



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Bericht zum Orientierungspraktikum

Versuch U1: Mikrostruktur polymerer Materialien

Daniel Beer Rico Ehrler

Chemnitz, den 14. April 2018

Betreuer: Martin Dehnert

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Physikalische Grundlagen	2
2.1	Strukturen von Polymeren	2
2.1.1	Polypropylen	3
2.2	Lichtmikroskop	6
2.2.1	Hell- und Dunkelfeldabbildungen	6
2.2.2	Polarisationsmikroskop	7
2.3	Rasterkraftmikroskop	7
2.3.1	Aufbau	7
2.3.2	Messprinzip	9
2.3.3	Betriebsmodi	10
2.4	Rasterkraftspektroskopie	10
3	Versuchsdurchführung	13
3.1	Probenpräparation	13
3.2	Lichtmikroskopie	13
3.3	Rasterkraftmikroskopie	14
3.4	Rasterkraftspektroskopie	14
4	Ergebnisse	15
4.1	Naturfaserverstärkter Kunststoff	15
4.1.1	Licht- und Polarisationsmikroskopie	15
4.1.2	Rasterkraftmikroskopie	15
4.2	Frischhaltefolie	16
4.2.1	Licht- und Polarisationsmikroskopie	16
4.2.2	Rasterkraftmikroskopie	17
4.2.3	Kraftspektroskopie	18
4.3	Nasenspraykappe	21
4.3.1	Licht- und Polarisationsmikroskopie	21
4.3.2	Rasterkraftmikroskopie	22
4.3.3	Rasterkraftspektroskopie	23
5	Zusammenfassung und Ausblick	26
	Literatur	27

1 Motivation

Kunststoffe sind in unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Tagtäglich umgeben wir uns mit allerlei Plastik. Verpackungen, Plastiktüten, und vieles mehr wird von uns ständig genutzt. Fast alle dieser Materialien sind aus Kunststoffen bzw. synthetischen Polymeren aufgebaut. Je nach Anforderung an das Polymer ist es sinnvoll, es in kristalliner oder amorpher Form zu verwenden. Es ist also wichtig die Strukturen, die solche Materialien bilden können, zu untersuchen. Im Laufe der Jahre wurden dazu verschiedene Methoden entwickelt. Eine der populärsten Methoden ist sicherlich die Untersuchung von Polymeren mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops und die Durchführung der Kraftspektroskopie. Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops können die Strukturen der Proben bis in einen Bereich von wenigen Nanometern aufgelöst werden. In Kombination mit der Kraftspektroskopie können so punktuell oder auch in einem kleineren Bereich die mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Probe untersucht werden. Somit können Rückschlüsse auf die Art und Weise der Verwendung des Polymeres gezogen werden.

Das Ziel dieses Versuches ist es, mit Hilfe eines Licht- und Rasterkraftmikroskops, sowie der Kraftspektroskopie die Struktur polymerer Proben zu untersuchen. Hierbei wurden Frischhaltefolie, eine Nasenspraykappe, welche aus Polyethylen besteht, sowie das Karosseriematerial eines Trabanten analysiert. Letzteres ist ein naturfaserverstärkter Kunststoff (NFK), welcher aus einem Gemisch von Baumwolle und Phenoplast, einem duroplastischen Kunststoff auf Basis von Phenolharz, besteht. [1, 2].

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Strukturen von Polymeren

Polymere sind chemische Stoffe, die aus Makromolekülen bzw. Riesenmoleküle aufgebaut sind. Diese setzen sich aus mehreren gleichartigen Grundeinheiten, sogenannte Monomeren, zusammen. Polymere können in Homopolymere und Copolymere unterschieden werden, je nachdem, ob sie aus gleichen oder unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sind. Monomere sind wie in einer Kette aneinandergereiht, wobei lineare, verzweigte oder vernetzt Strukturen vorkommen können. Des Weiteren lassen sich Polymere nach ihrer Taktizität unterscheiden. Sind alle Seitenketten der Monomere in der gleichen Richtung angeordnet, wird von einem isotaktischem Polymer gesprochen. Wechseln sich die Richtungen der Seitenketten ab, so wird das Polymer syndiotaktisch genannt. Bei zufälliger, unregelmäßiger Anordnung wird der Begriff ataktisch verwendet. [3]

Polymerketten können sich in verschiedenen Strukturen anordnen, wobei kristalline, teilkristalline und amorphe Formen möglich sind. Während sich in kristallinen Polymeren regelmäßige dreidimensionale Strukturen ausbilden, ist bei amorphen Stoffen keine Ordnung zu erkennen. Teilkristalline Formen stellen eine Mischung aus kristallinen und amorphen Strukturen dar. Hierbei bilden sich also kristalline Bereiche aus, zwischen denen amorphe Gebiete liegen. Der Grad der Kristallisation wird durch mehrere Faktoren bestimmt, wie zum Beispiel Taktizität, Molmasse des Polymers, Schmelztemperatur und chemische Zusammensetzung. Kristallisation kann dann stattfinden, wenn die Polymerketten die Möglichkeit haben, sich energetisch günstig anzuordnen. Hierzu ist es notwendig, dass sie sich bewegen können. Dies lässt sich durch Verdampfen des Lösungsmittel, in dem das Polymer gelöst ist, erreichen. Auch über das Heizen des Polymeres auf eine Temperatur zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Gleichgewichtsschmelzpunkt kann dies bewerkstelligt werden. Als Glasübergangstemperatur wird die Temperatur bezeichnet, bei der ein Glas oder Kunststoff vom festen in einen zähflüssigen Zustand übergeht. [4]

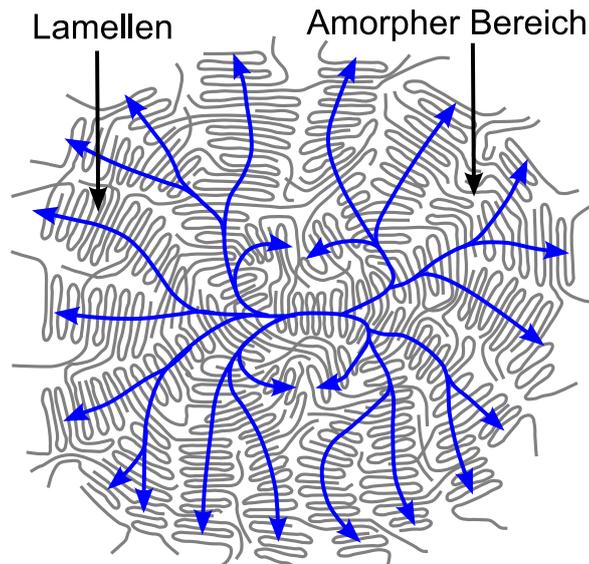


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Sphärolite, welcher aus mehreren Lamellen aufgebaut ist. Zwischen den einzelnen Lamellen befinden sich amorphe Bereiche sowie Verbindungen durch einzelne Moleküle. [5]

Teilkristalline Polymerproben bestehen aus lamellenartigen Strukturen. Zwischen den Lamellen befinden sich amorphe Bereiche, in denen die Ketten ungeordnet sind. Mehrere Lamellen können sich zusammen zu größeren Strukturen anordnen, wie in Abbildung 2.1 zu sehen. Diese sogenannten Sphärolite haben eine radialsymmetrische Struktur, die sich über mehr als 100 μm ausdehnen kann. Des Weiteren ist in Abbildung 2.1 gezeigt, dass durch einzelne Moleküle Verbindungen zwischen verschiedene Lamellen herstellen können. [4]

2.1.1 Polypropylen

Polypropylen (PP) ist ein thermoplastischer Kunststoff, welcher teilkristalline Strukturen aufweist. In seinen Eigenschaften ist er Polyethylen sehr ähnlich und wird häufig in Verpackungen verwendet. PP kann in drei Arten vorliegen. Neben dem ataktischen PP kann es in isotaktischer und syndiotaktischer Form vorkommen. Während bei ataktischem PP sich nur amorphe Strukturen ausbilden, kann es bei isotaktischem und syndiotaktischem PP zu teilkristallinen Formen kommen. [6]

Zunächst soll sich mit den kristallinen Formen im isotaktischen Polypropylen (iPP) befassen werden. PP bildet eine 3_1 Helix mit einer Kettenlänge, bzw. einem Wiederholungsabstand von 6,5 \AA . Diese Ketten können sich auf unterschiedliche Art und Weise anordnen, sodass man von drei Phasen des iPP spricht. Die α -Phase ist die häufigste der drei Phasen. Hierbei wird ein monoklines Gitter mit den Gitterparametern von $a = 6,65 \text{ \AA}$, $b = 20,96 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$ und $\beta = 99,80^\circ$. Dieses Gitter ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt, wobei es aus recht- und linksdrehenden Helices besteht. Der Drehsinn der Helices wird durch die Anordnung der $\text{CH} - \text{CH}_3$ Bindungen bestimmt. [7]

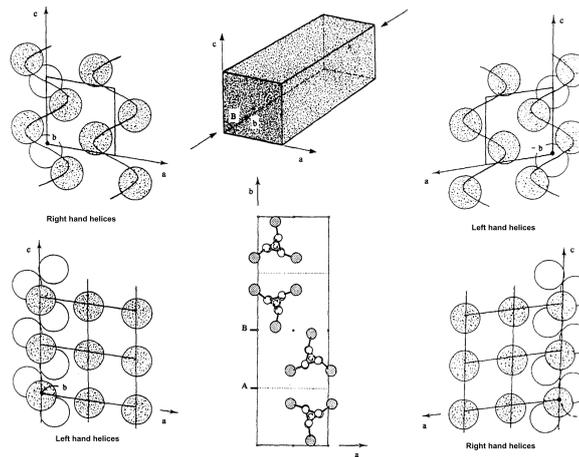


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer α PP Einheitszelle. Aus +b und -b - Richtung zeigen sich für rechts- und linkshändige Helices verschiedene Darstellung der gleichen Einheitszelle. [7]

Ein charakteristisches Merkmal der α -Phase des iPP ist die Verzweigung der Lamellen. Dabei ist eine Tochterlamelle unter einem Winkel von 80° bzw. 100° mit einer Mutterlamelle verzweigt. Dies ist in Abbildung 2.3 dargestellt. [7]

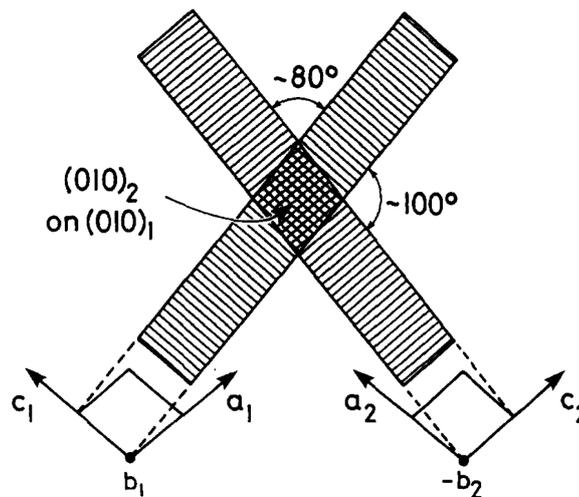


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer Verzweigung einer Mutter- mit einer Tochterlamelle unter dem Winkel von 80° bzw. 100° . [7]

Mit der α -Phase kristallisiert die γ -Phase, allerdings benötigt diese höheren Druck. Sie bildet ein orthorhombisches Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 8,54 \text{ \AA}$, $b = 9,93 \text{ \AA}$ und $c = 42,41 \text{ \AA}$. Die Einheitszelle der γ -Phase ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Sie setzt sich aus Doppelschichten paralleler Helices zusammen. Allerdings sind nicht alle Ketten im Gitter parallel, sondern um 80° gegeneinander verdreht. [4, 7]

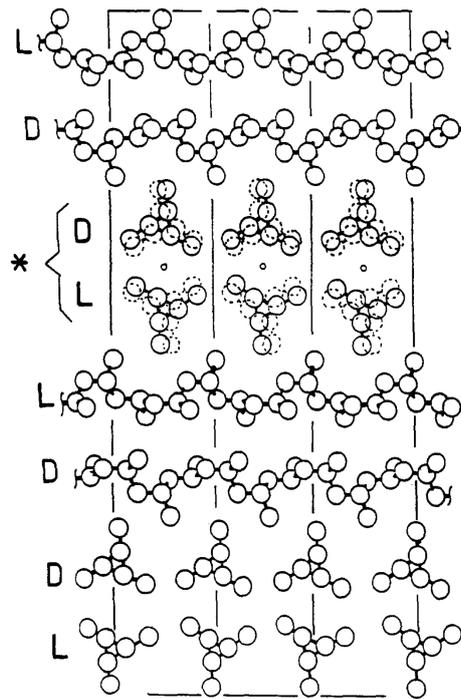


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Einheitszelle von γ iPP. Es zeigt sich, dass jeweils zwei Helices parallel verlaufen, wobei die Drehrichtungen der Helices durch D (rechtshändig) und L (linkshändig) gegeben sind. [7]

Die dritte Phase ist die β -Phase. Im Vergleich zur α -Phase hat sie eine niedrigere Dichte, einen geringeren Schmelzpunkt und eine geringere Stabilität. Die Kristallisation in der β -Phase kann mit Hilfe einer mechanischen Spannung und einer höheren Kristallisationsgeschwindigkeit herbeigeführt werden. Die β -Phase bildet, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, eine trigonale Einheitszelle aus drei Helices mit den Gitterparametern $a = b = 11,5 \text{ \AA}$ und $c = 6,5 \text{ \AA}$. [4, 7]

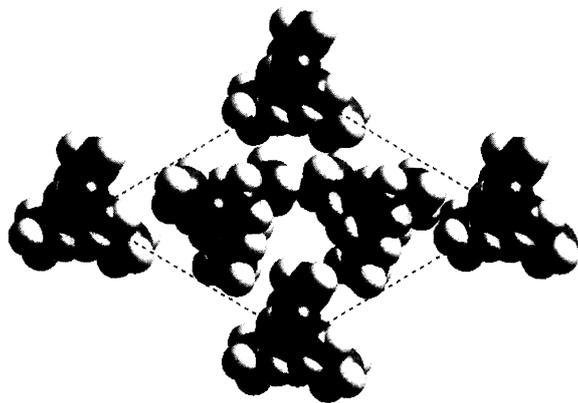


Abbildung 2.5: Computermodell der trigonalen Einheitszelle von β iPP. Sie besteht aus drei Helices, wobei die Helices an den Ecken der Einheitszelle jeweils zu einem Viertel eingehen. [7]

Nur in der α - und β -Phase bilden sich Sphärolite aus, was in der reinen γ -Phase nicht möglich ist. Erst durch eine Kombination von α - und γ -Phase ist auch die Entstehung eines Sphäroliten mit der γ -Phase möglich. Aufgrund der Eigenschaften von iPP hat ein entstehender Sphärolite doppelbrechende Eigenschaften. [4]

Auch syndiotaktisches Polypropylen bildet teilkristalline Strukturen aus. Durch die regelmäßige, aber nicht gleich Anordnung der Kettengliedern bildet sich eine orthorhombische Einheitszelle. Sie hat die Gitterparameter $a = 14,4 \text{ \AA}$, $b = 11,6 \text{ \AA}$ und $c = 6,5 \text{ \AA}$. [7]

2.2 Lichtmikroskop

Ziel der Lichtmikroskopie ist es, mit Hilfe von optischen Effekten Strukturen und Objekte abzubilden, die man mit dem menschlichen Auge nicht auflösen kann. Dazu besteht ein Lichtmikroskop im Allgemeinen aus einer Lichtquelle, einem Kondensator, einem Objektisch, einem Objektiv und einem Okular. Das aus der Lichtquelle kommende Licht wird durch einen Kondensator geleitet. Dies ist ein Linsensystem, welches die Probe möglichst gleichmäßig ausleuchten soll. Im Objektiv, welches bei den meisten Mikroskopen austauschbar ist, wird eine erste Abbildung bzw. eine erste Vergrößerung erstellt. Das Okular soll in das Auge abbilden und das Bild erneut vergrößern. Somit ergibt sich aus dem Produkt von Okularvergrößerung und Objektivvergrößerung die Vergrößerung des Mikroskops. Diese Vergrößerung ist allerdings durch Beugungsphänomene begrenzt und so kann nicht mehr als ca. die halbe Wellenlänge des Lichtes aufgelöst werden. [8]

Man kann in Durchlichtmikroskopie und Auflichtmikroskopie unterscheiden. Bei der Durchlichtmikroskopie wird das Objekt durchleuchtet. Man sieht demzufolge das transmittierte Licht. Diese Methode eignet sich besonders für transparente und sehr dünne Proben. Bei der Auflichtmikroskopie wird auf die Probe gestrahlt, sodass das reflektierte Licht am Objektiv aufgenommen wird. Hiermit können undurchsichtige Proben untersucht werden, wodurch diese Methode oft in den Materialwissenschaften verwendet wird. [8]

2.2.1 Hell- und Dunkelfeldabbildungen

Des weiteren ist eine Unterscheidung in Hellfeld- und Dunkelfeldmikroskopie möglich. Beide Methoden können sowohl mit der Durchlichtmikroskopie als auch mit der Auflichtmikroskopie durchgeführt werden.

Bei der *Hellfeldmikroskopie* wird das Licht durch einen Hellfeldkondensator geleitet, der nur das Licht bündelt, aber die Farbe nicht verändert. Der Kontrast wird durch Absorption des Lichtes der abzubildenden Strukturen erzeugt.

Bei der *Dunkelfeldmikroskopie* wird das Licht durch einen Dunkelfeldkondensator geschickt, was die Beleuchtung so anpasst, dass das Licht aus den direkten Strahlengang am Objektiv vorbei gelenkt wird. Die Strukturen werden über das Streulicht abgebildet. Infolgedessen ist auch der Hintergrund schwarz. Durch Lichtbeugung und Lichtstreuung an Objekten in der Probe ergeben sich so die gewünschten Kontraste. Diese Methode

ist vor allem bei transparenten Proben zu bevorzugen, die in der Hellfeldmikroskopie nur schwache Kontraste aufweisen. [8]

2.2.2 Polarisationsmikroskop

Bei einem Polarisationsmikroskop werden in den Aufbau eines Lichtmikroskops zusätzlich 2 lineare Polarisationsfilter eingebaut, je einer im Strahlengang vor (Polarisator) und nach (Analysator) der Probe, deren Polarisationsrichtungen senkrecht aufeinander stehen. Alle Strahlen, die unbeeinflusst die Objektebene passieren, werden so vom Analysator geblockt. Wird eine Probe in den Strahlengang gebracht, so kann es aufgrund von Eigen- oder Struktur-doppelbrechung zu einer Änderung der Polarisationsrichtung des Lichtes kommen. Die parallel zur Polarisationsrichtung des Analysators stehende Komponente wird von diesen durchgelassen. Der Kontrast entsteht also aus der, von den Strukturen in der Probe ausgelösten Änderungen der Polarisationsrichtung des Lichtes. [9]

2.3 Rasterkraftmikroskop

2.3.1 Aufbau

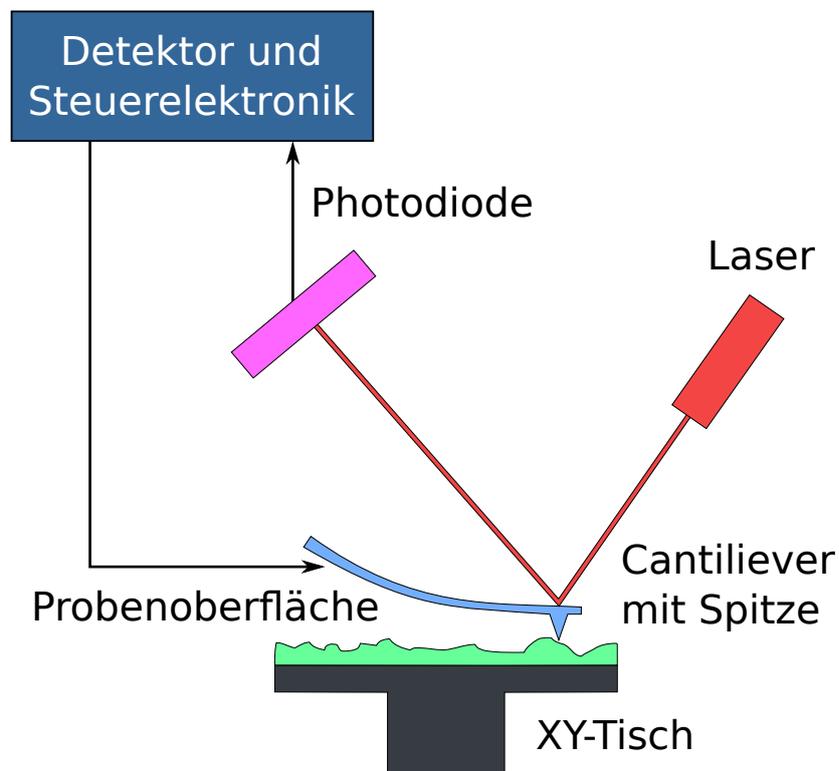


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. [10]

In Abbildung 2.6 ist der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops dargestellt, bestehend aus einem Probentisch, auf dem sich die Probe befindet, einem elastischen Hebelarm, an dem die Nadel oder Messspitze befestigt ist, einem Laser, einem Photodiodensystem und einem Detektor mit Steuerelektronik.

Der elastische Hebelarm (engl. *cantilever*) mit der Spitze wird mit Hilfe der Steuerelektronik zeilenweise über die Probe gefahren. Um eine möglichst genaue Ansteuerung zu erreichen, wird die Positionierung der Messsonde durch Piezokristallen durchgeführt, welche sich durch Anlegen einer Spannung ausdehnen oder zusammenziehen können. Der Laser wird auf den Cantilever ausgerichtet und von dort zu eine Photodiode reflektiert. Durch das Rastern der Probe erfährt das Cantilever eine Auslenkung durch äußere Kräfte, d.h. der Laserstrahl wird anders reflektiert und trifft nicht mehr mittig auf die Photodiode, sodass darüber die Auslenkung des Cantilevers gemessen werden kann. [11, 12]

Für diese Messung werden spezielle Photodioden verwendet, welche Quadrantenphotodioden genannte werden. Diese bestehen auf vier einzelnen Photodioden, die eng nebeneinander liegen, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Der Laserstrahl sollte ohne Auslenkung mittig auf die Photodioden treffen, sodass in allen der gleiche Strom fließt. Durch die Verwendung eines Transimpedanzverstärkers ist auch die Messung einer zum Strom proportionalen Spannung möglich. Ist der Cantilever ausgelenkt, so trifft der Laserstrahl die Photodioden nicht mehr mittig und an einer Diode wird mehr Strom gemessen als an den Anderen. Aus diesen Unterschied kann die Auslenkung des Cantilevers bestimmt werden. Während über eine vertikale Änderung des Laserpunktes die Auslenkung des Cantilevers bestimmt werden kann spricht eine horizontale Änderung für eine laterale Torsion des selbigen. [11, 12]

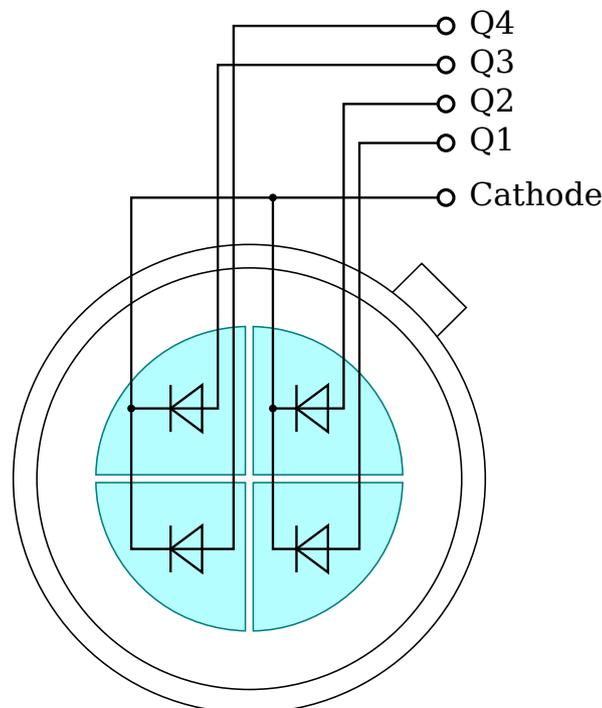


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer Quadrantenphotodiode. [13]

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Messspitze möglichst spitz sein muss, da durch deren Radius bestimmt wird, wie hoch die Auflösung der Mikroskopie sein kann. Es lassen sich mithilfe von beispielsweise einzelnen Kohlenstoffmonoxid-Molekülen eine atomar feine Spitze herstellen, womit sich atomare bis subatomare Auflösungen erreichen lassen. [11, 12]

2.3.2 Messprinzip

Auf die Spitze wirken eine Reihe von Kräften. Dazu zählen anziehende Van-der-Waals-Kräfte und Kapillarkräfte sowie auch abstoßende Kräfte, wie die Coulomb-Kraft und eine abstoßende Kraft durch das Pauli-Verbot. Diese Kräfte können im Lennard-Jones-Potential zusammengefasst werden. Dies ist in Gleichung (2.1), sowie in Abbildung 2.8 dargestellt.

$$V_{LJ}(r) = \left(\frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \right) \quad (2.1)$$

wobei a und b Konstanten für die miteinander wechselwirkenden Atome und r den Abstand zu diesen Atomen darstellen. [11]

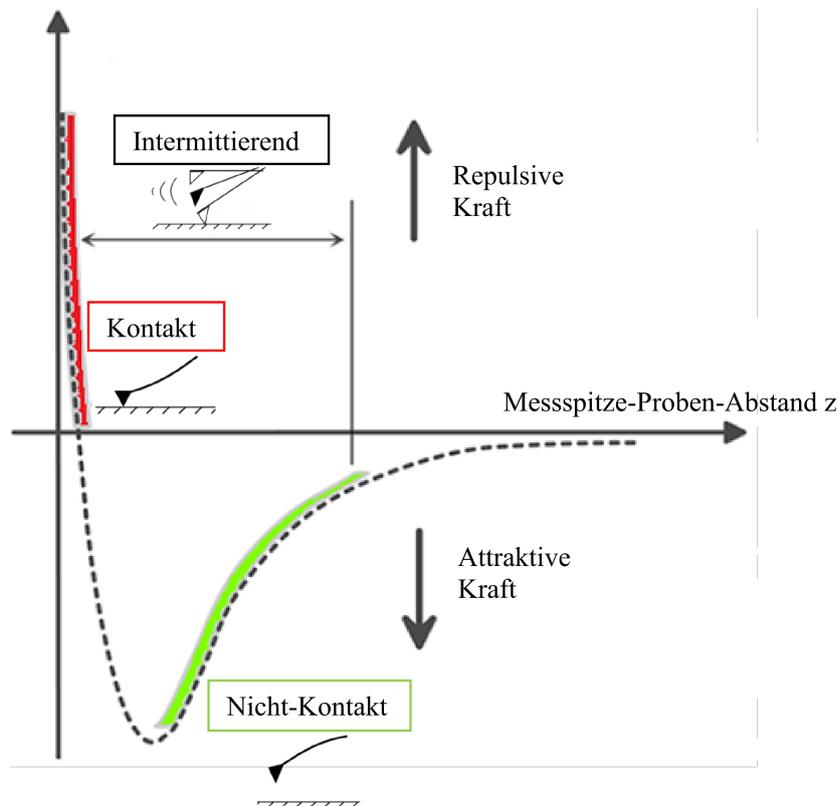


Abbildung 2.8: Darstellung des Lennard-Jones-Potentials in Verbindung mit den Wirkungsbereichen der unterschiedlichen Betriebsmodi [11, S. 24]

2.3.3 Betriebsmodi

Das Rasterkraftmikroskop kann mit Hilfe von verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden. Der einfachste Betriebsmodus ist der Kontaktmodus. Dieser lässt sich weiter in einen *constant height mode* und einen *constant force mode* unterteilen. Beim *constant height mode* wird mit einer konstanten Höhe über die Probe gerastert, wobei die Spitze entsprechend des Oberflächenprofils der Probe verbogen wird. Das heißt, die komplette Information wird über die Biegung des Cantilevers aufgenommen. Die untersuchte Probe muss dazu aber sehr flach sein. Unebenheiten können zu einer Kollision mit der Spitze führen und diese so zerstören. Allerdings ist diese Methode der schnellste Betriebsmodus, da keine weiteren Regelungen vorgenommen werden müssen. Beim *constant force mode* wird die Höhe des Hebelarmes so eingestellt, dass die Kraftwirkung zwischen Spitze und Probe immer gleich ist. Dazu wird die Auslenkung aufgenommen und in der Steuerung der Spitze als Variable verwertet. So wird die Probenmorphologie nicht über die Auslenkung, sondern über die Einstellung der Probenhöhe gemessen. Allerdings ist diese Methode im Vergleich zu *constant height mode* durch die zusätzliche Regelung deutlich langsamer. [11, 12]

Ein weiterer Betriebsmodi ist der Nicht-Kontaktmodus. Dabei wird der Cantilever mit Hilfe eines weiteren Piezoelementes in angeregte Schwingung versetzt, wobei die Spitze die Probe nicht berührt. Für den Betrieb nutzt man das Prinzip der Selbsterregung aus, d.h. das Schwingungssignal des Cantilevers koppelt mit einer Phasenverschiebung von 90° direkt mit dem Anregungselement, wodurch der Cantilever immer nahe seiner Resonanzfrequenz schwingt. Beim Abrastern der Probe verschiebt sich durch die Wirkung äußerer Kräfte die Resonanzfrequenz des so entstandenen Schwingkreises, sodass diese Verschiebung ein Maß für die Kraftwirkung ist. Diese Methode ist der Betriebsmodus mit der höchsten Auflösung beim Rasterkraftmikroskop. [11, 12]

Eine Mischform zwischen den ersten beiden Methoden ist der intermittierende Kontaktmodus, der auch *tapping mode* genannt wird. Hierbei wird der Cantilever in eine Schwingung mit einer konstanten Frequenz versetzt, wobei die Spitze bei maximaler Auslenkung die Probe berührt. Dabei wird wie beim Nicht-Kontaktmodus die Resonanzfrequenz durch die Wechselwirkungskräfte zwischen Probe und Spitze verschoben. Dies beeinflusst Phase und Amplitude der Schwingung, wobei die Amplitude über Regelung der Spitzenhöhe konstant gehalten werden soll. Die dabei gemessenen Phasenunterschiede können durch Unterschiede in der umgewandelten Energie der Schwingung der AFM-Spitze entstehen. Somit ist eine orts aufgelöste Messung von mechanischen Eigenschaften einer Oberfläche möglich, weshalb der intermittierende Kontaktmodus besonders gut zur Charakterisierung polymerer Materialien geeignet ist. Diese Messung kann auch in Flüssigkeiten stattfinden. [11, 12]

2.4 Rasterkraftspektroskopie

Mit einem Rasterkraftmikroskop lassen sich nicht nur hochaufgelöste Bilder von Oberflächentopografien erstellen, sondern auch punktweise Informationen über die mechanischen Eigenschaften einer Probe erhalten. Diese lassen sich aus Kraft-Abstands-Kurven

gewinnen. Dabei wird mit den Piezoelementen der Cantilever vertikal auf die Probe zubewegt und wieder zurückgezogen, bei gleichzeitiger Aufnahme der Auslenkung des selbigen. In Abbildung 2.9 ist eine Kraft-Abstands-Kurve schematisch für eine steife Probe dargestellt. Diese lässt sich in verschiedene Abschnitte einteilen. Zunächst ist der Cantilever so weit von der Probe entfernt, dass keine Kräfte auf ihn wirken (**A**). Bei einem bestimmten Proben-Cantilever-Abstand (**B**) beginnen die attraktiven Kräfte des Lennard-Jones-Potentials wie Van-der-Waals- oder Kapillarkräfte auf die Spitze zu wirken. Diesen wirkt die Federkraft des Cantilevers entgegen. Überschreiten die anziehenden Kräfte einen bestimmten Wert, wird die Spitze abrupt auf die Oberfläche der Probe gezogen (**C**). Im nachfolgenden (**D**) ist die Auslenkung des Cantilevers und somit auch der nun abstoßend wirkenden Kraft proportional zu Piezoposition (**D**). Bei einer zuvor definierten Auslenkung (**E**) wird der Cantilever wieder zurückgezogen. Es kommt aufgrund der anziehenden Kräfte zu einer Hysterese in der Auslenkung des Cantilevers (**F**), bis dessen Federkraft die attraktiven Kräfte überwindet, von der Probe abreißt und in den Ausgangszustand (**A**) zurückkehrt. [14]

Für die Umrechnung des Photodiodensignals in eine Kraft wird die Federkonstante des Cantilevers benötigt. Diese lässt sich aus dem Anstieg der Kraft-Abstands-Kurve im Bereich **D**, durch Berechnung aus der Geometrie des Cantilevers oder durch Anbringen einer zusätzlichen Masse bestimmen. Das thermische Rauschverhalten kann ebenfalls die Federkonstante bestimmt werden. [14]

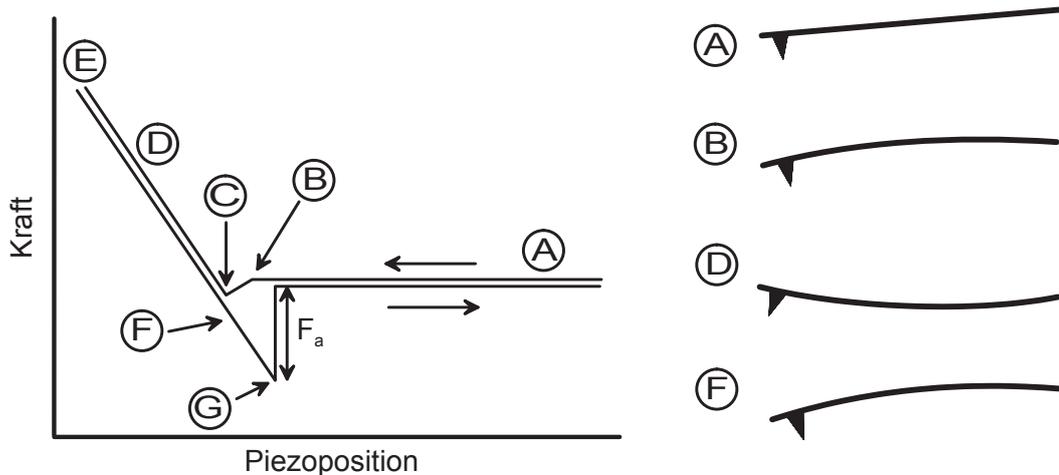


Abbildung 2.9: Schematische Kraft-Abstands-Kurve mit ausgewählten Cantilever-Auslenkungen. [14, S. 10]

Mit der Rasterkraftspektroskopie werden in der Regel keine wie oben beschriebenen steifen Proben untersucht, wodurch sich der Verlauf der Kraft-Abstands-Kurve verändert. So verläuft beispielsweise bei einer plastischen Deformation der Probe die Rückzugskurve im Abschnitt **D** unterhalb der Annäherungskurve. Ebenfalls ist der Anstieg der Kurve in diesem Gebiet nicht mehr linear. Mithilfe eines geeigneten Modells lassen sich mechanische Eigenschaften wie der Elastizitätsmodul E aus der Kraft-Abstands-Kurve im Kontaktbereich bestimmen. [14]

Das Hertz-Modell beschreibt die Kurve unter Vernachlässigung der Adhäsion, ist also nur anwendbar, wenn die Adhäsionskraft sehr viel kleiner als die maximale Kraft ist. Unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten Halbraums als Schicht und einer paraboloiden Spitze mit dem Radius R_s ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Kraft F und der Eindringtiefe h :

$$F = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R_s} h^{\frac{3}{2}} \quad (2.2)$$

Hierbei ergibt sich der reduzierte Elastizitätsmodul E_r zu:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_p^2}{E_p} \quad (2.3)$$

Bei E_s und E_p handelt es sich um die E-Module der Spitze und der Probe. Mit ν wird die zugehörige Poissonzahl angegeben. Ist der Elastizitätsmodul der Probe sehr viel kleiner als der der Spitze, wie es bei Polymerproben i.d.R. der Fall ist, lässt sich der reduzierte Elastizitätsmodul mit

$$\frac{1}{E_r} \simeq \frac{1 - \nu_p^2}{E_p} \quad (2.4)$$

nähern. Der Kontaktradius a zwischen paraboloider (in Näherung sphärischer) Spitze und flacher Probe ergibt sich zu:

$$a = \sqrt[3]{\frac{RF}{E_r}} \quad (2.5)$$

Beim Derjaguin Müller Toporov (DMT) Modell wird die Adhäsion mit berücksichtigt, wodurch dieses die Kraft-Endring-Kurve im Kontaktbereich für polymere Stoffe besser beschreibt. Der Kontaktradius berechnet sich in diesen Fall unter Beachtung der Adhäsionsenergie W zu:

$$a = \sqrt[3]{\frac{R}{E_r} (F + 2\pi RW)} \quad (2.6)$$

Die Kraftspektroskopie arbeitet Punktweise, jedoch lässt sich aus dem wiederholten Messen der Kraft-Abstands-Kurven an verschiedenen Messpunkten die mechanischen Eigenschaften für eine bestimmte Fläche bestimmen, was bei inhomogenen Proben besser Auskünfte über deren Struktur ermöglicht. [15]

3 Versuchsdurchführung

Ziel des Versuches war es, die Struktur von Polymeren zu untersuchen. Dazu standen mit der Lichtmikroskopie, der Rasterkraftmikroskopie und der Rasterkraftspektroskopie verschiedene Methoden zur Verfügung. Neben Frischhaltefolie aus Polyethylen wurde die Kappe eines Nasensprays sowie das Karosseriematerial eines Trabantens untersucht.

3.1 Probenpräparation

Um die Proben untersuchen zu können, mussten diese zunächst präpariert werden. Dazu wurde die Kappe des Nasensprays zerkleinert und abgewogen. Mit Hilfe von 1 ml *Dekalin* wurde 25,2 mg der Kappe beim Erhitzen bis auf 200 °C gelöst. Ein Siliziumsubstrat wurde mit 50 µl dieser Lösung für 2,5 min bei einer Umdrehung von 1000 U/min rotationsbeschichtet (engl. *spincoating*). Das Silizium wurde zuvor mit Hilfe einer CO₂-Pistole, auch Snow-Jet genannt, gereinigt. Aufgrund der unregelmäßigen Struktur der so präparierten Proben wurden diese für den zweiten Versuchstag in einem Vakuumofen für zwei Stunden bei 200 °C und anschließend für 20 Stunden bei 115 °C erhitzt. So konnten sich die Polymerketten neu ausrichten und kristallinere Formen bilden.

Ein Stück der Frischhaltefolie wurde auf das gereinigte Substrat aufgebracht und bei 130 °C aufgeschmolzen. Diese Temperatur lag unterhalb des Schmelzpunktes, aber überhalb der Glasübergangstemperatur, sodass sich die Polymerketten ausrichten und kristalline Strukturen bilden konnten.

Das Karosseriematerial eines Trabantens besteht aus einem naturfaserverstärktem Kunststoff (NFK), welches ein Gemisch aus Baumwolle und Phenoplast, einem duroplastischen Kunststoff auf Basis von Phenolharz ist. [1, 2] Ein Lösen dieses Stoffes war nicht möglich, sodass der NFK nur in seiner Rohform untersucht werden konnte. Dazu wurde zunächst ein Stück des NFK geschliffen, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. Anschließend wurde die NFK-Probe auf ein Glasplättchen aufgebracht und mit Knetmasse befestigt, sodass sich eine näherungsweise waagerechte Oberfläche ergab.

3.2 Lichtmikroskopie

Es wurden Licht- und Polarisationsmikroskop-Aufnahmen im Hellfeld für die drei Proben unter dem Auflichtmikroskop *Leica LM-DM* erstellt. Dazu wurden verschiedene Vergrößerungen verwendet. Mit Hilfe einer am Mikroskop angebrachten CCD-Kamera

konnten Bilder aufgenommen und mit einem Rechnerprogramm abgespeichert werden. Im Programm konnte auch die Belichtungszeit eingestellt werden. Des Weiteren stand für die Auswertung Tabelle 3.1 zur Verfügung, um je nach Vergrößerung von Pixel in Mikrometern umrechnen zu können.

Tabelle 3.1: Längenumrechnung für die aufgenommenen Bilder mit der CCD-Kamera am Lichtmikroskop

Vergrößerung	Vollbild	Längenmaßstab in $\frac{\text{Pixel}}{\mu\text{m}}$
5x	2760×2068	0,924
10x	1370×1026	1,862
20x	686×514	3,710
50x	273×205	9,320

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Anschließend wurden die drei Proben mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Nach Einbau der Probe wurde über das am AFM montierte Lichtmikroskop ein geeigneter Messpunkt gesucht und die Spitze an diesen herangefahren. Nach dem der Laser auf den Cantilever und die Photodiode justiert wurde, konnte das Phasensignale überprüft werden. Über das Messprogramm ließen sich anschließend unter anderem die Auflösung des aufzunehmenden Bildes, die Schwingungsamplitude des Cantilevers und die Scangeschwindigkeit einstellen.

Um die Schichtdicke des rotationsbeschichteten Filmes von der Nasenspraykappe bestimmen zu können, wurde vor der Untersuchung mit Hilfe einer Kanüle ein Kratzer in die Probe geritzt. Damit wurde die Polymerschicht von dem Siliziumsubstrat gekratzt und es konnte mit einem Bild, welches Kratzer und Polymerfilm überfährt aus dem Höhenprofil die Schichtdicke bestimmt werden.

3.4 Rasterkraftspektroskopie

Zunächst musste die AFM-Spitze kalibriert werden. Dazu wurde ein gereinigtes Siliziumsubstrat genutzt. Aus der Aufnahme von Abstands-Spannungskurven konnte die Sensitivität des Cantilevers (22,77 nm/V) und dessen Federkonstante (22,211 N/m) mit Hilfe der Sarder-Methode bestimmt werden. Anschließend erfolgte die Untersuchung der aus der Nasenspraykappe und Frischhaltefolie hergestellten Proben. Dazu wurde zunächst mit dem AFM ein Bild von $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ aufgenommen und im Folgenden mit der Kraftspektroskopie ein Bereich von $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ mit 64×64 Pixel punktweise vermessen. In der Auswertung wurde ein Spitzenradius von 10 nm und eine Spitzenform eines Paraboloiden angenommen. Des Weiteren wurde das DMT-Modell verwendet.

4 Ergebnisse

4.1 Naturfaserverstärkter Kunststoff

4.1.1 Licht- und Polarisationsmikroskopie

Die Struktur der Probe aus naturfaserverstärkter Kunststoff (NFK) galt es zu untersuchen. Da sich das Phenolharz nicht auflösen ließ, wurde die Probe stattdessen abgeschliffen, um eine glatte Oberfläche für die nachfolgenden Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen zu erhalten. In Abbildung 4.1 sind optische Aufnahmen der geschliffenen NFK-Probe bei 20-facher Vergrößerung zu sehen. In Abbildung 4.1 (a) lassen sich deutlich die Schleifspuren als vertikal verlaufende Linien erkennen. Durch Einbringen von Polarisationsfiltern konnten die Polarisationsmikroskop-Aufnahmen des selben Ausschnittes angefertigt werden, was in Abbildung 4.1 (b) zu erkennen ist. In dieser Aufnahme sind die Fasern der Baumwolle deutlich zu erkennen, die Schleifspuren äußern sich durch schwarze Stellen.

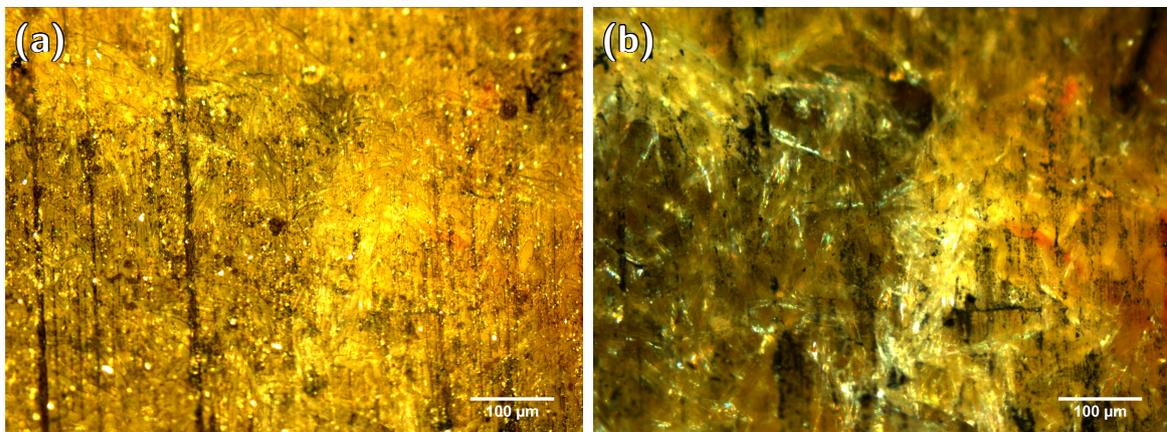


Abbildung 4.1: NFK-Probe bei 20-facher Vergrößerung, wobei der selbe Ausschnitt in der Licht- (a) und Polarisationsmikroskop-Aufnahme (b) zu sehen ist.

4.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Das Höhen- und Phasenbild eines $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der NFK-Probe ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es ist nur wenig Struktur zu erkennen, wozu eine deutliche Vertiefung an der linken Seite zählt. In beiden Aufnahmen sind große, flache

Bereiche zu sehen, die auf einen glatten Bereich auf der Probe hinweisen. Diese können nicht von dem Abschleifen der Probe stammen, dafür war die Körnung des verwendeten Schleifpapiers zu grob. Es sind keinerlei Lamellen zu erkennen, wenn also in den Bereichen Phenoplast vorhanden ist, liegt es in amorpher Form vor.

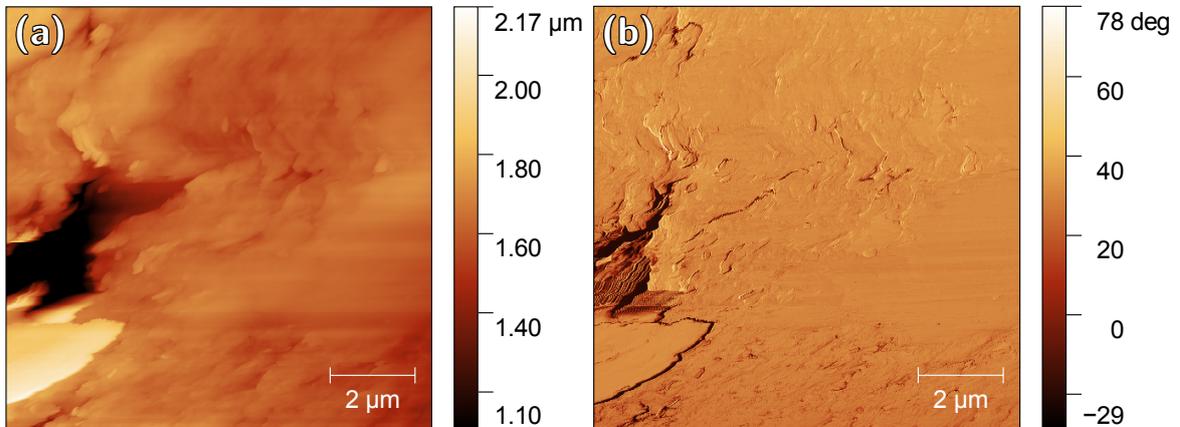


Abbildung 4.2: Höhen- (a) und Phasenbild (b) eines $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitts der NFK-Probe.

4.2 Frischhaltefolie

4.2.1 Licht- und Polarisationsmikroskopie

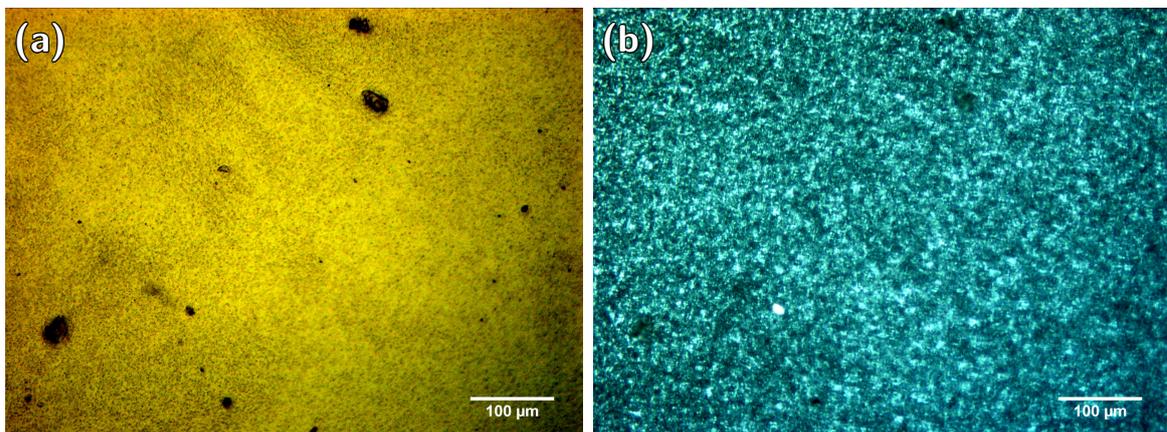


Abbildung 4.3: LDPE-Probe bei 20-facher Vergrößerung, wobei der selbe Ausschnitt in der Licht- (a) und Polarisationsmikroskop-Aufnahme (b) zu sehen ist. Die Flecken in (b) auf kristalline Strukturen hin.

Als nächstes wurde die Frischhaltefolie untersucht. Diese besteht laut Verpackung aus Polypropylen, genauer gesagt aus *low-density polyethylene* (LDPE), entsprechend wird

die Probe im Nachfolgenden mit LDPE-Probe abgekürzt. In Abbildung 4.3 ist eine Hellfeld- (a) und Polarisationsmikroskop-Aufnahme (b) der Frischhaltefolie-Probe bei 20-facher Vergrößerung als zu sehen. Bei beiden ist deutlich eine körnige Struktur der Oberfläche zu erkennen. Gerade die hellen Strukturen in der Polarisationsmikroskop-Aufnahme deuten auf kristalline Bereiche hin, welche eine entsprechend starke Änderung der Polarisationsrichtung des passierenden Lichtes bewirkt.

4.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Das Höhen- und Phasenbild eines $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der Frischhaltefolien-Probe ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Im Höhenbild sind die schon in den Lichtmikroskop-Aufnahmen (Abbildung 4.3) sichtbaren Körner zu erkennen. Im Phasenbild sind die Lamellen als dunkle Linien sichtbar.

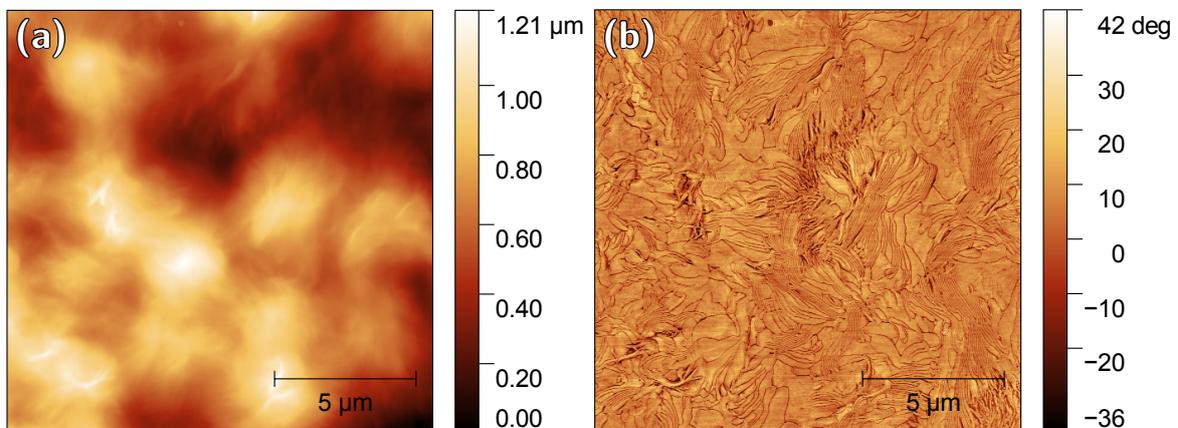


Abbildung 4.4: Höhen- und Phasenbild eines $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitts der LDPE-Probe. Im Höhenbild (a) wurde der niedrigste Bereich auf Null gesetzt. Im Phasenbild (b) kann anhand der dunklen Strukturen auf Lamellen geschlossen werden.

In Vorbereitung für die Rasterkraftspektroskopie wurde der Ausschnitt vergrößert. Abbildung 4.5 zeigt diesen $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ großen Bereich vor und nach der Kraftspektroskopie. Sowohl im Höhen-, als auch im Phasenbild ist deutlich der $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ große Ausschnitt zu erkennen, in dem die Kraftspektroskopie durchgeführt wurde. Das Phasenbild zeigt deutlich, dass die Struktur dadurch verändert wurde. So sind die Lamellen nicht mehr durchgängig, sondern in viele kleine Abschnitte aufgeteilt worden. Außerdem hat sich die Probe nach der Kraftspektroskopie um $20\ \text{nm}$ nach rechts und $16\ \text{nm}$ nach oben verschoben, bezogen auf die vorher aufgenommene Rasterkraftmikroskop-Aufnahme.

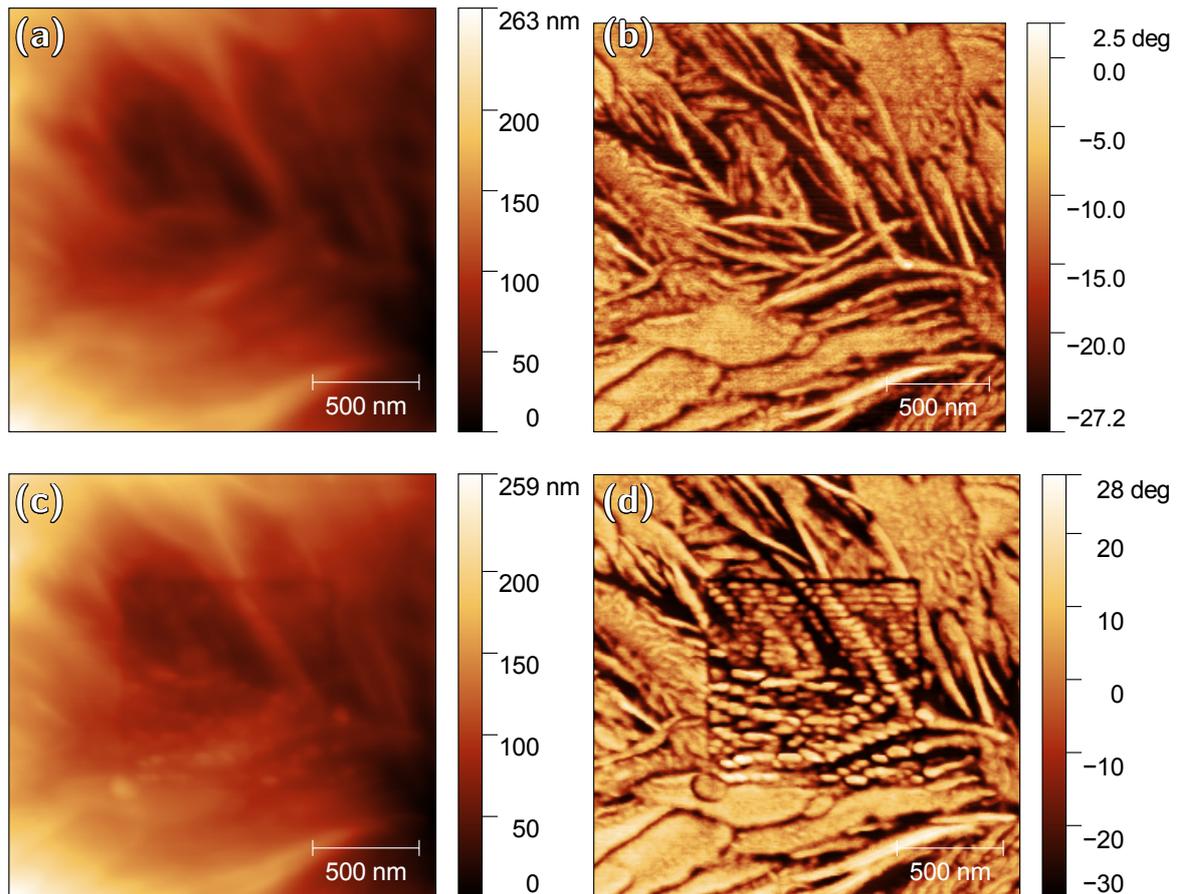


Abbildung 4.5: Höhen- und Phasenbild eines $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der LDPE-Probe je vor (a, b) und nach (c, d) der Kraftspektroskopie.

4.2.3 Kraftspektroskopie

Die Kraftspektroskopie wurde in einem $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ großen Bereich der LDPE-Probe durchgeführt. Mithilfe des Derjaguin Müller Toporov (DMT) Modells wurde für jeden der 4096 Messpunkte der E-Modul bestimmt. Das Resultat ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Hierbei wurde für die Poissonzahl von Polyethylen der Literaturwert [16] von $\nu_p = 0,38$ verwendet. Beim Vergleich mit Abbildung 4.5 zeigen die Lamellen einen deutlich höheren E-Modul als das umgebende Material. Der höchste ermittelte Elastizitätsmodul liegt bei 382 MPa.

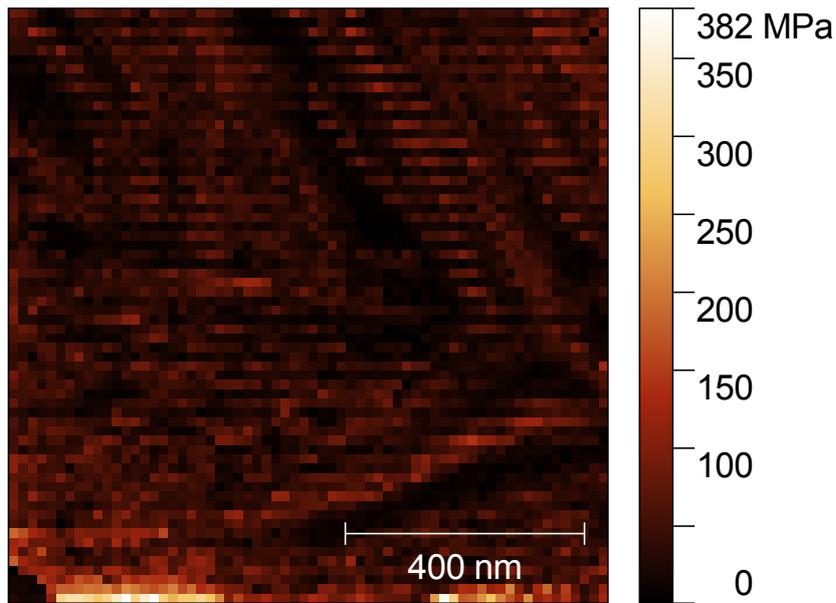


Abbildung 4.6: Der Elastizitätsmodul des Polymers in einem $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der LDPE-Probe. Die dunkleren Bereich zeigen einen geringeren und die helleren Bereiche einen höheren Elastizitätsmodul.

Einige typische Kraft-Abstands-Kurven sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Diese sind exemplarisch für Bereiche mit einem hohen (orange) einem mittleren (rot) und einem niedrigerem Elastizitätsmodul (schwarz) Kraft-Abstands-Kurve ausgewählt worden.

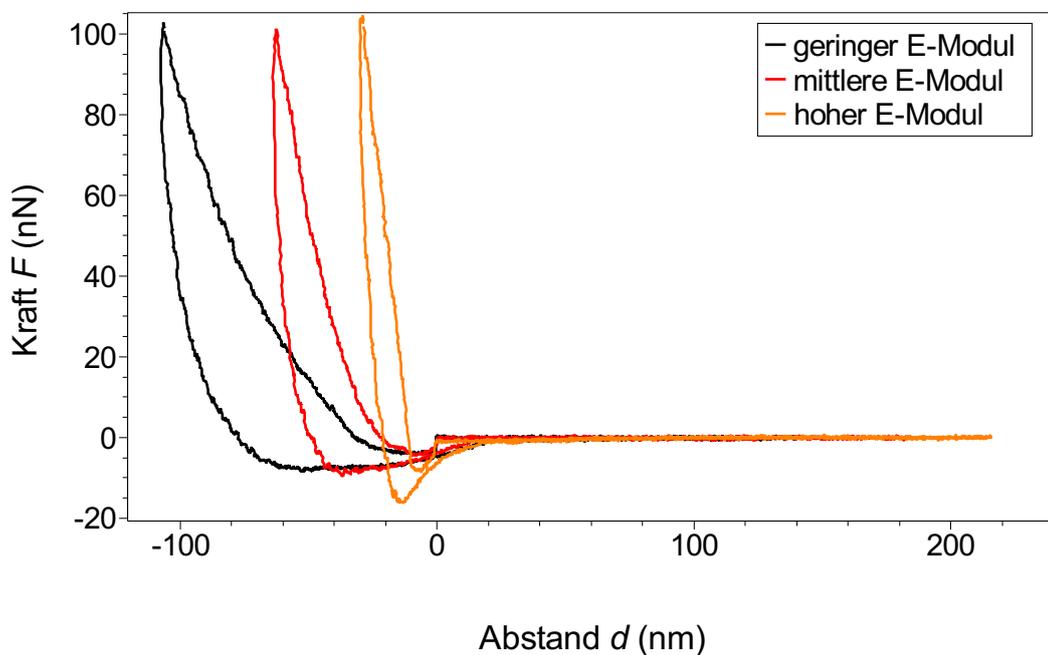


Abbildung 4.7: Drei typische Kraft-Abstands-Kurven einer Kraftspektroskopiemessung an der LDPE-Probe für drei verschiedene Bereiche.

Für alle Kurven zeigt sich der typische Verlauf, bei dem die Kraft zunächst bis zu einer bestimmten Annäherung null beträgt. Danach wird die Spitze durch attraktive Kräfte angezogen und erfährt beim weiteren Heranfahren eine abstoßende Kraft. Beim Vergrößern des Proben-Spitze-Abstandes nimmt die Kraftwirkung wieder ab und geht in den attraktiven Bereich über, welcher beim Zurückfahren stärker ausgeprägt ist als bei der Annäherung. Bei ausreichend großen Abstand wird die Kraftwirkung auf die Spitze wieder null. Im Vergleich der drei Kurven zeigt sich der zu erwartende Trend. Je geringer das Elastizitätsmodul ist, desto weicher ist das Material, das heißt durch Verformungen kann die Spitze bei gleicher Kraftwirkung weiter in die Probe eindringen. Des Weiteren wirken die attraktiven Kräfte (zum Beispiel Adhäsion) stärker und in einem größeren Abstandsbereich und der Anstieg der abstoßenden Kraft, aus dem im Modell der Elastizitätsmodul bestimmt wurde, verläuft flacher.

In Abbildung 4.8 wurde die maximalen Adhäsionskraft auf der Annäherungs- und Rückzugskurve für das $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ Gebiet bestimmt. Die Lamellen zeigen dabei eine geringeren Wert als das umgebene Material. Die Adhäsionskräfte liegen bei der Annäherung bei bis zu 9,3 nN und beim Herausfahren bei maximal 20,0 nN.

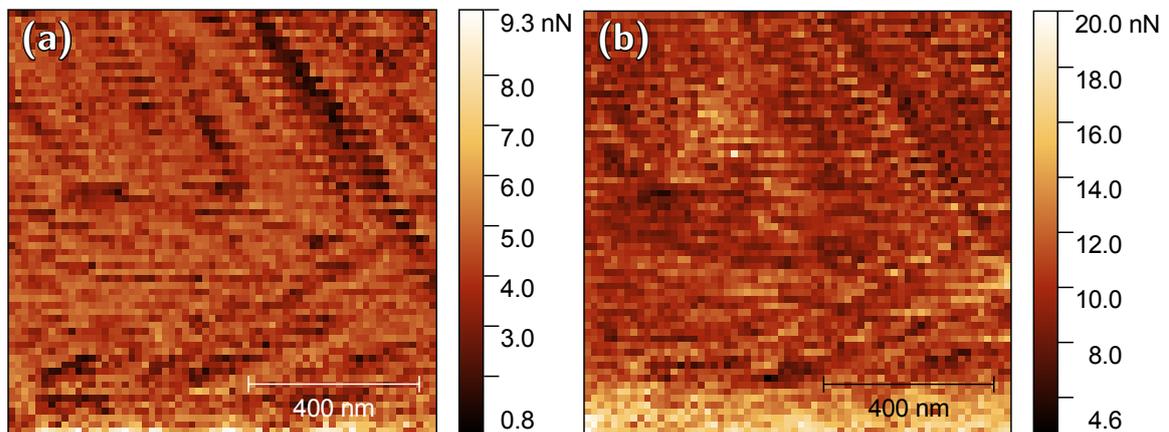


Abbildung 4.8: Verteilung der Adhäsionskraft in der Annäherungskurve (a) und der Rückzugskurve (b) auf einem $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der LDPE-Probe.

Ein Aspekt, den die Messung zeigt, ist dass sich benachbarte Pixel in einer Zeile sich gegenseitig beeinflussen. Dies liegt an der zu kleinen Wahl der Rastereinheiten. So kommt es zu einer Deformation des Materials, die sich beim Messen des benachbarten Punktes auf der Probe bemerkbar macht. Dieses Artefakt zieht sich durch sämtliche kraftspektroskopischen Messungen dieses Versuches.

4.3 Nasenspraykappe

4.3.1 Licht- und Polarisationsmikroskopie

Es galt das Material der mitgebrachten Nasenspraykappe zu untersuchen. Diese bestand aus HDPE, wie auf Nachfragen beim Hersteller *Ratiopharm* mitgeteilt wurde. Hierbei handelt es sich um die Kurzform des Polyethelentyps *high density polyethylene*, welcher nur mit wenigen Verzweigungen kristallisiert.

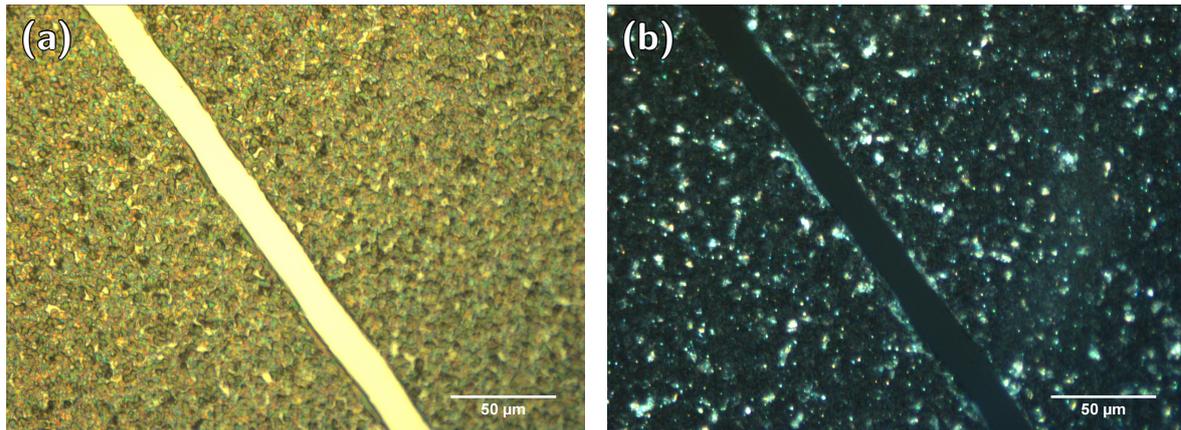


Abbildung 4.9: Die Licht- (a) und Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen (b) des HDPE-Films zeigen bei 50-facher Vergrößerung eine leicht körnige Oberfläche. In (b) weisen die Flecken auf kristalline Strukturen hin.

In Abbildung 4.9 (a) ist eine Lichtmikroskop-Aufnahme bei 50-facher Vergrößerung gezeigt. Es ist eine gleichmäßige Struktur zu sehen, die von einem hellen Streifen getrennt wird. Der helle Streifen ist ein Kratzer in der Probe, der zur Messung der Schichtdicke mit dem Rasterkraftmikroskop eingefügt wurde. Auch bei 50-facher Vergrößerung ist die Auflösung zu gering, um einzelne Lamellen zu erkennen. Auch bei mit der Polarisationsmikroskopie in Abbildung 4.9 (b) lässt sich anhand der hellen Flecken nur erahnen, dass sich kristalline Strukturen gebildet haben.

4.3.2 Rasterkraftmikroskopie



Abbildung 4.10: Das AFM-Bild der HDPE-Probe zeigt ein Höhenbild eines $50\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ großen Ausschnittes der Probe. Der schwarze Streifen stellt den Kratzer dar und die unregelmäßigen hellen Flecken die Probe.

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie wurde zunächst die Schichtdicke bestimmt. In Abbildung 4.10 ist dazu ein Höhenbild gezeigt, welches auch den Kratzer abbildet. Rechts davon ist die polymere Schicht zu sehen, welche im Mittel bei rund $300\ \text{nm}$ liegt. Allerdings ist kein glatter, sondern ein sehr rauher Film mit einer Rauigkeit von rund $250\ \text{nm}$ zu sehen. Somit lässt sich keine sichere Aussage über die Schichtdicke treffen. Auch nach dem Erhitzen im Vakuumofen und der erneuten Kristallisation hat sich dies nicht gravierend geändert. Die mittlere Schichtdicke in einem Bereich nahe des Kratzer lag bei rund $400\ \text{nm}$ und die Rauigkeit bei rund $160\ \text{nm}$.

Zur Untersuchung der Struktur des Polymers wurde ein Bereich von $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ abgerastert. In den Abbildungen 4.11 (a) und (b) ist das Höhenbild und Phasenbild dieses Probenausschnittes dargestellt. Vor allem im Phasenbild sind die Lamellen des Polymers deutlich anhand der dunkleren Linien zu erkennen. Im Vergleich zum Höhenbild scheinen sie sich wie Höhenlinien in einem Atlas den Erhöhungen und Vertiefungen anzupassen.

In zentralen Bereich dieses Ausschnittes wurde in der Größe von $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ an 64×64 Punkten eine Kraftspektroskopie durchgeführt. Der grüne Rahmen in Abbildung 4.12 zeigt den Ausschnitt, der untersucht wurde. Des Weiteren zeigt sich, dass durch die Kraftspektroskopie die Struktur verändert wurde und die Struktur um $70\ \text{nm}$ nach unten verschoben wurde. Dies ist auf die Krafteinwirkung auf die Polymerketten zurückzuführen. Die Änderung in der Struktur ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei der Frischhaltefolien-Probe (vgl. Abbildung 4.5).

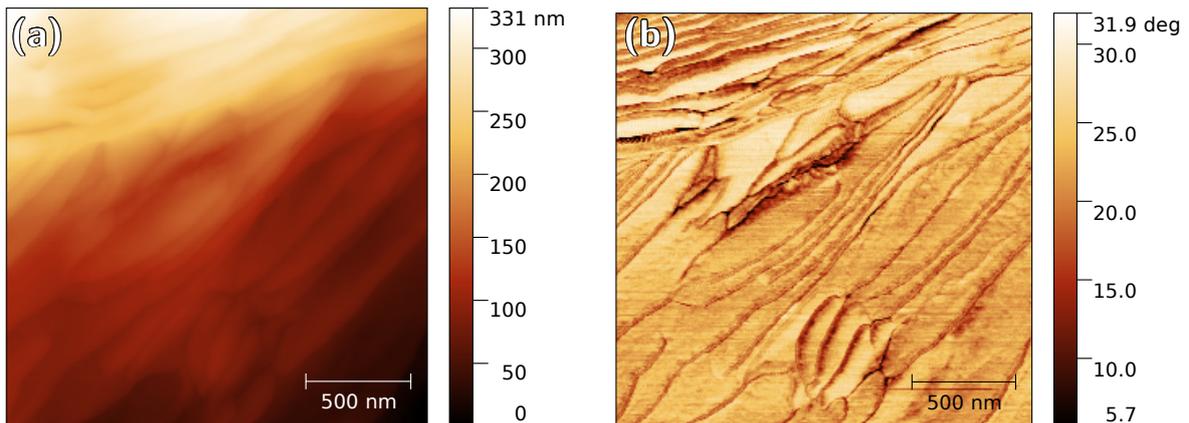


Abbildung 4.11: Höhen- und Phasenbild eines $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitts der HDPE-Probe. Im Höhenbild a) wurde der niedrigste Bereiche auf Null gesetzt. Im Phasenbild b) kann anhand der dunklen Strukturen auf Lamellen geschlossen werden.

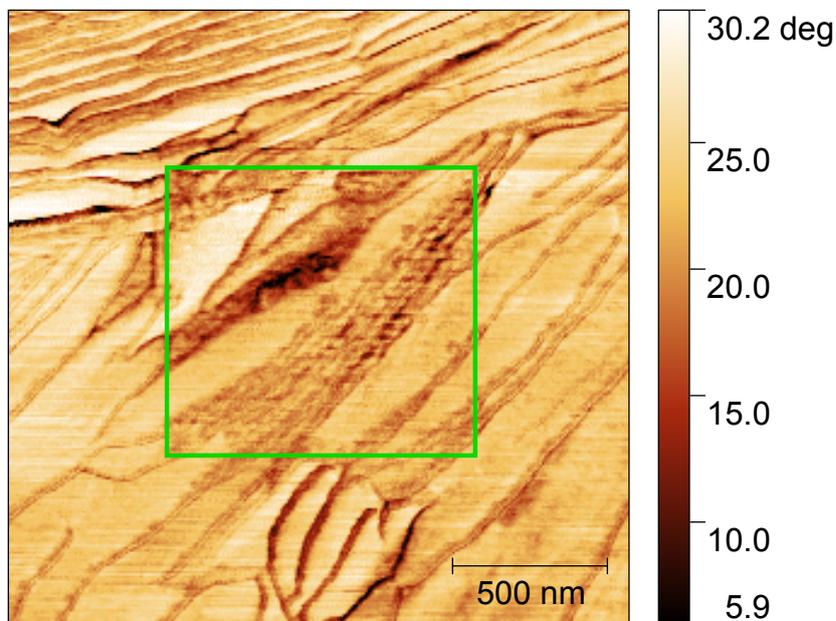


Abbildung 4.12: Das Phasenbild nach der Kraftspektroskopie zeigt, dass die Strukturen während der Messung leicht verändert wurde. Der grüne Rahmen repräsentiert den Bereich in dem die Kraftspektroskopie durchgeführt wurde.

4.3.3 Rasterkraftspektroskopie

In Abbildung 4.13 ist ein Ergebnis der Kraftspektroskopie dargestellt. Mit Hilfe des DMT-Modelles konnte der Elastizitätsmodul der Probe an 4096 Punkten bestimmt werden. Hierbei wurde wieder für die Poissonzahl von Polyethylen der Literaturwert von $\nu_p = 0,38$ verwendet. [16] Diese sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Dabei wurde in den helleren Bereichen ein Elastizitätsmodul von bis zu $E = 2,21\ \text{GPa}$ gemessen, welcher

eine Größenordnung größer ist als die 382 MPa des LDPE der Frischhaltefolien-Probe. Im Vergleich mit den Phasenbildern aus Abbildung 4.11 (b) und 4.12 ist zu sehen, dass dort, wo im Phasenbild Lamellen zu sehen sind, einen höherer Elastizitätsmodul gemessen wurde. In amorphen Bereichen ist der Elastizitätsmodul geringer.

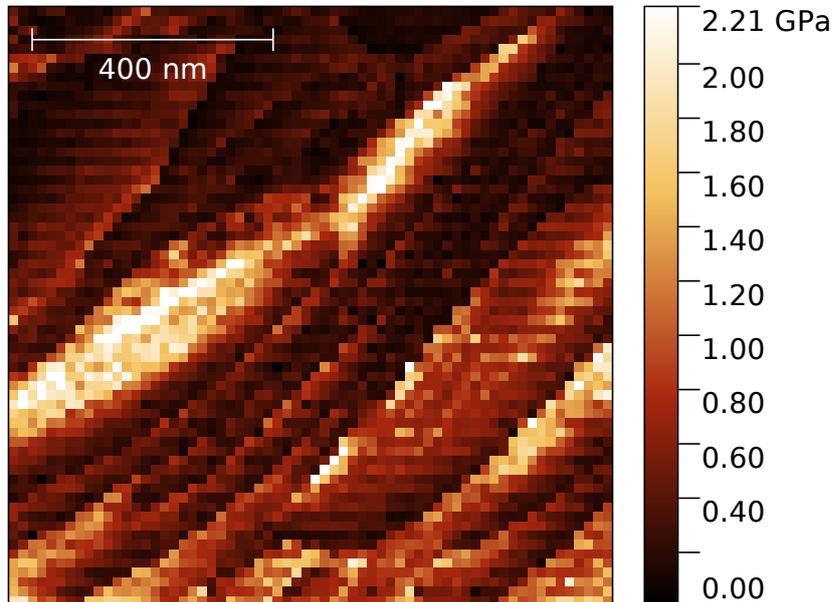


Abbildung 4.13: Der Elastizitätsmodul des Polymers in einem $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der HDPE-Probe.

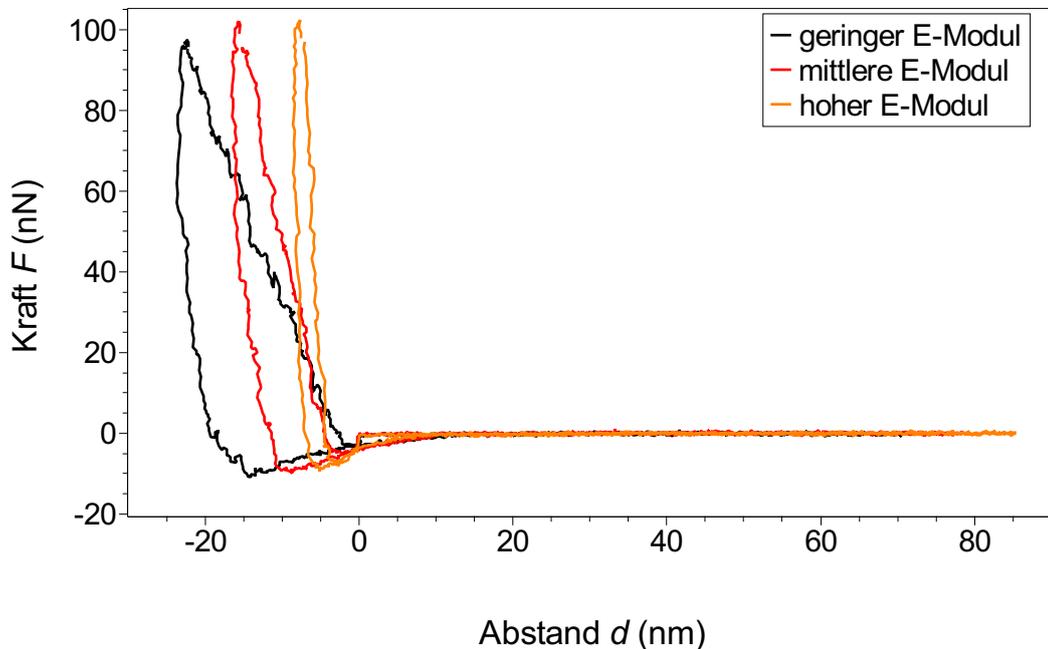


Abbildung 4.14: Drei typische Kraft-Abstands-Kurve einer Kraftspektroskopiemessung an der HDPE-Probe für drei verschiedene Bereiche.

Abbildung 4.14 zeigt exemplarisch für Bereiche mit einem hohen (orange) einem mittleren (rot) und einem niedrigen Elastizitätsmodul (schwarz) Kraft-Abstands-Kurve dargestellt. Die Verläufe sind hierbei analog zur Beschreibung in Abschnitt 4.2.3.

In Abbildung 4.15 sind die maximalen Adhäsionskräfte auf die Spitze an dem jeweiligen Punkt der Probe für die Annäherungs- und Rückzugskurven dargestellt. Bei erstem zeigen sich die gleichen Strukturen, wie in Abbildung 4.13 für den Elastizitätsmodul. Im Vergleich zeigt sich, dass bei einem hohen Elastizitätsmodul höhere Adhäsionskräfte wirken. Beim Herausfahren aus der Probe sind diese Strukturen nicht mehr deutlich sichtbar. Dies könnte an der Deformation der Probe liegen. Des Weiteren zeigt sich, dass beim Herausfahren höhere Kräfte von maximal 16,0 nN wirken, während bei der Annäherung höchstens 9,1 nN auftreten.

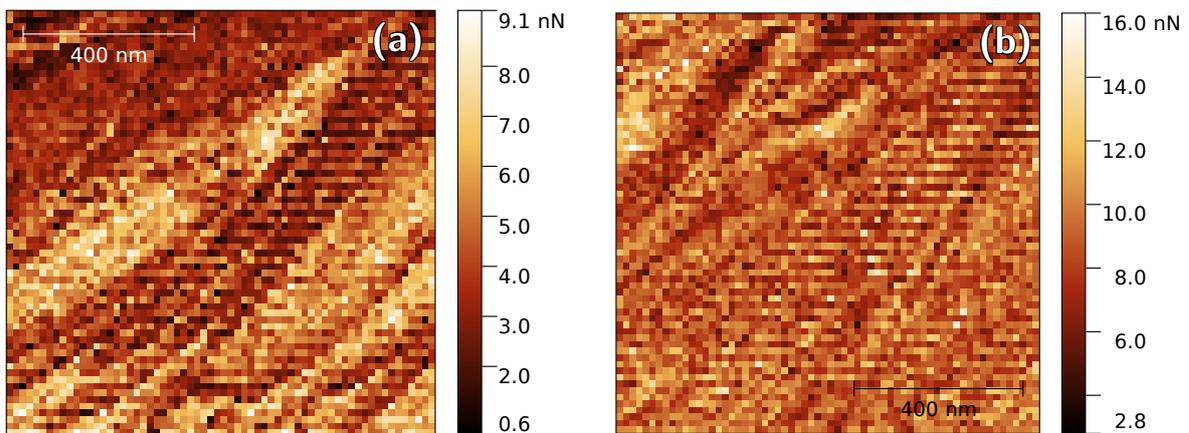


Abbildung 4.15: Verteilung der Adhäsionskraft in der Annäherungskurve (a) und der Rückzugskurve (b) auf einem $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der HDPE-Probe.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel des Versuchs war es mit Hilfe von Lichtmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie polymere Materialien zu untersuchen. Dafür wurde Naturfaserverstärkter Kunststoff (NFK), Frischhaltefolie (*low-density polyethylene*, kurz LDPE) und die Kappe eines Nasensprays (*high-density polyethylene*, kurz HDPE) verwendet. Es wurden also zwei Typen von Polyethylen untersucht. Da zu Beginn des Versuches die Untersuchung von Proben aus Polypropylen geplant waren, ist in den physikalischen Grundlagen auch nur im Detail auf dieses Polymer eingegangen wurden. Polyethylen weist jedoch ähnliche Eigenschaften auf.

Bei der Untersuchung der NFK-Probe konnte in den Lichtmikroskopie-Aufnahmen vor allem die Schleifspuren beobachtet werden, wobei durch die Polarsationsmikroskopie auch die Baumwollfasern im Material sichtbar wurden. Bei der Rasterkraftmikroskopie ist vor allem eine glatte Oberfläche zu sehen und auch das Phasenbild zeigte wenig Strukturen, sodass davon auszugehen ist, dass kein kristallines sondern amorphes Material vorliegt.

Bei den beiden Polymerproben ist vor allem bei der Rasterkraftmikroskopie die Struktur der Materialien zu erkennen. Beide sind sich sehr ähnlich. Sie weisen Lamellen über die ganze Oberfläche auf, die zum Teil miteinander verzweigen. Ein Vergleich der beiden Materialien bei der Kraftspektroskopie zeigt, dass das HD-Polyethylen der Nasenspraykappe mit bis zu 2,21 GPa einen deutlich höheren Elastizitätsmodul aufweist als das LD-Polyethylen der Frischhaltefolie, bei der dieser nur maximal 382 MPa betrug. Dies war durch die stärker verzweigte Struktur von HDPE auch so zu erwarten. Des Weiteren lassen sich die wirkenden Adhäsionskräfte der beiden Proben vergleichen. Trotz des geringeren Elastizitätsmoduls bei LDPE wirken Adhäsionskräfte, welche in der Größenordnung des HDPE liegen. So wirken bei LDPE Adhäsionskräfte von bis zu 9,3 nN bei der Annäherung und 20,0 nN beim Rückzug. Für HDPE entsprechen die Werte 9,1 nN und 16,0 nN.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die beiden untersuchten polymeren Materialien LD-Polyethylen und HD-Polyethylen zwar eine ähnliche Struktur aufweisen und Adhäsionskräfte in der gleichen Größenordnung wirken, sich jedoch deutlich im Elastizitätsmodul voneinander unterscheiden. Der Einfluss der Verzweigung bei der Kristallisation wirkt sich also selbst beim gleichen Polymer stark auf die mechanischen Eigenschaften aus.

Literatur

- [1] W. Kaiser: *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, 4. Aufl., Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG München, (2015), S. 431–432.
- [2] gKteso GmbH: *Naturfaserverstärkter Kunststoff aus Flachs, Hanf oder Jutefasern*, URL: <http://www.gkteso.de/de/wasserstrahlschneiden/naturfaserverstaerkter-kunststoff/> (besucht am 01.11.2017).
- [3] E. Gruber: *Papier- und Polymerchemie*, Vorlesungsskriptum zum Lehrgang „Papiertechnik“. Duale Hochschule Karlsruhe. (2011). URL: <http://www.gruberscript.net/02Aufbau%20der%20Polymeren.pdf> (besucht am 29.10.2017).
- [4] T. Menke: *Maßschneidern der Eigenschaften von Polypropylen Mischungen und Olefincopolymeren*, Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2001), S. 14–20.
- [5] URL: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7f/Spherulite2de.svg> (besucht am 29.10.2017).
- [6] URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Polypropylen> (besucht am 31.10.2017).
- [7] B. Lotz, J. C. Wittmann und A. J. Lovinger: *Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis*, *Polymer* **37**, S. 4979–4992 (1996).
- [8] M. Volgger: *Lichtmikroskopie - Theorie und Anwendung*, Universität Wien. (2008). URL: <http://www.univie.ac.at/mikroskopie/pdf/Lichtmikroskopie.pdf> (besucht am 02.11.2017).
- [9] *Polarisationsmikroskopie - Lexikon der Biologie*, URL: <http://www.spektrum.de/lexikon/biologie/polarisationsmikroskopie/52696> (besucht am 31.10.2017).
- [10] URL: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/60/Atomic_force_microscope_block_diagram_\(de\).svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/60/Atomic_force_microscope_block_diagram_(de).svg) (besucht am 24.10.2017).
- [11] C. Bröll: *Rasterkraftmikroskopie - Potenzial und Funktionsweise im Hinblick auf den Einsatz im außerschulischen Lernort*, Schriftliche Hausarbeit im Rahmen zur ersten Staatsprüfung. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2013).
- [12] J. Instruments: *The NanoWizard AFM Handbook*, JPK Instruments (2005).
- [13] URL: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/79/Quadrant-photodiode.svg> (besucht am 24.10.2017).
- [14] F. W. Bartels: *Rasterkraftmikroskopie und Kraftspektroskopie an einzelnen Biomolekülen*, Diss. Universität Bielefeld (2002).

- [15] H.-J. Butt, B. Cappella und M. Kappl: *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*, Surface Science Reports **59**, S. 1–152 (2005).
- [16] D. R. Mears, K. D. Pae und J. A. Sauer: *Effects of Hydrostatic Pressure on the Mechanical Behavior of Polyethylene and Polypropylene*, Journal of Applied Physics **40**, S. 4229–4237 (1969).
- [17] J.-J. Zhou, J.-G. Liu, S.-K. Yan, J.-Y. Dong, L. Li, C.-M. Chan und J. M. Schultz: *Atomic force microscopy study of the lamellar growth of isotactic polypropylene*, Polymer **46**. In Honor of James E. Mark, S. 4077–4087 (2005).
- [18] G. J. Vancso, L. G. M. Beekmans, R. Pearce, D. Trifonova und J. Varga: *From microns to nanometers: Morphology development in semicrystalline polymers by scanning force microscopy*, Journal of Macromolecular Science, Part B **38**, S. 491–503 (1999).
- [19] Y. Wang, C.-M. Chan, K.-M. Ng und L. Li: *What Controls the Lamellar Orientation at the Surface of Polymer Films during Crystallization?*, Macromolecules **41**, S. 2548–2553 (2008).