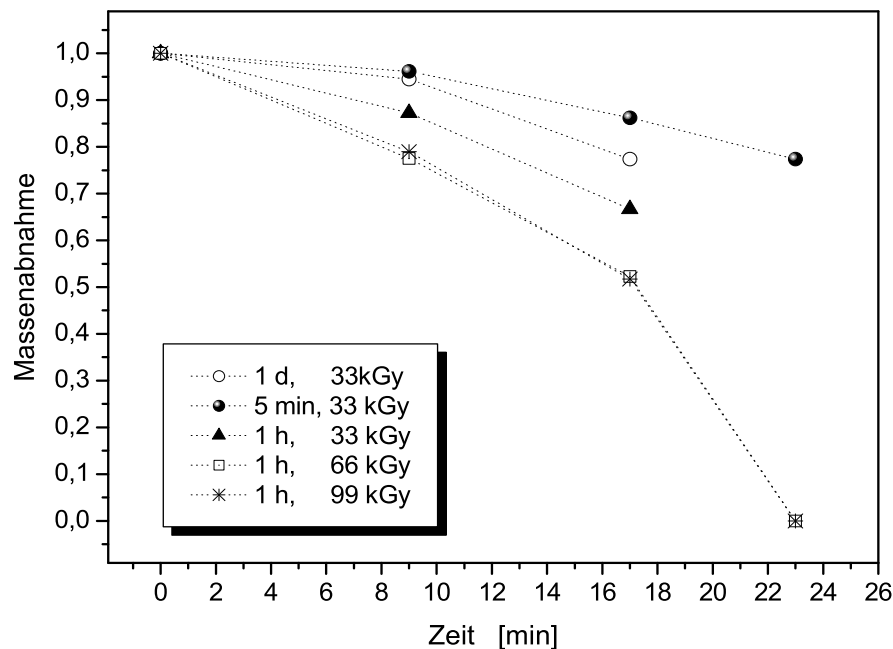


ABBILDUNG 66: Massenabnahme von bestrahlten Proben während der Aufenthaltszeit im Chloroform

Zunächst fällt auf, dass die mit höheren Dosen bestrahlten PHB-Platten nach 23 Minuten bereits vollständig im Chloroform aufgelöst waren. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls für reine, unbehandelte PHB-Proben erhalten, die zum Vergleich ebenfalls getestet wurden³³. Man kann also entweder vermuten, dass die Bestrahlung überhaupt keine Auswirkung hatte, oder dass sich Kettenbruch- und Vernetzungseffekte

³³Die Ergebnisse wurden nicht präsentiert, da sie keinen weiteren Informationsgehalt liefern.

gerade die Waage halten und sich gegenseitig aufheben, was die Löslichkeit betrifft. Mechanische Messungen werden später weiter Aufschluss geben können. In den bei 33 kGy bestrahlten Proben gibt es jedoch deutliche Auswirkungen zu beobachten. Die im Alter von einem Tag bzw. einer Stunde bestrahlten Proben zeigen eine deutlich schlechtere Löslichkeit im Chloroform. Als am interessantesten von allen erweist sich schließlich die im Alter von fünf Minuten bestrahlte Probe. Nach 23 Minuten sind immer noch 80% der Masse vorhanden, die Löslichkeit ist sehr schlecht. Hier scheint die Bestrahlung erfolgreich gewesen zu sein – ein Netzwerk hat sich gebildet. Die Eindeutigkeit dieses Ergebnisses konnte letztendlich nach einigen Tagen Aufenthaltszeit der Probe im Lösungsmittel bestätigt werden: Das Material hat sich nicht weiter gelöst, sondern unter deutlicher Volumenvergrößerung ein gequollenes Gel gebildet, ein eindeutiges Zeichen für eine Netzwerkbildung. Auf Grund dieser Tatsachen sind natürlich mechanische Messungen von größtem Interesse, um die Auswirkungen dieser Vernetzung auf die Eigenschaften zu analysieren, vor allem im Hinblick auf mögliche Anwendungen.

7.2.5 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Versuche wurden mit dem Minimat-Tester in Form von statischen Spannungs-Dehnungsexperimenten durchgeführt. Aus den Spannungs-Dehnungskurven wurde wieder der E-Modul bestimmt. Der Fehler bei diesen Versuchen ist vor allem bei den während der primären Kristallisation bestrahlten Proben relativ hoch (s. Fehlerbalken), da das Material zu diesem Zeitpunkt noch weich und flexibel war. Da unmittelbar vor der Bestrahlungsprozedur das Probenhandling sehr schnell vor sich gehen musste, ließ es sich nicht vermeiden, dass einige Probenplatten etwas deformiert wurden. Es war nicht immer möglich, völlig ebene Messstreifen zu erhalten. Nichtsdestotrotz reichte die Genauigkeit bzw. die Probengüte in einigen Fällen aus, um zufriedenstellende und aussagekräftige Messergebnisse zu erhalten. Proben, die diesen Ansprüchen nicht genügten, konnten leider nicht vermessen bzw. die Ergebnisse nicht verwendet werden. Da nur wenig Material bestrahlt werden konnte, welches dann für die Messungen zur Verfügung stand, musste der Zeitpunkt der Messung sorgfältig ausgewählt werden. Die Proben werden während der Spannungs-Dehnungsexperimente bis zum Bruch deformiert und sind danach unbrauchbar für weitere Messungen. Aus diesem Grund wurden die mechanischen Versuche an bereits stark gealterten Proben (über ein Jahr gelagert) durchgeführt. Schließlich soll festgestellt werden, ob die Bestrahlung positive Auswirkungen auf die Alterung des Materials hat und die Struktur so beeinflusst werden kann, dass sie stabil gegenüber der Versprödung bleibt.

Abb. 67 zeigt repräsentative Spannungs-Dehnungsdiagramme von PHB-Proben, die jeweils im Alter von einem Tag, 45 Minuten bzw. 15 Minuten betrahlt wurden. Zu Vergleichszwecken wurde außerdem unbestrahltes Material gleichen Alters mitvermessen.

Die Ergebnisse aus der Auswertung des Moduls sind schließlich in Abb. 68 zu sehen. Der E-Modul der betrachteten Proben ist darin gegen das jeweilige Probenalter zum

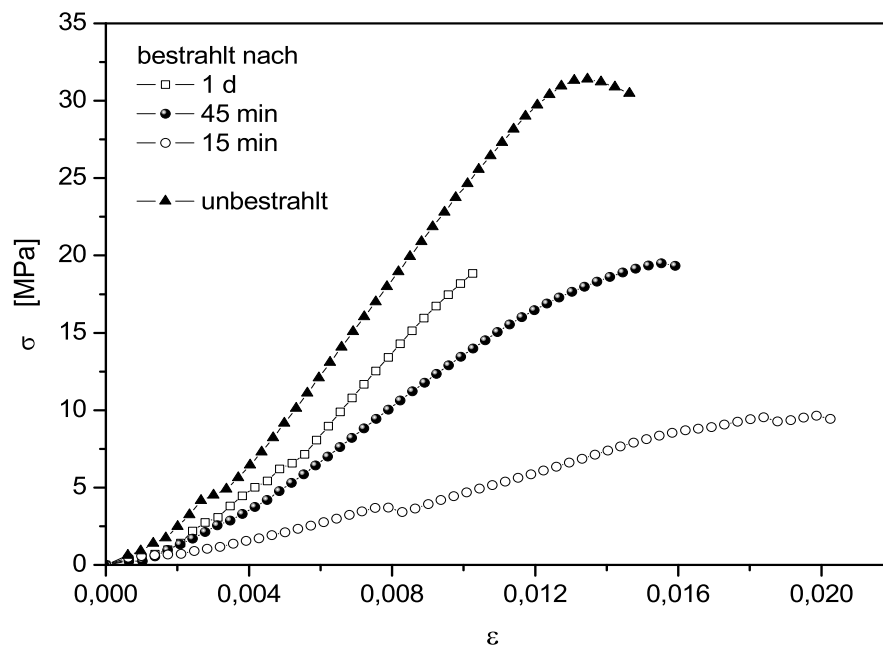


ABBILDUNG 67: Spannungs-Dehnungsdiagramme für Proben, die bei 33 kGy in unterschiedlichem Alter bestrahlt wurden. Die Messung wurde über ein Jahr nach der Bestrahlung durchgeführt.

Bestrahlungszeitpunkt aufgetragen. Die unbestrahlte Vergleichsprobe ist darin als „zum Zeitpunkt unendlich bestrahlt“ (inf = infinity) definiert.

Man beobachtet eine Tendenz, dass der Modul immer niedriger wird, je jünger die Probe zum Zeitpunkt der Bestrahlung war. Für die Probe, die im Alter von 15 Minuten bestrahlt wurde, beträgt der Modul nur 1000 MPa, das sind nur noch etwa 20% vom Wert der unbestrahlten Vergleichsprobe. Außerdem fällt auf, dass diese Erniedrigung des Moduls erst bei Proben signifikant wird, die noch während der primären Kristallisation der Elektronenstrahlung ausgesetzt wurden. Gleichzeitig nimmt die Maximalspannung in dieser Tendenz ab. Weiterhin kann man feststellen, dass die Proben, die während der primären Kristallisation bestrahlt wurden (d.h. bestrahlt nach 45 bzw. 15 Minuten), eine höhere maximale Dehnung aufweisen als die unbehandelte Vergleichsprobe. Besonders auffällig ist das Verhalten der im Alter von 15 Minuten bestrahlten Probe: Sie weist eine Bruchdehnung von 2% auf. Das sind über 30% mehr verglichen mit der unbehandelten Probe. Auch dieses Verhalten ist im Falle einer vorliegenden Vernetzung zu erwarten. Das im Alter von einem Tag bestrahlte Material zeigt im Rahmen der Genauigkeit keinen signifikanten Rückgang des Moduls. Es ist jedoch auf Grund des großen Fehlers hier schwierig, genaue Aussagen zu machen. Es ist jedoch durchaus einleuchtend, dass eine Probe,

die zu diesem verhältnismäßig späten Zeitpunkt bestrahlt wird, keine wesentlichen Veränderungen im Vergleich zur unbestrahlten Probe zeigt. Schließlich ist das Material nach einem Tag Lagerung bereits stark auskristallisiert, d.h. die Sphärolithe sind voll ausgebildet und der Kristallinitätsgrad beträgt schon mehr als 65%. Um eine veränderte, vorteilhaftere Struktur zu erhalten, ist es nötig – und genau das war letztendlich die Idee des Verfahrens – möglichst früh in die Strukturformung, also in die Kristallbildung, einzugreifen. Dies sollte auf jeden Fall während der primären Kristallisation geschehen, und dabei so früh wie möglich; d.h., wenn das Material noch einen hohen amorphen Anteil besitzt.

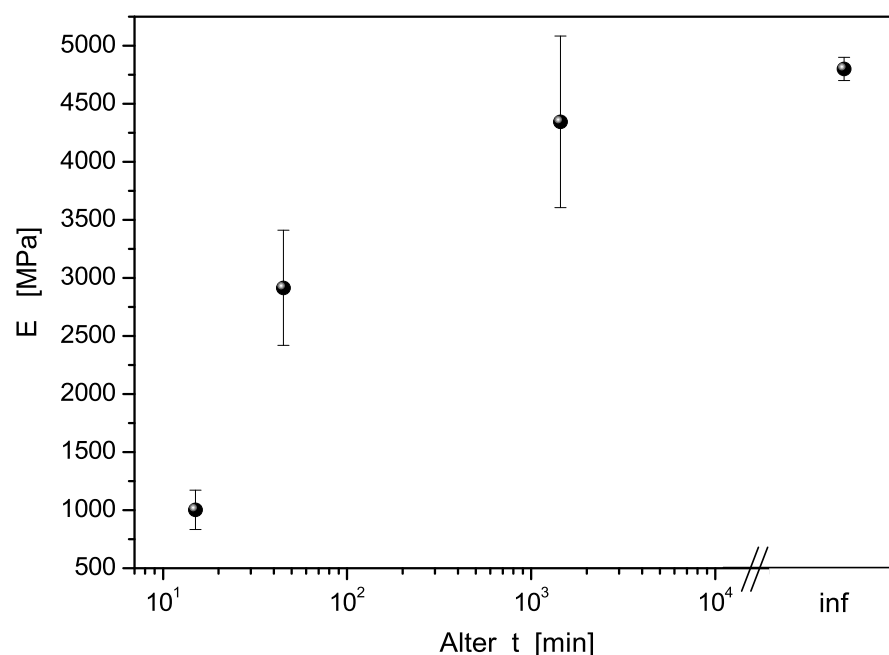


ABBILDUNG 68: *E-Modul von Proben, die bei 33 kGy in unterschiedlichem Alter bestrahlt wurden*

Diese Ergebnisse sind zunächst wieder recht überraschend und eher unerwartet. Der für PHB gewöhnlich geltende lineare Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul und Kristallinitätsgrad ist aufgehoben. Im Kapitel „Röntgenanalyse“ konnte schließlich eindeutig festgestellt werden, dass der Kristallinitätsgrad in etwa für alle Proben gleich ist. Sollte der erwähnte Zusammenhang gelten, so dürften sich auch die E-Modul-Werte nicht signifikant unterscheiden. Die einzige Erklärung wäre wieder das Vorliegen einer völlig anderen Struktur. Dies ist sehr wahrscheinlich, denn alle Messungen liefern konsistente Hinweise auf eine Netzwerkbildung im frühzeitig bestrahlten PHB.

Wie dies nun alles mit dem für Netzwerke ungewöhnlich hohen Kristallinitätsgrad vereinbar sein kann, soll im nächsten Unterkapitel diskutiert werden, in dem Vor-

schläge für das Aussehen bzw. den Aufbau dieser neuartigen PHB-Struktur gemacht werden.

7.2.6 Eine neue Morphologie

Um sich ein Bild von der neuen PHB-Struktur zu machen, die durch Bestrahlen unmittelbar nach Kristallisationsbeginn während der primären Kristallisation entsteht, müssen die Ergebnisse aus allen Messmethoden zusammen betrachtet werden. Dabei sollen aber ausschließlich die Proben in die Überlegungen mit einbezogen werden, die einer Dosis von 33 kGy ausgesetzt waren, da bei höheren Dosen Abbauprozesse auf Grund von Kettenbrüchen beobachtet wurden.

Alle Proben weisen einen ähnlichen durchschnittlichen Kristallinitätsgrad von etwa 70% auf, egal zu welchem Zeitpunkt sie bestrahlt wurden. Die Kristallinität bleibt während der Lagerung dann aber konstant, man hat keine weitere Zunahme mit dem Alter. Die elastischen Eigenschaften erweisen sich jedoch als höchst unterschiedlich – sie hängen in hohem Maße vom Zeitpunkt ab, zu dem das Material bestrahlt wurde. Je früher während des primären Kristallisationsprozesses diese Bestrahlung stattgefunden hat, umso größer ist die maximale Dehnung im Zugversuch, und umso niedriger der Elastizitätsmodul. Eine Bestrahlung zu einem Zeitpunkt nach Beendigung der primären Kristallisation ist hingegen weniger effektiv. Die Gel-Permeationschromatographie-Versuche sowie die Löslichkeits- bzw. Quellungsexperimente weisen eindeutig auf eine Netzwerkbildung bei solchen Proben hin, die sich zum Bestrahlungszeitpunkt in noch nahezu amorphem Zustand befanden. Es ist klar, dass die Dehnbarkeit solcher vernetzter Proben zu- und ihr Modul abnimmt. Man hätte allerdings zunächst erwartet, dass nach einer Vernetzung der Kristallinitätsgrad wesentlich geringer ausfällt als in unbehandelten Vergleichsproben, da die Netzpunkte die Ketten in gewisser Weise einschränken. Wie ist also der hohe Kristallinitätsgrad der vernetzten Proben erklärbar?

Es wäre denkbar, dass hier die Sphärolithstruktur, wie man sie gewöhnlich bei PHB findet, gar nicht mehr bzw. nicht mehr in der ursprünglichen Form vorhanden ist. Stattdessen könnte man sich eine neue Morphologie vorstellen, in der Bereiche existieren, die ein Netzwerk darstellen. Der Modul wäre dann nicht mehr allein durch die Sphärolitharchitektur bestimmt, sondern durch ein elastisches Netzwerk. Für dieses muss aber der lineare Zusammenhang zwischen Kristallinitätsgrad und Modul nicht gelten, was den niedrigen Modul dieser Proben erklärt.

Die wichtigste Erkenntnis hierbei ist neben der Tatsache, dass sich durch die frühzeitige Bestrahlung eine völlig neue Struktur erzeugen lässt, das Ergebnis, dass diese Morphologie offensichtlich keiner nachteiligen Alterung in Form einer Versprödung unterliegt. Das Netzwerk verhindert gleichzeitig die sekundäre Kristallisation und hält die amorphen Ketten flexibel und elastisch, wie man an den mechanischen Messungen an den über ein Jahr lang gelagerten Proben sieht.

Nicht weniger interessant ist die Möglichkeit, ein – mit 70% Kristallinitätsgrad – hochkristallines Material zu produzieren, welches elastische Eigenschaften zeigt.

8 Industrielles Verfahren zur Verarbeitung von PHB – Schmelzbestrahlung

Die Methode, PHB noch in der Schmelze bzw. möglichst früh während der primären Kristallisation zu bestrahlen, hat sich wie gezeigt als erfolgreich erwiesen und soll nun mit dem Ausdruck **Schmelzbestrahlung** bezeichnet werden³⁴. Man kann sich vorstellen, diesen Vorgang in einen industriellen Verarbeitungsprozess einzubauen. Ein Vorschlag für ein Prozess-Schema ist in Abb. 69 gezeigt.

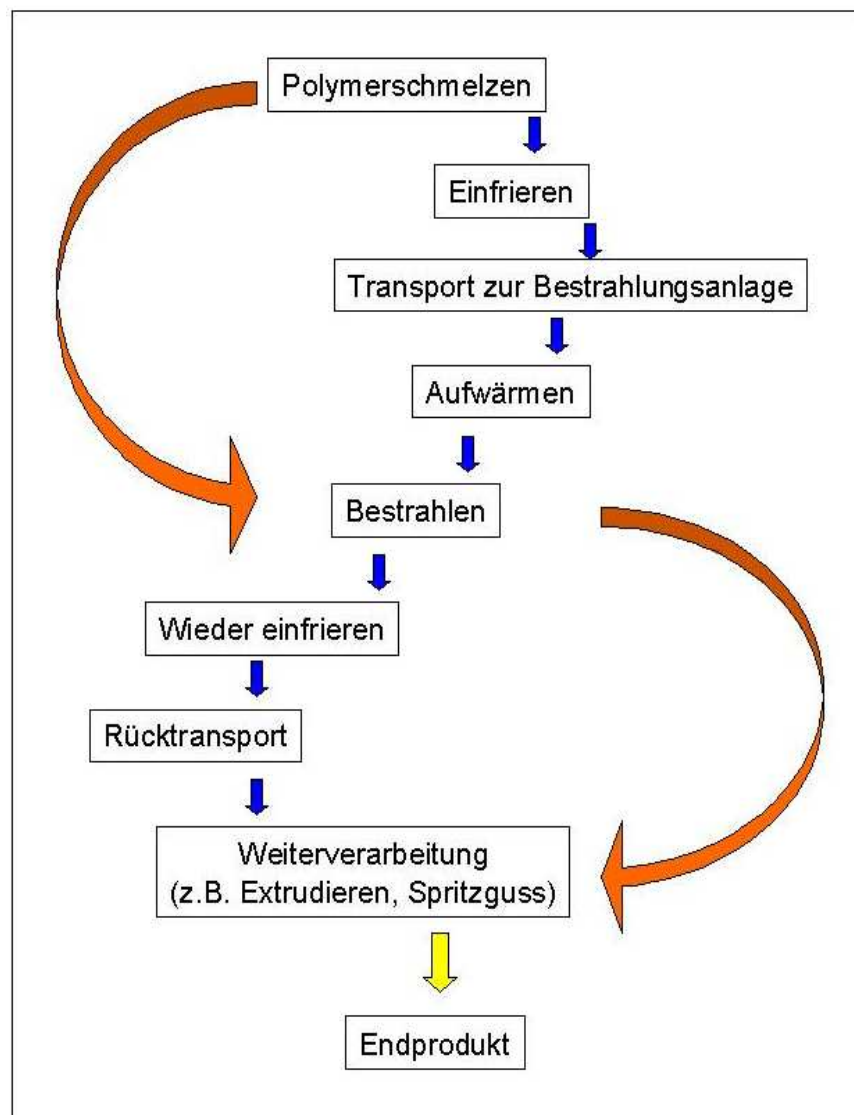


ABBILDUNG 69: Verarbeitungsprozess von schmelzbestrahltem PHB

³⁴Das Verfahren wurde unter diesem Kennwort zum Patent angemeldet.

Man kann – je nach Ausstattung des Herstellers – auf zwei unterschiedlichen Wegen von der Polymerschmelze zum Endprodukt gelangen (blaue bzw. orange Pfeile). Hat man einen eigenen Beschleuniger zur Verfügung, so kann man die Bestrahlungsprozedur unmittelbar hinter den Schmelzprozess schalten, man durchläuft also den mit orangen Pfeilen gekennzeichneten Weg. Nach der Bestrahlung kann dann ebenso schnell der Weiterverarbeitungsprozess wie gewünscht abgewickelt werden bis das Endprodukt fertig ist. Dies wäre die kürzeste und einfachste Variante, erfordert allerdings größeren Geräteaufwand.

Hat man keine eigene Bestrahlungsanlage zur Verfügung, wie es in dieser Arbeit der Fall war und beispielsweise für kleinere Produktionsanlagen wahrscheinlich ist, so kann man den zweiten Weg wählen, hier durch die blauen Pfeile markiert. Man muss dazu die Polymerschmelze einfrieren, sie zum Beschleuniger transportieren, dort wieder erwärmen – was in der Praxis einfach mit Auftauen an Zimmertemperatur erledigt ist – und dann Bestrahlen. Danach könnte man das bestrahlte, noch weiche Material wieder einfrieren, zur Produktionsanlage zurücktransportieren und dort weiterverarbeiten.

Details dieses Prozesses müssen je nach Anforderung des Produkts auf die Materialeigenschaften ausgearbeitet werden. Man hat z.B. die Möglichkeit, den Grad der Vernetzung des PHB-Materials zu steuern, indem man den Bestrahlungszeitpunkt unterschiedlich wählt. Die Ergebnisse der Arbeit haben gezeigt, dass der Vernetzungseffekt größer ist, je jünger die Probe zum Bestrahlungszeitpunkt ist. Ist also ein nur schwach vernetzter Kunststoff erwünscht, so könnte man das Material zunächst einige Minuten auskristallisieren lassen, bevor man es der Strahlung aussetzt.

Wie man sieht, sind die Möglichkeiten, die die Schmelzbestrahlung liefert, durchaus vielfältig. Ein diese Arbeit fortsetzendes Forschungsprojekt, das sich mit einer detaillierten Ausarbeitung der Zusammenhänge zwischen Bestrahlungsdosis, -zeitpunkt, etc. beschäftigt, wäre also äußerst lohnenswert. Eine Entwicklung und Optimierung entsprechender Industrieanlagen könnte daran anknüpfen. Neue Anwendungen für das umweltfreundliche Polyhydroxybutyrat und möglicherweise auch für andere Polymere ähnlicher Struktur können auf diese Weise schließlich konkretisiert werden.

9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Grundlegendes Ziel dieser Arbeit war es, das Phänomen der Alterung des biologisch abbaubaren Polyesters Polyhydroxybutyrat (PHB), welches sich in einer zunehmenden Versprödung während der Lagerung äußert, so weit wie möglich zu erforschen. Idealerweise sollte dadurch ein Kenntnisstand über mögliche Ursachen der Alterung bzw. ihre Auswirkungen auf die Materialstruktur erreicht werden, der es ermöglicht, Vorschläge für geeignete Herstellungs- oder Verarbeitungsprozesse zur Verhinderung dieser progressiven Degeneration des Materials machen zu können.

Zu diesem Zweck wurden vielfältige Messmethoden angewendet, um die Veränderungen der Polymerstruktur bei verschiedenen physikalischen und chemischen Einflüssen zu analysieren und mit den resultierenden mechanischen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen.

Zunächst wurde analysiert, wie sich die Alterung, die sich makroskopisch gesehen in der erwähnten Materialversprödung äußert, auf Kristallstruktur und Morphologie von PHB auswirkt. Ein deutliches Merkmal ist dabei die ausgeprägte progressive oder auch sekundäre Kristallisation, die im betrachteten Zeitraum von über einem Jahr keine Sättigung aufweist und sehr hohe Kristallinitätsgrade zur Folge hat. Außerdem konnte gezeigt werden, dass über denselben Zeitraum die Dicke der Kristall-Lamellen signifikant zunimmt. Weitere Experimente lieferten sogar Hinweise auf eine fraktale Struktur der PHB-Sphärolithe, die zeitlich veränderlich ist.

Diese Veränderungen während der Lagerungszeit des Materials wirken sich zunehmend einschränkend auf die amorphen, also flexiblen Bereiche des Polymers aus, was eine Versprödung unvermeidlich macht.

Ein weiterer interessanter Erklärungsgedanke ist eine allmähliche Umwandlung von einer 3/1- in eine 2/1-Helixstruktur der PHB-Kristalle, die mit allen experimentellen Ergebnissen konsistent, allerdings eindeutig mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht belegbar ist.

Als nächstes wurde untersucht, wie sich Temperatureinflüsse auf das Material auswirken, weil damit zuvor bereits kleine kurzfristige Erfolge erzielt worden waren. Die Versuche knüpften daher an in der Literatur vorgeschlagene „Verjüngungsversuche“ des Materials an, wobei bereits gealterte Proben einer Temperbehandlung unterzogen und danach die zeitliche Entwicklung struktureller und mechanischer Eigenschaften untersucht wurden. Es konnte tatsächlich eine kurzzeitige Erhöhung der Duktilität des Materials erreicht werden, welche aber bereits nach sechs Wochen wieder zurückgebildet war. Im Gegenteil: Das verjüngte Material erwies sich dann sogar als noch spröder als vor der Behandlung, was mit einem gemessenen Anstieg des Kristallinitätsgrades nach dem Tempern sowie einer Zunahme der Kristallgrößen im Einklang ist. Dies bedeutet, dass für die kurzfristige Verbesserung der Eigenschaften lediglich eine durch die Erwärmung vorübergehende Erhöhung der Kettenbeweglichkeit verantwortlich gemacht werden kann, die auf Grund der hohen Viskosität des Polymers nur langsam wieder auf das alte Niveau zurückgeht.

Auch die Auswirkungen des Temperns von PHB kurz nach der primären Kristal-

lisation wurde unter Variation der Temper-Temperatur untersucht. Eine Temperatur zwischen 100°C und 140°C erwies sich als am geeignetsten: Dabei wurden die günstigsten mechanischen Eigenschaften erzeugt, die bei einer Art „Gleichgewichtsstruktur“ des Materials vorliegt. Damit werden hier die Werte bestimmter Strukturparameter, wie z.B. der Kristallinitätsgrad oder die Kristallgröße bezeichnet, auf die ein bei Zimmertemperatur auskristallisiertes Material zustrebt. Durch Erzeugung einer solchen Struktur durch Tempern in jungen Proben lässt sich die progressive Kristallisation aufhalten. Es wurde aber zudem gefunden, dass dieser Prozess nicht allein für die Alterung verantwortlich ist, da auch in getemperten Proben eine weitere Versprödung gemessen wurde, die keine messbaren Veränderungen der Strukturparameter mit sich bringt. Eine physikalische Alterung kann die Ursache dafür sein.

Da eine reine Wärmebehandlung offensichtlich zur Behebung des Problems nicht ausreicht, wurde eine völlige Modifikation der Morphologie als Mittel der Wahl vorgeschlagen.

Zunächst wurde der Einfluss von Ethylenglykol-Zusätzen (EG) mit verschiedenen Molekulargewichten untersucht. Hinweise für theoretisch mögliche Umesterungsreaktionen konnten nicht gefunden werden, da Röntgenanalysen keine Modifikationen der Kristallstruktur der PHB/EG-Systeme zeigten. Während der Zusatz von langkettigem PEG wenig effektiv war, da sich PHB- und PEG-Phasen trennten, konnten die kurzkettigen DEG (Diethylenglykol) und TEG (Triethylenglykol) erfolgreich als Weichmacher für PHB eingesetzt werden, wie thermische und mechanische Untersuchungen belegten. Dabei stellte sich heraus, dass die Additiv-Moleküle sich in die amorphen Bereiche der PHB-Matrix einlagern und die PHB-Kristalle unverändert bleiben. Dies bewirkt eine Erhöhung der Duktilität des Materials bei gleichbleibendem Kristallinitätsgrad und stellt eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dar. Die Auswirkungen der Alterung lassen sich dadurch reduzieren.

Eine dramatische Strukturveränderung konnte schließlich in Form einer Vernetzung durch Bestrahlung mit Elektronen erreicht werden. Dabei wurde die Idee realisiert, PHB im noch amorphen Zustand während der primären Kristallisation zu bestrahlen und die Ketten zu vernetzen, bevor die Kristallstruktur sich bilden kann. Es wurden dazu PHB-Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Einsetzen der Kristallisation der Strahlung ausgesetzt. Außerdem wurden verschieden starke Dosen ausprobiert. Zu hohe Strahlungsdosen erwiesen sich als ungünstig, da eine Denaturierung des Materials auf Grund von Kettenbrüchen dominierender Prozess war. Es zeigte sich schließlich, dass eine sehr frühe Bestrahlung das Material so modifiziert, dass sich ein elastisches Netzwerk bildet, welches zudem sogar einen hohen Kristallinitätsgrad aufweist. Dies stellt eine völlig neue Morphologie von PHB dar, die nicht nur die mechanischen Eigenschaften verbessert, sondern auch in der Lage ist, die Alterung bzw. Versprödung zu verhindern.

Literatur

- [1] R. Lenz, R. H. Marchessault, *Biomacromolecules* **6**, 1, (2005)
- [2] M. Lemoigne, *Ann. Inst. Past.* **39**, 144 (1925)
- [3] Y. Doi, *MICROBIAL POLYESTERS*, VCH, Weinheim (1990)
- [4] www.biomer.de
- [5] P. A. Holmes, L. F. Wright, S. H. Collins (ICI), *Eur. Pat. Appl.* 0052459 (1981);
Eur. Pat. Appl. 0069497 (1983)
- [6] A. A. Chowdhury, *Arch. Microbiol.* **47**, 167-200 (1963)
- [7] Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, Y. Saito, *Macromolecules* **23**, 26-31 (1990)
- [8] R. Leaversuch, *PlasticsTechnology online* (www.plasticstechnology.com) (2005)
- [9] P. Waser, *Dissertation*, ETH Zürich (2000)
- [10] F. B. Bagambisa, *Dissertations- und Fotodruck Frank GmbH*, Munich (1986)
- [11] M. H. Mayer, J. O. Hollinger, *Biodegradable Bone Fixation Devices*, aus *BIOMEDICAL APPLICATIONS OF SYNTHETIC BIODEGRADABLE POLYMERS* (Hollinger), CRC Press (1995)
- [12] J. O. Hollinger, D. D. Jamiolkowski, S. W. Shalaby, *Bone Repair and a Unique Class of Biodegradable Polymers: The Poly (α - esters)*, aus *BIOMEDICAL APPLICATIONS OF SYNTHETIC BIODEGRADABLE POLYMERS* (Hollinger), CRC Press (1995)
- [13] S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1078-1085 (2004)
- [14] A. J. Owen, *Habilitationsschrift*, Regensburg (1992)
- [15] P. A. Holmes, *DEVELOPMENTS IN CRYSTALLINE POLYMERS-2* (Editor: D. C. Bassett), Elsevier, Amsterdam (1988)
- [16] P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, P. A. Holmes, *J. Mater. Sci.* **19**, 2781 (1984)
- [17] D. Ellar, D. G. Lundgren, K. Okamura, R. H. Marchessault, *J. Mol. Biol.* **35**, 489-502 (1968)

-
- [18] J. Cornibert, R. H. Marchessault, *J. Mol. Biol.* **71**, 735-756 (1972)
- [19] M. Yokouchi, Y. Chatani, H. Tadokoro, K. Teranishi, H. Tani, *Polymer* **14**, 267-272 (1973)
- [20] S. Brückner, S. V. Meille, L. Malpezzi, A. Cesaro, L. Navarini, R. Tombolino, *Macromolecules* **21**, 967 (1988)
- [21] R. Reusch, H. Sadoff, *J. Bacteriol.* **156**, 778 (1983)
- [22] H.-M. Müller, D. Seebach, *Angewandte Chemie*, 105. Jahrgang, Heft 4, 483-658 (1993)
- [23] Y.-X. Li, Y.-D. WU, *J. Phys. Chem. A.* **107**, 5128-5137 (2003)
- [24] D. Seebach et al., *Helvetica Chimica Acta* **85**, 650 (2002)
- [25] J. Liggat, *Polym.Int.* **39**, 167 (1990)
- [26] G. Strobl, *THE PHYSICS OF POLYMERS*, Springer, Berlin (1996)
- [27] D. C. Bassett, *PRINCIPLES OF POLYMER MORPHOLOGY*, CUP, Cambridge (1981)
- [28] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *MAKROMOLEKULARE CHEMIE*, Birkhäuser, Basel (1996)
- [29] C. Slack, *NOBLE OBSESSION*, Hyperion-Verlag (2002)
- [30] B. Wunderlich, *MACROMOLECULAR PHYSICS 1: CRYSTAL STRUCTURE, MORPHOLOGY, DEFECTS*, Academic Press, New York, London (1973)
- [31] B. Wunderlich, *MACROMOLECULAR PHYSICS 2: CRYSTAL NUCLEATION, GROWTH, ANNEALING*, Academic Press, New York, London (1973)
- [32] P. J. Barham, *J. Mater. Sci.* **19**, 3826-3834 (1984)
- [33] P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, P. A. Holmes, *J. Mater. Sci.* **19**, 2781 (1984)
- [34] A. Bergmann, *Diplomarbeit*, Regensburg (2003)
- [35] F. Biddlestone, A. Harris, J. N. Hay, T. Hammond, *Polym. Int.* **39**, 221 (1996)
- [36] Y. C. Wang, T. Yamamoto, M. Cakmak, *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 1957-1970 (1996)

-
- [37] R.-J. Roe, METHODS OF X-RAY AND NEUTRON SCATTERING IN POLYMER SCIENCE, OUP, Oxford (2000)
- [38] B. B. Mandelbrot, THE FRACTAL GEOMETRY OF NATURE, Freeman, New York (1983)
- [39] M. Knerr, Dissertation, Der Andere Verlag, Osnabrück (2000)
- [40] O. Kratky, G. Porod, Acta Physica Austriaca **2**, 133 (1948)
- [41] O. Kratky, Angew. Chem. **72**, 467 (1960)
- [42] G. Porod, Acta Physica Austriaca **2**, 255 (1948)
- [43] A. Guinier, G. Fournet, SMALL-ANGLE SCATTERING OF X-RAYS, Wiley, New York (1955)
- [44] A. Bergmann, A. J. Owen, Polym. Int. **52**, 1145-1152 (2003)
- [45] L. H. Sperling, INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER SCIENCE, Wiley-Verlag, New York (1992)
- [46] Vieweg, Braun, KUNSTSTOFFHANDBUCH, BAND 1: GRUNDLAGEN, Carl Hanser, München (1975)
- [47] P. W. Atkins, PHYSIKALISCHE CHEMIE, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
- [48] Bartenev, Zelenev, PHYSIK DER POLYMERE, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1979)
- [49] Dr. J. Teßmar, mündliche Mitteilung
- [50] L. Reimer, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, Springer Verlag (1983)
- [51] M. v. Heimendahl, EINFÜHRUNG IN DIE ELEKTRONENMIKROSKOPIE, Vieweg, Braunschweig (1970).
- [52] M. Scandola, G. Ceccorulli, M. Pizzoli, Makromol. Chem. Rapid Commun. **10**, 47 (1989)
- [53] G. J. M. Koning, P. J. Lemstra, D. J. T. Hill, T. G. Carswell, J. H. O'Donnell, Polymer **33**, 15, 3295 (1992)
- [54] G. J. M. Koning, P. J. Lemstra, Polymer **34**, 19, 4089 (1993)
- [55] B. Hurrell, R. Cameron, J. Mater. Sci. **33**, 1709 (1998)

-
- [56] A. Bergmann, A. J. Owen, *Polym. Int.* **53**, 863-868 (2004)
- [57] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103, (1939); **8**, 212, 1940; **9**, 177 (1941)
- [58] R. H. Doremus, *RATES OF PHASE TRANSFORMATIONS*, Academic Press, London (1985)
- [59] G. Ebert, *BIOPOLYMERE*, Teubner, Stuttgart (1993)
- [60] G. Venzl, *Phys. Rev. A* **31**, 3431-3440 (1985)
- [61] Q. Wang, R. Finsy, H. Xu, X. Li, *J. Zhejiang Univ. Sci.* **6B**(8), 705-707 (2005)
- [62] J. D. Ng et al., *J. Cryst. Growth* **168**, 50-62 (1996)
- [63] G. J. M. Koning, A. H. C. Scheeren, P. J. Lemstra, M. Peeters, H. Reynaers, *Polymer* **35**, 11, (1994)
- [64] J. K. Hobbs, *J. Mater. Sci.* **33**, 2509-2514 (1998)
- [65] J. K. Hobbs, P. J. Barham, *J. Mater. Sci.* **33**, 2515-2518 (1998)
- [66] R. Renstad, S. Karlsson, A.-C. Albertsson, P.-E. Werner, M. Westdahl, *Polym. Int.* **43**, 201-209 (1997)
- [67] H. Sato et al., *Macromolecules* **37**, 3763-3769 (2004)
- [68] L. C. E. Struik, *PHYSICAL AGEING OF AMORPHOUS POLYMERS AND OTHER MATERIALS*, Elsevier, Amsterdam (1978)
- [69] E. Blümm, A. J. Owen, *Polymer* **36**, 21 (1995)
- [70] W. J. Patzelt, *POLARIZED LIGHT MICROSCOPY*, Ernst Leitz Wetzlar GmbH, Wetzlar (1985)
- [71] X. Shuai, Y. He, Y.-H. Na, Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci* **80**, 2600-2608 (2001)
- [72] A. Bergmann, *Zulassungsarbeit*, Regensburg (2001)
- [73] <http://www.bmu.de/gewaesserschutz/doc/4282.php>
- [74] J. A. F. Rodrigues, D. F. Parra, A. B. Lugão, *J. Therm. Anal. Cal.* **79**, 379-381 (2005)
- [75] J. Li, X. Ni, K. W. Leong, *Macromolecules* **36**, 2661-2667 (2003)
- [76] Q. Zhao, G. Cheng, *J. Mat. Sci.* **39**, 3829-3831 (2004)

-
- [77] F. von Burkersroda, UNTERSUCHUNG DER HOMOGENEN UND HETEROGENEN EROSION BIOABBAUBARER POLYMERE, Dissertation, Regensburg (2002)
- [78] Hüthig-Verlag, Plast-Verarbeiter, **11** (1993)
- [79] <http://www.bgs.de/index.php?id=75&L=3>
- [80] X. Lu, N. Brown, Manal Shaker, I. L. Kramer, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. **33**, 153-157 (1995)
- [81] S. Luo, A. N. Netravali, J. Appl. Polym. Sci. **73**, 1059-1067 (1999)
- [82] T. G. Carswell, L. Dong, D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery in Irradiation of Polymers; R. L. Clough, S. W. Shalaby, Eds.; ACS Symposium Series number 620; American Chemical Society, Washington DC, **11** (1996)
- [83] L. Rouxhet, R. Legras, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **171**, 487-498 (2000)
- [84] H. Yang, J. Liu, Polym. Int. **53**, 1677-1681 (2004)
- [85] H. Mitomo, Y. Watanabe, I. Ishigaki, T. Saito, Polym. Deg. Stab. **45**, 11-17 (1994)
- [86] A. Södergård, J. Bioact. Comp. Polym. **19**, 6, 511-525 (2004)
- [87] M. B. Huglin, P. S. Wormald, Polymer **39**, 2073-2075 (1998)
- [88] C. J. Chen, D. C. Boose, G. S. Y. Yeh, Colloid Polym. Sci. **269**, 469 (1991)
- [89] J Pottier, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **40-41**, Part 2, 932-945 (1989)

Publikationen

Tagungsbeiträge:

- Poster: A. Bergmann, A. J. Owen: *Hydroxyapatit als Füllstoff für die bioresorbierbaren Polymere PHB und PHB/HV* (Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 2002)
- Vortrag: A. Bergmann, A. J. Owen: *Kristallisation und Alterung des biosynthetischen Polymers PHB* (Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 2004)
- Poster: G. Schneider, A. Bergmann, T. Pöpperl, U. Schwenk, A. Weigert, D. Göritz: *Oberflächenstruktur- und Verstärkungseigenschaften von Carbon Black* (Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 2004)
- Vortrag: A. Bergmann, A. J. Owen: *Ageing of biosynthetic PHB* (Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin, 2005)

Artikel:

- A. Bergmann, A. J. Owen: *Hydroxyapatite as a filler for biosynthetic PHB and PHB/HV* (Polymer International, Vol. 52, 1145-1152 (2003))
- A. J. Owen, A. Bergmann: *On the fractal character of polymer spherulites: an ultra small angle X-ray scattering study of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]* (Polymer International, Vol. 53, 12-14 (2004))
- A. Bergmann, A. J. Owen: *Dielectric relaxation spectroscopy of PHB during crystallisation* (Polymer International, Vol. 53, 863-868 (2004))
- G. J. Schneider, A. Weigert, A. Bergmann, H. Raab, D. Göritz: *Surface and Bulk Structure of Carbon Black Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Wide Angle Scattering* (KGK – Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, Vol. 11, 570-574 (2005))
- A. Bergmann, J. Teßmar, A. J. Owen: *Influence of electron irradiation on the crystallisation, molecular weight and mechanical properties of poly-(R)-3-hydroxybutyrate* (eingereicht bei Journal of Materials Science)
- A. Bergmann, A. J. Owen: *Influence of ethylene glycol additives on thermal and mechanical properties of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]* (in Vorbereitung)

Sonstiges:

Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren der Schmelzbestrahlung von PHB wurde von der Universität Regensburg zum Patent angemeldet.

Vielen Dank...

Herrn PD Dr. Anthony Owen für die immer freundschaftliche, unkomplizierte und dabei effektive Zusammenarbeit, die auch nach seinem Eintritt in den Ruhestand über den Ärmelkanal hinweg problemlos weiterlief. Dank seines bleibenden großen Engagements fühlte ich mich trotz der Entfernung nie im Stich gelassen.

Herrn Prof. Dr. Dietmar Göritz dafür, dass er mich als eher themenfremden Einzelkämpfer in seiner Arbeitsgruppe respektiert und integriert hat. Seine Ratschläge waren stets hilfreich und seine finanzielle Unterstützung ermöglichte die Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Jörg Teßmar für die Zur-Verfügung-Stellung der GPC-Anlage und seine engagierte Diskussionsbereitschaft bei so einigen chemischen Fragen.

Herrn Josef Haberkorn von der Elektronikwerkstatt für seine große Hilfsbereitschaft bei der Reparatur des Diffraktometers.

Herrn Dr. Reinhard Bauer von Beta-Gamma-Service für die unkomplizierte Bereitstellung des Rhodotrons.

Frau Sabine Cunis vom Hasylab für die Rund-um-die-Uhr-Betreuung beim Umbauen und Messen.

Herrn Dr. Urs Hänggi für interessante PHB-Diskussionen und Anregungen.

meinen Dauer-Bürokollegen Dr. Richard Hofmann und Dr. Andreas Weigert und auch allen anderen Arbeitsgruppenmitgliedern für die schöne Zeit hier ³⁵.

Frau Ruth Owen für die freundliche Aufnahme und Bewirtung während meiner Aufenthalte in Cambridge und Monmouth - inklusive Sprachkurse.

Herrn Anton Brandstetter dafür, dass er mir vor vielen Jahren den Weg in die Physik ebnete.

Meiner Familie für alles andere...

Das Projekt wurde finanziell unterstützt von der FNR (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.).

³⁵*Nichts beflügelt die Wissenschaft so, wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur.*
(Arno Penzias)