

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Physik

Fachgebiet: Polymer Physics

Betreuer: Prof. Dr. Christoph Schick

M.Eng Rui Zhang

(e-mail: rui.zhang@uni-rostock.de)

Polymer nucleation and crystallization investigated by in situ combination of atomic force microscopy (AFM) and fast scanning calorimetry (FSC)

A chip based fast scanning calorimeter (FSC) is used as a fast hot-stage in an atomic force microscope (AFM). This way, the morphology of materials with a resolution from micro to nano meters after fast thermal treatments becomes accessible. FSC can treat the sample isothermally or at heating and cooling rates up to 1 MK s^{-1} . The short response time of the FSC in the order of milliseconds enables rapid changes from scanning to isothermal modes and vice versa. Additionally, FSC provides crystallization/melting curves of the sample just imaged by AFM. A combined AFM-FSC device is described, where the AFM sample holder is replaced by the FSC chip-sensor. The sample can be repeatedly annealed at pre-defined temperatures and times and the AFM images can be taken from exactly the same spot of the sample. Homogeneous crystal nucleation in polyamide 66 (PA 66) was studied by the AFM-FSC described above. PA 66 was subjected to Tammann's two-stage crystal nuclei development method. With the number of crystals/nuclei detected by AFM imaging and by variation of the nucleation time, a value of the steady-state nucleation rate equal to $(2.3 \pm 0.2) \times 10^{18} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 310 K has been determined. Comparing the total enthalpy of melting crystals, obtained by FSC, with the number of crystals, observed by AFM, yields the specific enthalpy of melting/formation of one single crystal of $(5.2 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ J}$ at the specific growth conditions applied. Application of this approach, that is, correlating transition enthalpies with nuclei numbers, for analysis of crystal nucleation in a wide range of temperatures between 310 and 375 K yielded a maximum nucleation rate close to $10^{19} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 350 K. The present thesis offers a qualitatively new approach of analysing the kinetics of homogeneous nucleation of polymers. In addition, it allows employing the specific AFM-FSC setup as a valuable tool for direct observation of crystal-specific enthalpies of crystallization.

Ein Chip-basiertes Schnellscan-Kalorimeter (FSC) wird als schnelle Heißstufe in einem Atomkraftmikroskop (AFM) verwendet. Auf diese Weise wird die Morphologie von Materialien mit einer Auflösung von Mikro- bis Nanometern nach schnellen thermischen Behandlungen zugänglich. FSC kann die Probe isotherme oder mit Heiz- und Kühlraten bis zu 1 MK s^{-1} behandeln. Die kurze Reaktionszeit des FSC in der Größenordnung von Millisekunden ermöglicht schnelle Änderungen vom Scannen in isotherme Modi und umgekehrt. Darüber hinaus bietet FSC Kristallisations-/Schmelzkurven der Probe, die nur

von AFM abgebildet wurde. Ein kombiniertes AFM-FSC-Gerät wird beschrieben, bei dem der AFM-Probenhalter durch den FSC-Chipsensor ersetzt wird. Die Probe kann wiederholt bei vordefinierten Temperaturen und Zeiten gegläht werden und die AFM-Bilder können genau an der gleichen Stelle der Probe aufgenommen werden. Die homogene Kristallkernung in Polyamid 66 (PA 66) wurde vom oben beschriebenen AFM-FSC studiert. PA 66 wurde Tammanns zweistufiger Kristallkernentwicklungsmethode unterzogen. Mit der Anzahl der durch AFM-Bildgebung und durch Variation der Keimzeit nachgewiesenen Kristalle/Kerne wurde ein Wert der stationären Keimbildungsrate von $(2,3 \pm 0,2) \times 10^{18} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 310 K ermittelt. Vergleicht man die gesamte Enthalpie der Schmelzkristalle, die von FSC erhalten werden, mit der Anzahl der von AFM beobachteten Kristalle ergibt sich die spezifische Enthalpie des Schmelzens/der Bildung eines einzigen Kristalls von $(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} \text{ J}$ unter den angewandten spezifischen Wachstumsbedingungen. Die Anwendung dieses Ansatzes, d.h. die Korrelation von Übergangsenthalpien mit Kernzahlen, zur Analyse der Kristallkernbildung in einem weiten Temperaturbereich zwischen 310 und 375 K ergab eine maximale Keimrate nahe $10^{19} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 350 K. Die vorliegende These bietet einen qualitativ neuen Ansatz zur Analyse der Kinetik der homogenen Kernbildung von Polymeren. Darüber hinaus ermöglicht es den Einsatz des spezifischen AFM-FSC-Setups als wertvolles Werkzeug zur direkten Beobachtung kristallisierter Enthalpien der Kristallisation.