
1.2 Struktur und Dynamik von ataktischem Polystyrol an der Grenzfläche und Interphase zu gepfropften und ungepfropften Silica-Nanoteilchen

Der Verbundwerkstoff-Industrie gelingt es seit längerer Zeit, Materialeigenschaften von Polymeren durch Beimischung anorganischer Füllstoffe zu verbessern.^{1,2} Verursacht wird dies durch Synergien bei der Kombination von zwei oder mehr Komponenten. Die resultierenden Verbundwerkstoffe können Eigenschaften aufweisen, die in den Komponenten nicht vorhanden sind. Ein bekanntes Beispiel ist die Beimischung von Ruß zu einer Polymermatrix, um das Ermüdungsverhalten, die Zähigkeit sowie den Widerstand gegenüber Bruch und Abrieb zu verbessern^{3,4}. Bei der Optimierung konventioneller Verbundwerkstoffe hat man versucht, dies durch eine Reduktion in der Dimension der Füllstoffe zu realisieren. Dies führt zu einer Vergrößerung der Oberfläche der Füllstoffe und damit zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem Polymer. Mit dem Aufkommen von Nanomaterialien haben diese Versuche einen rasanten Aufschwung genommen. Experimentelle Methoden zur Synthese und Charakterisierung können mittlerweile im Nano-Maßstab (10^{-9} m), also in atomaren und molekularen Größenordnungen, durchgeführt werden. Mit diesen neuen Methoden ist es plötzlich möglich, Materialien zu entwickeln, die innerhalb sehr kleiner Dimensionen modifiziert werden können. Änderungen im Nanobereich führen zu veränderten mikroskopischen Eigenschaften und somit auch zu Änderungen in makroskopischen Dimensionen. Wie immer, wenn wissenschaftliches Neuland betreten wird, ist es eine Herausforderung, fundamentale Einflussgrößen zu detektieren, die die Systemeigenschaften bestimmen.

Im Unterschied zum Verhalten konventioneller Verbundwerkstoffe, haben neuere Experimente an Polymer-Nano-Verbundwerkstoffen multifunktionale Änderungen in ihren Eigenschaften gezeigt. Beispiele für dieses Verhalten sind die Abnahme in der Viskosität von Polymeren⁵, Änderungen in der Temperatur für den Glasübergang^{6,7} oder Änderungen im thermochemischen Verhalten^{8,9}. Diese Liste ist in keiner Weise vollständig. Unverstanden sind bisher die Ursachen für das unterschiedliche Verhalten von konventionellen und Nanowerkstoffen. Um solche Fragen zu beantworten wurde die vorliegende Dissertation in einem Forschungsprojekt der Europäischen Union „NanoModel“ durchgeführt, an dem Gruppen aus Universitäten und der Industrie beteiligt waren. Ziel des Programms war die experimentelle und theoretische Beschreibung des Polymerverhaltens in der Nähe einer Oberfläche. Ein möglichst vollständiges Verständnis aller Einflussgrößen auf die Materialeigenschaften würde die Charakterisierung neuer Polymer-Nano-Verbundwerkstoffe enorm erleichtern. Sowohl die strukturellen als auch dynamischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit

haben offene Fragen berührt, die dieses EU Projekt initiiert haben: (1) Beeinflusst ein Nanoteilchen die Eigenschaft der Polymerphase? (2) Da die Dispersion von Nanoteilchen die Eigenschaften eines Verbundwerkstoffes kontrolliert, ergibt sich die Frage, welche Faktoren eine gute Dispersion in der Polymerphase ermöglichen? (3) Welchen Einfluss hat die Größe des Nanoteilchens? (4) Ist es notwendig, Polymerketten auf Nanoteilchen aufzupropfen? Führt eine Funktionalisierung der Nanoteilchen zu einer besseren Dispersion in der Polymerschmelze? (5) Welche Länge sollten diese aufgepfropften Ketten relativ zur Länge der freien Polymerketten haben? Welche Pfdungsdichte führt zu einer optimalen Dispersion? (6) In welchem Maß werden die Polymereigenschaften an der Polymer-Nano-Oberfläche und in der Interphase (Gebiet der gepfropften Ketten) - wenn überhaupt - geändert? (7) Welche Parameter beeinflussen die Ausdehnung der Oberfläche und Interphase? (8) Führen experimentelle Beobachtungen und Computersimulationen zu ähnlichen Ergebnissen oder Vorhersagen bezüglich der Materialeigenschaften? Aufgrund dieser Fragen wurden in der vorliegenden Dissertation die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von ataktischem Polystyrol in Nachbarschaft von Silica (Quarz)-Nanoteilchen als Modellsystem für Polymer-Verbundwerkstoffe in atomarer Auflösung untersucht. Abbildung 1.1 zeigt eine Momentaufnahme aus einer Computersimulation eines solchen Systems. Dieses Modellsystem wurde gewählt, da es auch für die Partnergruppen im NanoModel-Projekt sehr wichtig ist. Polystyrol ist ein häufig verwendetes, gut charakterisiertes Polymer und Silica (Quarz), ein typisches Füllmaterial. Es liegt im Interesse der Konsortiumspartner wie der BASF, der Bosch GmbH oder CRP Fiat, neue Nanomaterialien mit verbesserten Eigenschaften zu entwickeln. Dies könnte erfolgreicher gelingen, wenn der Einfluss des Nanoeffektes auf die mechanischen Eigenschaften und die Herstellungsbedingungen für solche Polymere besser bekannt wäre. Im Detail wurde der Einfluss der Dimension des Nanoteilchens (Durchmesser von 3.0, 4.0 und 5.0 nm) sowie der Pfdungsdichte (0.0, 0.5 und 1.0 Polymerketten/nm²) analysiert. Als numerisches Werkzeug wurde ein Molekulardynamik (MD)-Programm (YASP¹⁰) verwendet, das auf den Gesetzen der Newtonschen Mechanik beruht. Die numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen für wechselwirkende Atome führt zu Trajektorien für die Teilchenbewegungen. Die Auswertung dieser Trajektorien erlaubt die Berechnung verschiedener Eigenschaften des Systems, die seine Struktur, Dynamik und Thermodynamik charakterisieren.

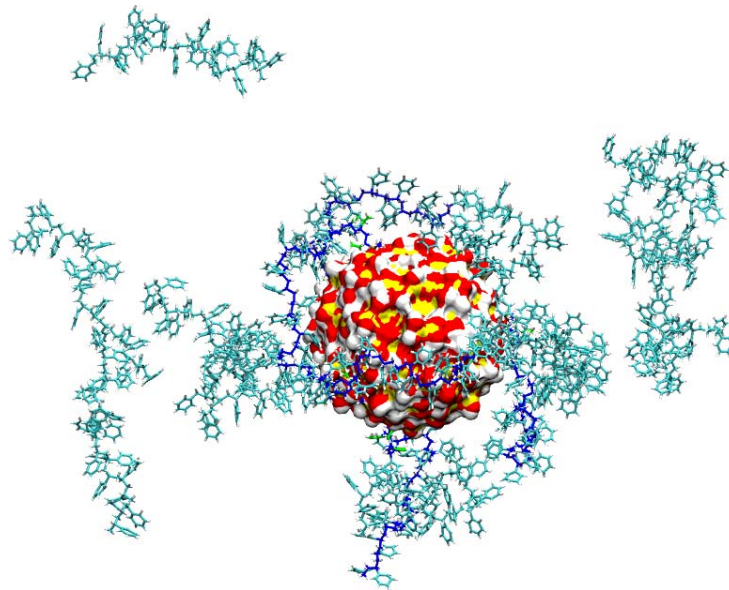


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung eines sphärischen Silica-Nanoteilchens sowie aufgepfropfter (symbolisiert durch die blauen Kohlenstoff-Atome der Polymerkette) und freier (türkis) Polystyrol-Ketten. Anmerkung: Um die Darstellung überschaubarer zu machen, wurden nicht alle Polymerketten der zu Simulation gezeigt.

MD-Simulationen in atomarer Auflösung haben den Vorteil, dass sowohl statische als auch dynamische Eigenschaften mit hoher Genauigkeit untersucht werden können. Die Ergebnisse der Simulationen lassen sich mit einer Reihe experimenteller Daten korrelieren, z.B. mit magnetischer Kernresonanz¹¹ (NMR) oder mit dielektrischer Spektroskopie¹² (DS). Strukturelle Parameter können mithilfe der Neutronen- oder Röntgenbeugung sowie der Lichtstreuung ermittelt werden. Mithilfe von Computersimulationen können diese Experimente ergänzt bzw. erst sinnvoll interpretiert werden. Außerdem erlauben sie, Beziehungen zwischen strukturellen und dynamischen Eigenschaften herzustellen. Während das Verhalten von Polymeren in der Interphase/Grenzfläche in vielen Experimenten untersucht wurde,^{5,6,9,13-20} ist die Zahl der atomar aufgelösten Computersimulationen recht überschaubar.²¹⁻²⁵ Auch dies zeigt die Notwendigkeit, die Änderungen von Polymer-Eigenschaften in der Grenzfläche mithilfe experimenteller und theoretischer Ansätze zu verstehen. Dies ist deshalb so wichtig, da solche Änderungen die Eigenschaften des Polymers bestimmen. Beispiele für solche Eigenschaften sind die Massenverteilung, die äußere Erscheinung, Probleme bei der Bearbeitung und Alterungsprozesse. Die atomaren MD-Simulationen in der vorliegenden Arbeit können ebenfalls als Vorlage bei der Durchführung vergrößerter MD-Rechnungen, so genannter CG-Verfahren, benutzt werden. In einer CG-Auflösung lassen sich längere Ketten in komplexeren Systemen mit MD simulieren, die in einer atomaren Auflösung nicht mehr zugänglich sind.

Die statischen und dynamischen Eigenschaften von Polymeren bestimmen auch, ob Nanoteilchen in der Polymerlösung zu Clusterbildung neigen oder ob sie gut dispergiert sind. Da die Dispersion der Nanoteilchen experimentell nur wenig beeinflusst werden kann, ist das Verstehen dieses Verhaltens von zentraler Bedeutung. Die Einflussparameter für die statischen und dynamischen Eigenschaften sowie für den Dispersionsgrad der Nanoteilchen umfassen unter anderem die Größe der Nanoteilchen, die Pflropfungsdichte, das Längenverhältnis aufgepfropfter und freier Polymerketten sowie die Wechselwirkung zwischen Polymer und Oberfläche. Die Entwicklung von Polymer-Verbundwerkstoffen mit genau definierten Eigenschaften macht es deshalb notwendig, die gegenseitige Beeinflussung dieser Parameter zu verstehen.

In der ersten Hälfte dieser kumulativen Dissertation, Kapitel 2, werden strukturelle Eigenschaften von ataktischem Polystyrol diskutiert. Interpretiert werden die Massendichte des Polymers, der so genannte Gyrationradius und die Polymer-Orientierung relativ zur Oberfläche des Nanoteilchens. Diese Eigenschaften werden als Funktion des Abstands zum Nanoteilchen analysiert, um die Reichweite von Oberflächeneffekten zu beschreiben. Die Variation der Pflropfungsdichte und der Krümmung des Silica-Teilchens hat es ermöglicht, das Wechselspiel beider Einflussgrößen zu untersuchen und ihren Einfluss auf strukturelle Eigenschaften zu erläutern. So bestimmt z.B. die Ausdehnung von Dichteunterschieden unter dem Einfluss der Nanoteilchen die Benetzbarkeit der Oberfläche durch das Polymer. Dieser Effekt ist wichtig, um den Bruch bei der Adhäsion oder die mechanische Belastung im Verbundwerkstoff zu reduzieren. Dichteänderungen haben ebenfalls einen direkten Einfluss auf dynamische Eigenschaften wie dem Glasübergang oder der Alterung eines Polymers. Das Verständnis und die Kontrolle dieser Änderungen sind deshalb von Bedeutung, da sich Polymereigenschaften wie elastische Konstanten oder die Leitfähigkeit in der Nähe des Glasübergangs dramatisch ändern. Diese Abhängigkeit betont noch einmal die Bedeutung der Polymereigenschaften in der Interphase. Die Ausdehnung dieser Region wird durch Aufpfropfen verändert, ebenfalls durch die Krümmung des Nanoteilchens. Beide Einflussgrößen werden in dieser Arbeit untersucht. Ebenfalls ein wichtiger Einflussparameter ist das Längenverhältnis von aufgepfropften und freien Polymerketten. Berechnete Gyrationradien lassen zum Beispiel Aussagen darüber zu, wie stark gestreckt die Polymer-Ketten der Probe sind. Dies bestimmt dann die Packung der Ketten, ihre Orientierung und schließlich die Polymerdichte. Die durch das Nanoteilchen induzierte Orientierung der Ketten sowie kleinerer Segmente ist für Prozesse relevant, in denen es auf die thermische oder elektrische Leitfähigkeit ankommt. Generell sind verschiedene strukturelle Eigenschaften miteinander verknüpft. Das Auffinden von Struktur-Wirkungs-Prinzipien liefert dann „Stellschrauben“ im Design von Polymer-Nano-Verbundwerkstoffen.

Komplementär zu Kapitel 2, werden in Kapitel 3 dieser Dissertation dynamische Polymereigenschaften vorgestellt. Diese Daten sind in der zweiten Hälfte der Arbeit zu finden. Analysiert werden die mittlere quadratische Auslenkung (MSD) des Polymer-Schwerpunktes sowie die Reorientierungsdynamik intramolekularer Fragmente. Diese Größen werden ebenfalls für verschiedene Pfropfungsdichten und Krümmungen des Nanoteilchens diskutiert. Berechnete MSD-Parameter sowie Reorientierungszeiten des End-zu-End-Vektors sind ein Maß für die Polymer-Beweglichkeit. Um die lokale Dynamik auf Basis der monomeren Bausteine zu verstehen, wurde die Reorientierung folgender Fragment-Vektoren untersucht (siehe Abbildung 1.2): Vektor über drei Monomere, C_{α} - C_{para} -Vektor sowie der C_{α} -H-Bindungsvektor. Der Vorteil solcher Simulationen liegt in der möglichen Korrelation mit NMR- oder DS-Messungen, die die Dynamik der C_{α} -H-Bindung sowie des C_{α} - C_{para} -Segmentvektors widerspiegeln. Zum besseren Verständnis wurden die Ergebnisse der „dynamischen“ Eigenschaften mit den in Kapitel 2 diskutierten strukturellen Eigenschaften in Verbindung gesetzt.

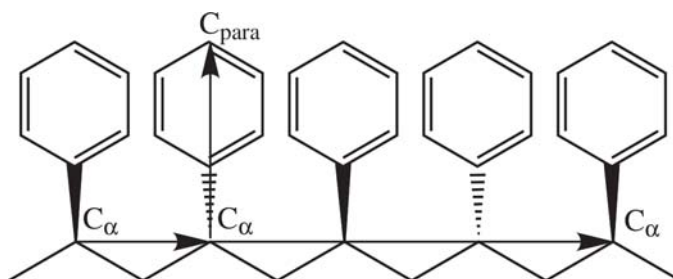


Abbildung 1.2. In dem schematischen Diagramm wird ein Ausschnitt von fünf Polystyrol-Monomeren gezeigt. Definiert werden dabei der C_{α} - C_{α} -Monomer-Vektor, der Drei-Monomer (C_{α} ... C_{α})-Vektor sowie der C_{α} - C_{para} -Segment-Vektor, die für die Analyse der Segment-Dynamik herangezogen wurden.

Aufgabe der vorliegenden Dissertation war die Verwendung eines Molekulardynamik-Programms, YASP, die Definition geeigneter Modellsysteme, die Durchführung der Simulationen sowie das Schreiben von Analyse-Programmen, um verschiedene Polymer-Eigenschaften zu bestimmen. Zusammenfassend habe ich meine Ergebnisse unter Berücksichtigung interner Konsistenz sowie anderer experimenteller und Simulationsergebnisse interpretiert. Die Arbeit wird mit Kapitel 4 abgeschlossen, in dem die erhaltenen Ergebnisse noch einmal zusammengefasst werden und ein Ausblick auf zukünftige Untersuchungen gegeben wird.

1.3. References / Literaturverzeichnis

- (1) Kraus, G. *Reinforcement of elastomers*; NY: Interscience Publishers: New York, 1965.
- (2) Kraus, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1977**, *60*, 215-248.
- (3) Koenig, J. L. *Accounts Chem. Res.* **1999**, *32*, 1-8.
- (4) Zhang, Y.; Ge, S.; Tang, B.; Koga, T.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Peiffer, D. G.; Li, Z.; Dias, A. J.; McElrath, K. O.; Lin, M. Y.; Satija, S. K.; Urquhart, S. G.; Ade, H.; Nguyen, D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7056-7065.
- (5) Mackay, M. E.; Dao, T. T.; Tuteja, A.; Ho, D. L.; Van Horn, B.; Kim, H.-C.; Hawker, C. J. *Nature Mater.* **2003**, *2*, 762-766.
- (6) Tsagaropoulos, G.; Eisenburg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 396-398.
- (7) Tsagaropoulos, G.; Eisenburg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6067-6077.
- (8) Whittington, A. P.; Nguyen, S. T.; Kim, J.-H. *Nanoscape* **2009**, *6*, 26-30.
- (9) Mahfuz, H.; Hasan, M.; Dhanak, V.; Beamson, G.; Stewart, J.; Rangari, V.; Wei, X.; Khabashesku, V.; Jeelani, S. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 445702.
- (10) Müller-Plathe, F. *Comput. Phys. Commun.* **1993**, *78*, 77-94.
- (11) He, Y.; Lutz, T. R.; Ediger, M. D.; Ayyagari, C.; Bedrov, D.; Smith, G. D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5032-5039.
- (12) Harmandaris, V. A.; Floudas, G.; Kremer, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 393-402.
- (13) Bansal, A.; Yang, H.; Benicewicz, B.; Kumar, S. K.; Schadler, L. S. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2006**, *44*, 2944-2950.
- (14) Harton, S. E.; Kumar, S. K.; Yang, H.; Koga, T.; Hicks, K.; Lee, H.; Mijovic, J.; Liu, M.; Vallery, R. S.; Gidley, D. W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3415-3421.
- (15) Kalb, J.; Dukes, D.; Kumar, S. K.; Hoy, R. S.; Grest, G. S. *Soft Matter* **2010**, *7*, 1418-1425.
- (16) Chevigny, C.; Dalmas, F.; Di Cola, E.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Boue, F.; Jestin, J. *Macromolecules* **2011**, *44*, 122-133.
- (17) Dukes, D.; Li, Y.; Lewis, S.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Kumar, S. K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1564-1570.
- (18) Oh, H.; Green, P. F. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 139-143.
- (19) Priestly, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. *Science* **2005**, *309*, 456-459.
- (20) Akcora, P.; Kumar, S. K.; Sakai, V. G.; Li, Y.; Benicewicz, B.; Schadler, L. S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8275-8281.
- (21) Brown, D.; Mélé, P.; Marceau, S.; Albérola, N. D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1395-1406.
- (22) Barbier, D.; Brown, D.; Grillet, A.-C.; Neyertz, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4695-4710.
- (23) Yelash, L.; Virnau, P.; Binder, K.; Paul, W. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 50801-50804.
- (24) Cordeiro, R. M.; Zschunke, F.; Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1583-1591.
- (25) Eslami, H.; Müller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5568-5581.