

Kunststoff-Blends mit neuartigen Eigenschaften durch Nanostrukturentwicklung in räumlich begrenzter Umgebung

Dipl.-Ing. S. Scholtyssek
Projektleiter Prof. G.H. Michler
Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Abschlussbericht des von der Max-Buchner-Forschungstiftung geförderten Projektes 2773

Abstract

Nanostrukturierte Materialien sind potentielle Kandidaten von Polymerkombinationen zur Erzielung synergistischer Effekte. In Multischichtfolien ist die schichtweise Anordnung der Polymere (Schichtdicke bis wenige nm) durch die Multischichtkoextrusion erzwungen und führt zu einzigartigen Eigenschaften der Folien. Im untersuchten Schichtsystem PP/PS kann eigentlich sprödes PS in hinreichend dünnen Schichten um bis zu 100% gedehnt werden.

Zielstellung

Im Rahmen des Projektes wurden Multischichtfolien mit Dicken der Einzelschichten im nm-Bereich untersucht. Folgende Ziele wurden hierfür vereinbart: Analyse der Nanostrukturentwicklung in räumlich begrenzter Umgebung und Aufklärung des mikromechanischen Verhaltens der Multischichtsysteme sowie die Entwicklung von Modellen des mechanischen Verhaltens.

An den unterschiedlichen Folien wurden der Schichtaufbau, die Schichtkontinuität bzw. -homogenität untersucht. Außerdem sollte das Kristallisationsverhalten (sofern eine teilkristalline Komponente in den Folien enthalten war) aufgeklärt werden. Dabei waren Anordnung und Orientierung der Lamellen in Abhängigkeit von den Schichtdicken der Polymere von besonderem Interesse.

Das mikromechanische Verhalten wurde ebenfalls in Abhängigkeit von den Dicken der Einzelschichten untersucht. Hier sollten kritische Werte, bei denen sich das Verhalten ändert sowie der Einfluss der kombinierten Materialien herausgearbeitet werden. Außerdem sollte geprüft werden, ob das spröde PS durch Verringerung der Schichtdicke in ein duktileres Material überführt werden kann.

Ziel der oben beschriebenen Fragen war es, aus den Ergebnissen Modelle für das mechanische Verhalten von Multischichtfolien zu entwickeln und damit neue Eigenschaften

zu kreieren und Anwendungsfelder nanostrukturierter Polymerkombinationen – auch unverträglicher Polymere – zu eröffnen.

Materialien und Methoden

Im Antrag für das geförderte Projekt wurde die Bearbeitung des Multischichtsystems aus Polypropylen (PP) und Polystyrol (PS) vereinbart. Hier wurden sowohl Zusammensetzung als auch Foliendicke variiert, so dass ein komplexes System mit unterschiedlichsten Dicken der einzelnen PP- und PS-Schichten vorliegt. Die genauen Werte sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Überblick über alle verwendeten PP/PS Proben. Die Werte für die Schichtdicken von PP und PS wurden aus Schichtanzahl, Foliendicke und Zusammensetzung berechnet.

PP/PS 1024 Schichten	Foliendicke (μm)	PP-Schichtdicke (nm)	PS-Schichtdicke (nm)
PP control	125		
90/10	250, 125, 25	450, 225, 45	50, 25, 5
70/30	250, 125, 25	350, 175, 35	150, 75, 15
50/50	250, 125, 25	250, 125, 25	250, 125, 25
30/70	250, 125, 25	150, 75, 15	350, 175, 35
10/90	250, 125, 25	50, 25, 5	450, 225, 45
PS control	125		

Tabelle 2: Überblick über alle verwendeten PS/PMMA Proben. Die Werte für die Schichtdicken von PS und PMMA wurden aus Schichtanzahl, Foliendicke und Zusammensetzung berechnet.

PS/PMMA	Anzahl der Schichten	Foliendicke (μm)	PS- und PMMA- Schichtdicke (nm)
50/50	1024	25	25
50/50	1024	40	40
50/50	1024	50	50
50/50	1024	100	100
50/50	1024	140	140
50/50	1024	200	200
50/50	1024	300	300

Tabelle 3: Überblick über alle verwendeten PC/PMMA Proben. Die Werte für die Schichtdicken von PC und PMMA wurden aus Schichtanzahl, Foliendicke und Zusammensetzung berechnet.

PC/PMMA	Anzahl der Schichten	Foliendicke (μm)	PC- und PMMA- Schichtdicke (μm)
50/50	8	500, 250, 125	63, 31, 16
50/50	32	500, 250, 125	16, 8, 4
50/50	1024	250, 125	0,25, 0,125

Während der Bearbeitung des Projektes hat es sich als sinnvoll herausgestellt, das System mit einer Kombination von PS und Polymethylmethacrylat (PMMA), welche im Fortsetzungsantrag vereinbart wurde, und einer zweiten Kombination aus Polycarbonat (PC) und PMMA zu vergleichen. Die Angaben zu Zusammensetzung, Folien- und Schichtdicke sind in Tabelle 2 und 3 zu finden.

Alle Materialien wurden im Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University (Cleveland, Ohio, USA; Arbeitsgruppen Prof. E. Baer, Prof. A. Hiltner) im Multischichtkoextrusionsverfahren hergestellt.

Der Schichtaufbau der Folienquerschnitte wurde an kontrastierten Ultradünnschnitten im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Zur Aufklärung der inneren Struktur der einzelnen PP-Schichten wurden sowohl delaminierte Oberflächen im Rasterkraftmikroskop (AFM) als auch kontrastierte Ultradünnschnitte im TEM begutachtet. Zur Beurteilung mikromechanischer Effekte wurden Semidünnschnitte unter lichtmikroskopischer Kontrolle gedehnt und fixiert und anschließend im TEM bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Im Zwischenbericht wurde bereits gezeigt, dass es mit der Multischichtkoextrusion prinzipiell möglich ist, Folien mit mehreren 100 Schichten (Dicken der Einzelschicht im nm-Bereich) herzustellen. Bei den unterschiedlichen Systemen ist die Qualität der Schichten allerdings verschieden. Bedenkt man aber, dass es sich bei den gewählten Kombinationen zum Teil um eigentlich unverträgliche Polymere handelt, sind die Ergebnisse doch sehr herausragend.

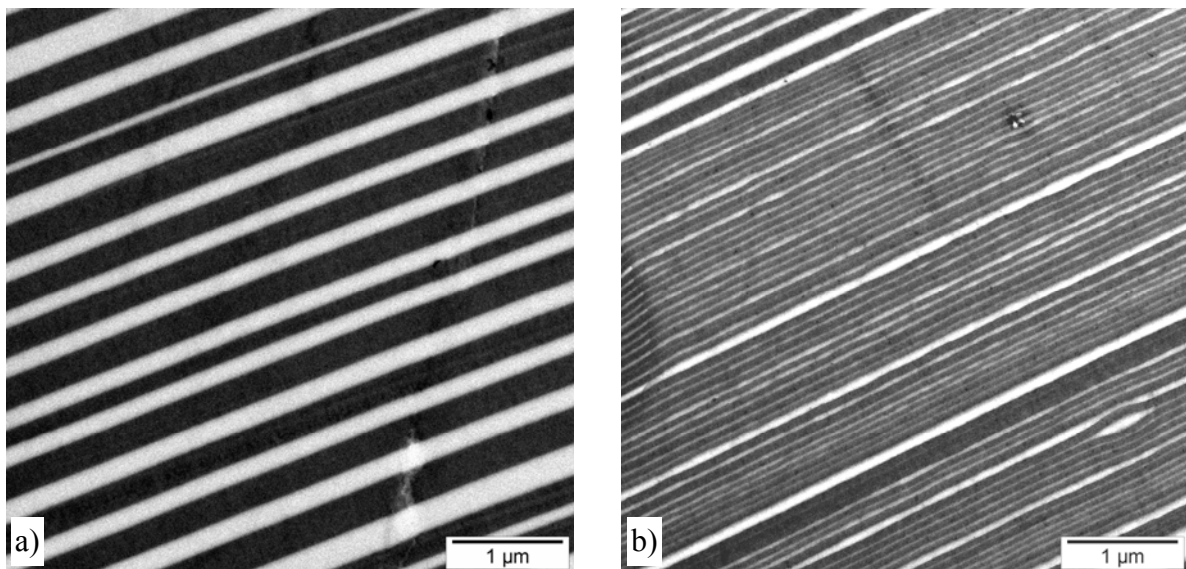


Abbildung 1: Schichtaufbau des Multischichtsystems PS/PMMA 50/50 mit 1024 Schichten
a) Foliendicke 300 µm, b) Foliendicke 40 µm

Für die beiden amorph/amorph Kombinationen PS/PMMA und PC/PMMA sind die Schichten sehr homogen. Selbst bei den sehr dünnen Schichten sind keine Fehler im Schichtaufbau und nur kaum Abweichungen in der Schichtdicke zu finden. Ausgewählte Beispiele der PS/PMMA-Folien zeigen die TEM-Aufnahmen in Abbildung 1. In Abbildung 2 sind die TEM-Aufnahmen ausgewählter PC/PMMA-Folien dargestellt.

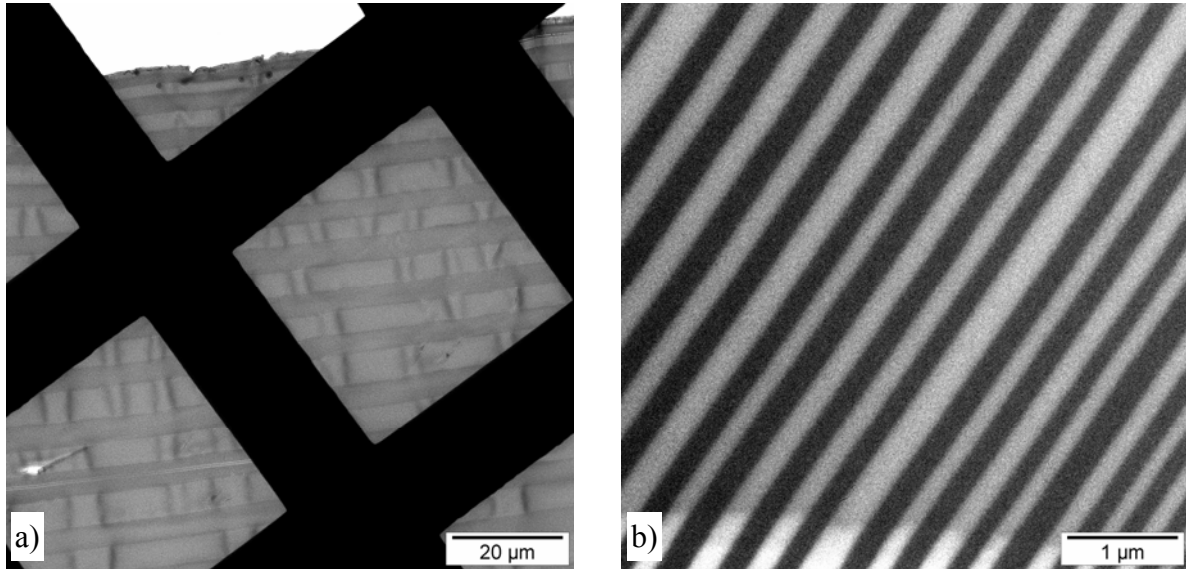


Abbildung 2: Schichtaufbau des Multischichtsystems PC/PMMA 50/50 mit 1024 Schichten
a) Foliendicke 125 µm, 32 Schichten, b) Foliendicke 125 µm, 1024 Schichten

Im System PP/PS treten mit abnehmender Foliendicke und/oder mit zunehmend asymmetrischer Zusammensetzung im Schichtaufbau vermehrt Fehler auf. Diese können von schwankenden Schichtdicken über Reißen der Schichten bis hin zum Bilden tropfenartiger Strukturen führen (Abbildung 3).

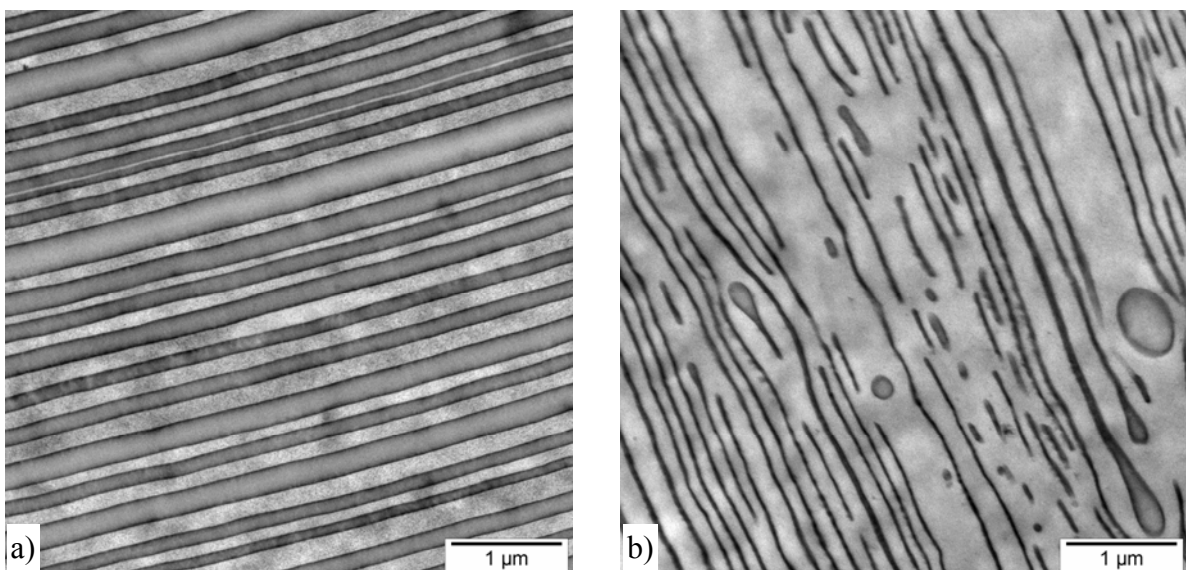


Abbildung 3: Schichtaufbau des Multischichtsystems PP/PS mit 1024 Schichten, a) PP/PS 50/50, Foliendicke 250 µm, b) PP/PS 90/10, Foliendicke 125 µm

Für die Morphologieuntersuchungen wurden die Proben jeweils im Rutheniumtetroxid-Dampf kontrastiert, so dass im System PS/PMMA das PS und im System PC/PMMA das PC dunkel erscheinen. In der Kombination PP/PS erscheint das PS dunkel, das PP heller und die Grenzschicht zwischen beiden schwarz.

Bei der Kontrastierung des Systems PP/PS wurde neben dem Herausarbeiten des Schichtaufbaus noch ein zweites Ziel verfolgt: Die teilkristalline Struktur des PP sollte sichtbar gemacht werden, so dass auf mögliche Lamellenorientierungen geschlossen werden konnte. Die Bilder in Abbildung 4 zeigen, dass bis zu PP-Schichtdicken von etwa 50 nm keine Vorzugsorientierung der Lamellen zu finden ist. Diese wurde zumindest für die dünnen Schichten erwartet. Mit Hilfe des AFM konnten die delaminierten Schichtoberflächen der Folien begutachtet werden. In Abbildung 5 ist sehr deutlich die typische „cross-hatched“ Anordnung der Lamellen zu sehen, so dass klar davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem vorliegenden PP um den α -Typ handelt.

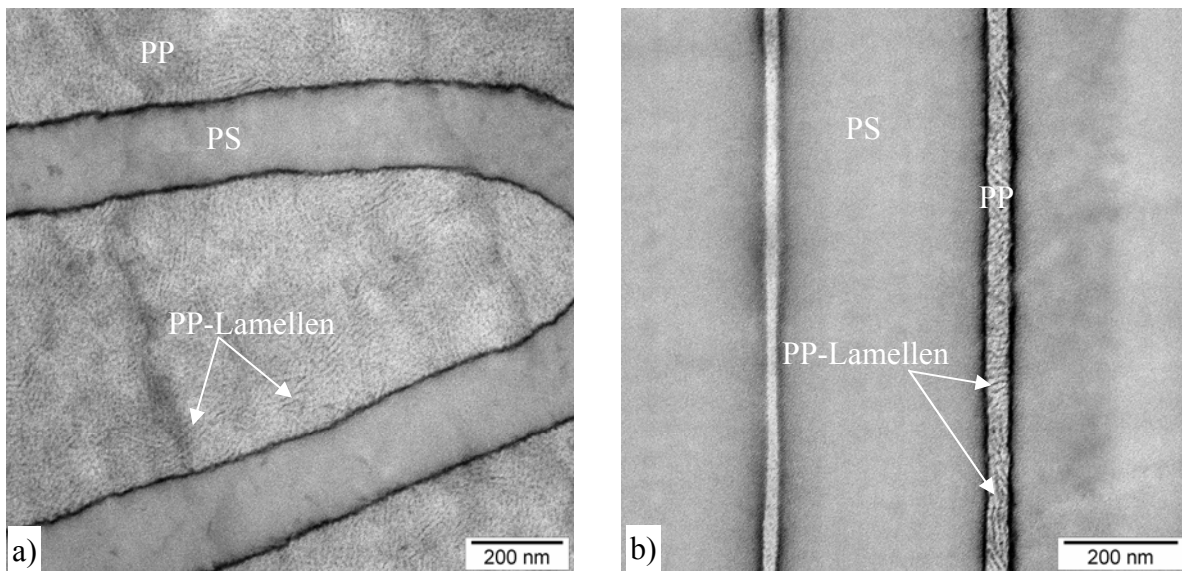


Abbildung 4: Kristalline Struktur der PP-Schichten, a) TEM-Aufnahme des kontrastierten Querschnittes der Probe PP/PS 90/10, Foliendicke 250 μm , 1024 Schichten, b) PP/PS 10/90, Foliendicke 250 μm , 1024 Schichten

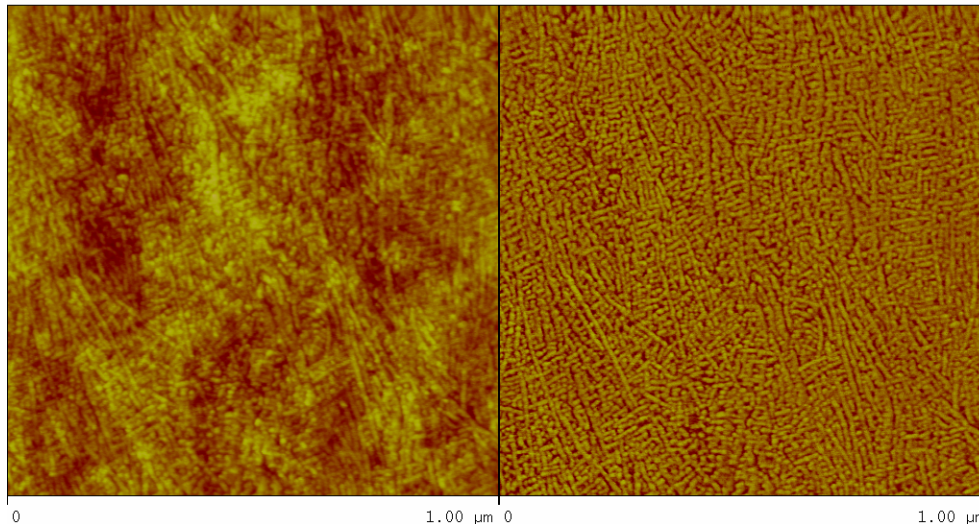


Abbildung 5: AFM-Aufnahme der delaminierten Oberfläche des PP der Folie PP/PS 50/50, Foliendicke 250 μm , 1024 Schichten

In Abbildung 6 sind die Ergebnisse der Zugversuche an den PP/PS-Folien dargestellt. Bei jeder Zusammensetzung kommt es mit abnehmender Foliendicke – und damit abnehmender Schichtdicke – zur Erhöhung der Bruchspannung. Bei den Zusammensetzungen PP/PS 10/90, PP/PS 30/70 und PP/PS 50/50 ist dies eher ein Trend als ein klares Ergebnis. Für die beiden Zusammensetzungen mit überwiegendem PP-Anteil ist dies aber eindeutig. PS kann in dünnen Schichten fließen und Bruchdehnungen von bis zu 100% erreichen. Auffällig sind allerdings die rot markierten Werte. In den Folien PP/PS 50/50 (Foliendicke 25 μm) und PP/PS 90/10 (Foliendicke 125 μm) hat das PS jeweils eine Schichtdicke von nur 25 nm. Trotzdem ist die eine Probe spröde, die andere nicht. Der Unterschied zwischen den beiden Proben ist die Dicke der PP-Schichten. Es muss also geschlossen werden, dass neben der Schichtdicke des PS selbst auch die Dicke der Schichten zwischen dem PS einen Einfluss auf das mechanische Verhalten der spröden Phase und damit der Folien hat.

Bei der spröde/spröde Kombination PS/PMMA wurden im Zugversuch nur unwesentliche Vergrößerungen der Bruchdehnungen mit abnehmender Schichtdicke gemessen. Bei dem System PC/PMMA sind diese Änderungen der Bruchdehnung größer, aber nicht mit den Änderungen der PP/PS-Schichten vergleichbar.

Vergleicht man das System PP/PS mit den beiden anderen Systemen, so kann dieses Ergebnis verallgemeinert werden: Für das mechanische Verhalten der Folien ist nicht nur die Schichtdicke der spröden Phase sondern auch die Art der Umgebung bzw. Zwischenschicht ausschlaggebend. PS kann also unter bestimmten Bedingungen in ein duktileres Material überführt werden. Dabei muss das PS eine Schichtdicke von 50 nm oder dünner aufweisen und zwischen hinreichend dicken PP-Schichten (225 nm und dicker) liegen.

PP/PS 1024 Schichten	Foliendicke [μm]	Berechnete Schichtdicke PP [nm]	berechnete Schichtdicke PS [nm]	Bruch- dehnung [%]
90/10	250 μm	450	50	66,3
	125 μm	225	25	95,6
	25 μm	45	5	271,6
70/30	250 μm	350	150	2,4
	125 μm	175	75	2,5
	25 μm	35	15	82,1
50/50	250 μm	250	250	1,4
	125 μm	125	125	2,2
	25 μm	25	25	3,9
30/70	250 μm	150	350	1,7
	125 μm	75	175	2,1
	25 μm	15	35	2,7
10/90	250 μm	50	450	1,7
	125 μm	25	225	1,9
	25 μm	5	45	3,6

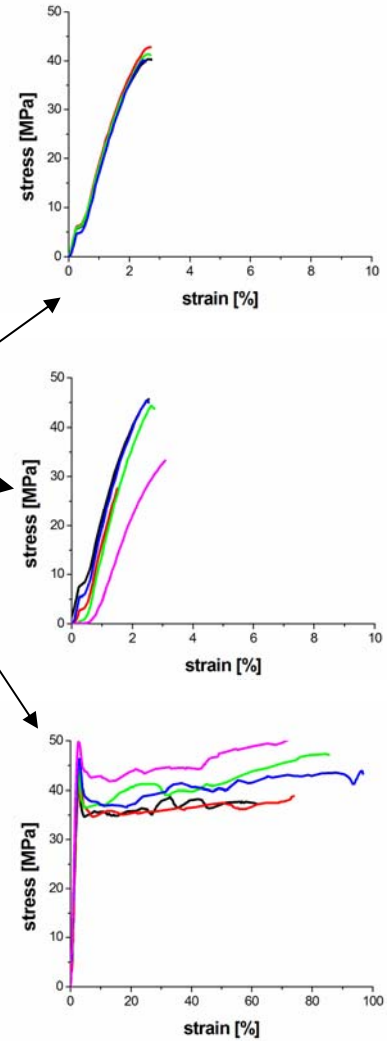


Abbildung 6: Bruchdehnungen der PP/PS-Folien in Abhängigkeit von den berechneten Schichtdicken und die entsprechenden Spannungsdehnungs-Diagramme der PP/PS 70/30-Folien

Auch bei der Untersuchung der mikromechanischen Effekte an gedehnten Semi-Dünnschnitten mittels TEM sind große Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen, aber auch zwischen den Proben innerhalb eines Systems, zu finden. Die duktilen Folien PP/PS 90/10 (Foliendicke 250 μm und 125 μm) weisen große deformierte Bereiche auf. An verstreuten Löchern, die sich durch Delamination der Grenzschicht an Teilchen (Schichtdefekten) bilden, können lokale Dehnungen von bis zu 400% abgeschätzt werden (Abbildung 7). Im Gegensatz dazu weisen die spröden Folien PP/PS 70/30 (Foliendicke 250 μm und 125 μm) crazeartige Strukturen auf, die sich über weite Teile des Querschnitts erstrecken (Abbildung 8). Die „Fibrillen“ dieser Strukturen werden von jeweils ein bis zwei verstreuten Schichten gebildet. Dicke PS-Schichten deformieren über Crazebildung (Abbildung 8b). Die crazes brechen spröde und führen letztendlich zum Bruch der gesamten Probe.

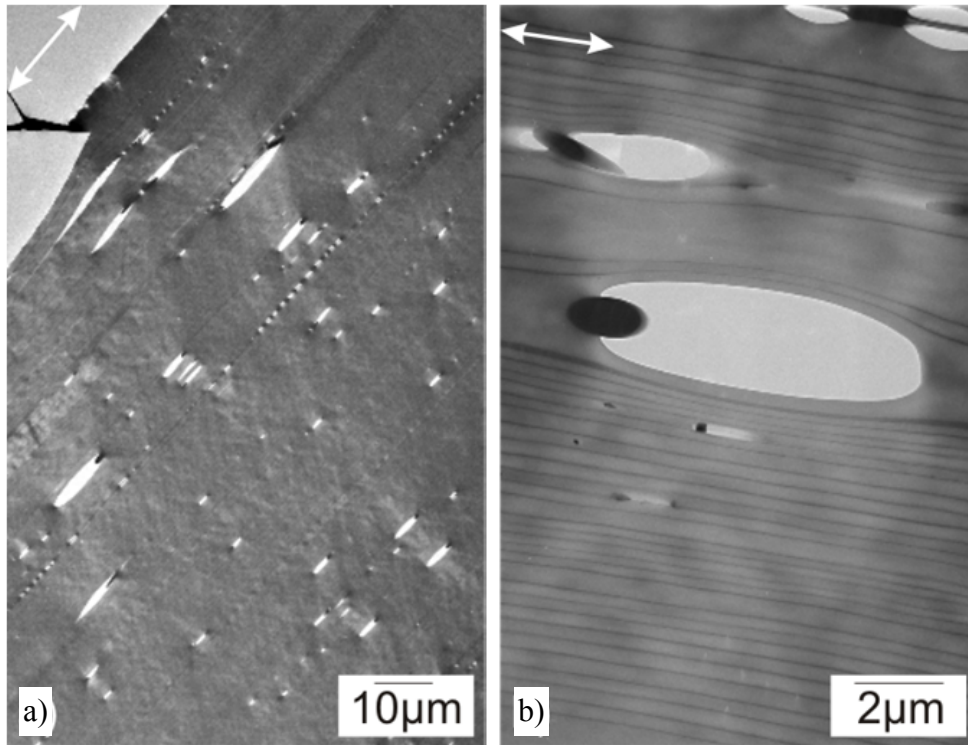


Abbildung 7: TEM-Aufnahmen gedehnter Semi-Dünnschnitte der Probe PP/PS 90/10, Foliendicke 250 μm , 1024 Schichten, a) Übersicht, b) höhere Vergrößerung. Die Pfeile zeigen die Deformationsrichtung an.

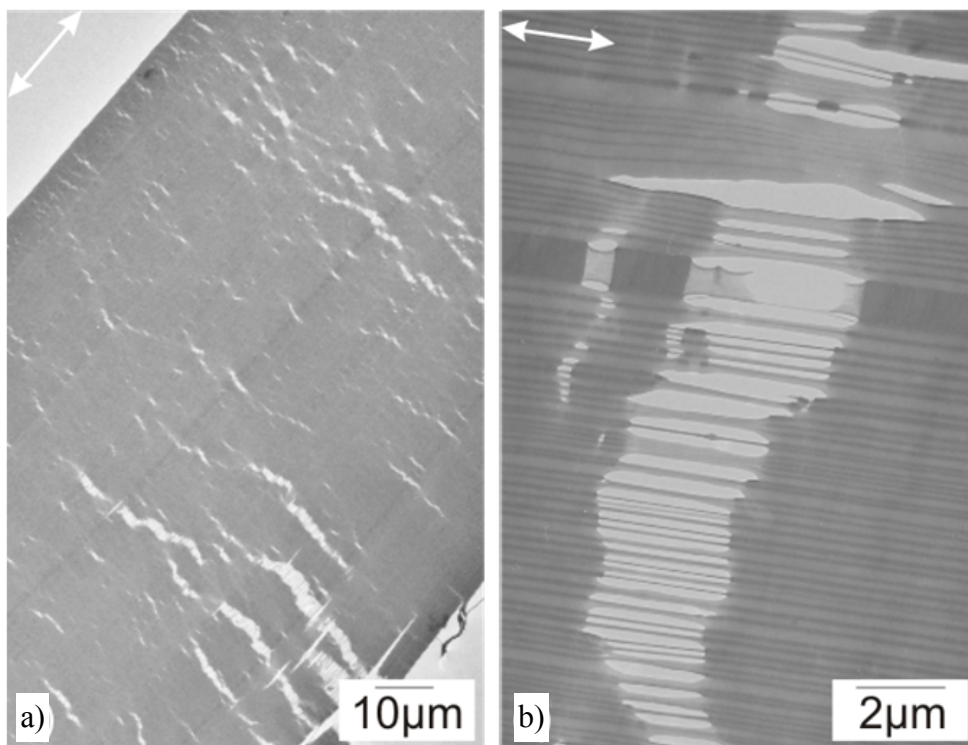


Abbildung 8: TEM-Aufnahmen gedehnter Semi-Dünnschnitte der Probe PP/PS 70/30, Foliendicke 125 μm , 1024 Schichten, a) Übersicht, b) höhere Vergrößerung. Die Pfeile zeigen die Deformationsrichtung an.

Die PC/PMMA-Proben zeigen andere Effekte. Haben die Folien PC- und PMMA-Schichten mit Dicken von einigen μm , so weist jedes Polymer den für ihn typischen Deformationsmechanismus auf – PC verformt sich über Scherbänder und PMMA über Crazes (Abbildung 9). Werden die Schichten dagegen 250 nm dünn, so kommt es zur Scherbandbildung über den gesamten Probenquerschnitt. Das PMMA bildet innerhalb dieser Scherbänder Crazes. Bei Abnahme der Schichtdicke kommt es zum Übergang vom „Zweikomponenten-Verhalten“ zum „Einkomponenten-Verhalten“.

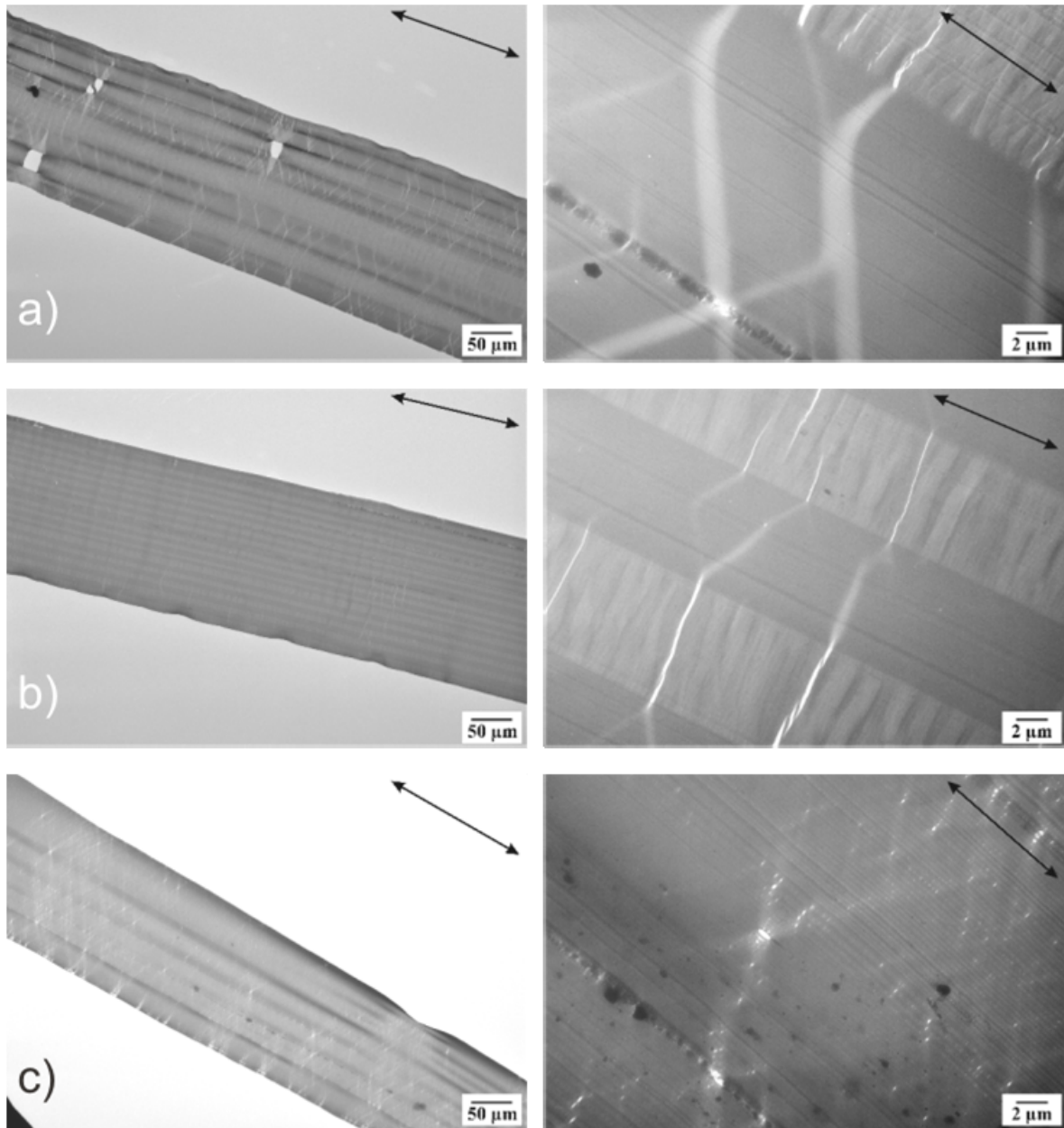


Abbildung 9: TEM-Aufnahmen deformierter PC/PMMA Semi-Dünnschnitte, a) Schichtdicke 31 μm , b) Schichtdicke 8 μm , c) Schichtdicke 250 nm, links jeweils die Übersicht und rechts eine höhere Vergrößerung. Die Pfeile geben die Deformationsrichtung an.

Veröffentlichungen

Aus den Forschungsarbeiten zum Projekt sind bisher folgende Veröffentlichungen, Vorträge und Poster hervorgegangen:

Veröffentlichungen:

- Micro- / Nanomechanics of Polymers, Springer, erscheint 2012
- S. Scholtyssek, R. Adhikari, V. Seydewitz, G.H. Michler, E. Baer, A. Hiltner: *Evaluation of Morphology and Deformation Micromechanisms in Multilayered PP/PS Films: An Electron Microscopy Study*. Macromol. Symp. 2010, 294-I, 33-44
- F.J. Balta-Calleja, E. Cagiao, S. Scholtyssek, F. Spieckermann, G.H. Michler, S.S. Funari, A. Hiltner, E. Baer: *SAXS and WAXS studies of PP/PS nanolayered films: influence of confinement and annealing effects*. HASYLAB Annual Report 2009
- F. Ania, F.J. Baltá-Calleja, A. Flores, G.H. Michler, S. Scholtyssek, D. Khariwala, A. Hiltner, E. Baer, L. Rong, B.S. Hsiao: *Nanostructure and crystallization phenomena in multilayered films of alternating PP and PA6 semicrystalline polymers*. European Polymer Journal, eingereicht
- S. Scholtyssek, V. Seydewitz, R. Adhikari, F. Pfeifer, G.H. Michler, H.W. Siesler, E. Baer, A. Hiltner: *Influence of Laminate Thickness Reduction on the Deformation Mechanism of Coextruded Multilayered PC/PMMA Films*. Veröffentlichung in Vorbereitung
- S. Scholtyssek, F. Pfeifer, V. Seydewitz, R. Adhikari, H.W. Siesler, G.H. Michler, E. Baer, A. Hiltner: *Deformation mechanisms of PP/PS multilayered films*. Veröffentlichung in Vorbereitung

Vorträge:

- S. Scholtyssek: Deformation of brittle polymers in layered confinements, 13. Symposium „Layered Nanostructures: Polymers with Improved Properties“, 12. - 13. Mai 2009, Wittenberg, Deutschland
- S. Scholtyssek, V. Seydewitz, R. Adhikari, F. Pfeifer, G.H. Michler, H.W. Siesler: Influence of layer thickness on the deformation of multilayered PP/PS films, 13. Tagung Problemseminar „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, 29.06. bis 01.07.2011, Merseburg, Deutschland

Poster:

- S. Scholtyssek, V. Seydewitz, G.H. Michler: *Morphology and deformation of PP/PS multilayers*. 13. International Conference Polymeric Materials 2008, 24.-26. September 2008, Halle (Saale), Deutschland
- S. Scholtyssek, V. Seydewitz, A. Hörold, G.H. Michler, E. Baer, A. Hiltner: *Micromechanics of PC/PMMA multilayers*. 13. Symposium „Layered Nanostructures: Polymers with Improved Properties“, 12. - 13. Mai 2009, Wittenberg, Deutschland

- L. Delbreilh, K. Arabeche, S. Scholtyssek, J.-M. Saiter, G.H. Michler, R. Adhikari, A. Hiltner, E. Baer: *Molecular mobility of glassy polymers in multilayer geometry: Influence of the layer thickness reduction on deformation and calorimetric behaviours*. 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 30. August bis 5. September 2009, Rom Italien
- S. Scholtyssek, F. Pfeifer, V. Seydewitz, V. Preylowski, H.W. Siesler, G.H. Michler: *Comparison of tensile tests, in-situ TEM and rheo-optical FT-IR results of multilayered PP/PS films*. 14. Symposium Electron Microscopy in Materials Science – Nanostructured Polymers / Nanocomposites, 18.-19. Mai 2010, Halle (Saale), Deutschland
- S. Scholtyssek, F. Pfeifer, V. Seydewitz, H.W. Siesler, G.H. Michler: *Deformation mechanisms of PP/PS multilayered films – In-situ TEM and rheo-optical FT-IR results*. Polychar 19, 20.-24. März 2011, Kathmandu, Nepal
- S. Scholtyssek, V. Seydewitz, R. Adhikari, F. Pfeifer, G.H. Michler, H.W. Siesler: *Correlation between layer thickness, macroscopic deformation behaviour and molecular deformation of multilayered PC/PMMA films*, 13. Tagung Problemseminar „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, 29.06. bis 01.07.2011, Merseburg, Deutschland