

Visualization of macromolecules and polymer architecture by atomic force microscopy

Doctoral Thesis

Author(s):

Snétivy, Daniel

Publication date:

1994

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000961980>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH Nr. 10494

**VISUALIZATION OF MACROMOLECULES
AND POLYMER ARCHITECTURE
BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

**DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

Vorgelegt von
DANIEL SNÉTIVY
dipl. Werkstoff - Ing. ETH
geboren am 27. April 1961
von Luzern LU

**Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. U. W. Suter, Referent
Prof. Dr. G. J. Vancso, Korreferent
Prof. Dr. N. Spencer, Korreferent**

Zürich 1994

SUMMARY

This thesis aims at structural studies of solid polymers by atomic force microscopy (AFM) to obtain a better insight concerning structure property relationships by providing novel information concerning macromolecular architectures in the real space.

In the first part, the potential of AFM was demonstrated, when it is used to study crystal structure, disorder and the conformation of macromolecules on the surface of bulk polymers. For this purpose, materials with very well characterized and known crystal structure like linear polyethylene (PE), isotactic polypropylene (i-PP), and polyoxymethylene (POM) were examined.

AFM images obtained on the surface of gel deformed PE showed individual macromolecules with two different packing distances which coincide with the packing distances of the (1 0 0) and (0 1 0) planes of the orthorhombic unit cell determined by WAXD.

In the case of mechanically oriented i-PP, individual methylene groups attached to the main chain were successfully imaged by AFM. WAXD data analysis and the computer visualization of different crystallographic planes made it possible to identify AFM images captured on the surface of i-PP as the (1 1 0) facet of the monoclinic α -modification of i-PP. On the AFM images left- and right-handed helices were distinguished, and structural disorder was observed.

AFM images with submolecular resolution were obtained on mechanically oriented POM and crystals of POM obtained by topotactic polymerization. AFM images of both samples showed essentially the same features of the crystal structure, the chain packing and the repeat unit of the chain. AFM proved to be very sensitive to the arrangements of the hydrogen atoms of the individual methylene groups along the helical backbone of the POM chain, indicating the possibility to distinguish between crystal surfaces composed either of left or right handed helices. The crystallographic data, obtained by distance analysis of the AFM data, is in perfect agreement with the crystal structure determined from WAXD.

In the second part, new ground was broken by using AFM as a complementary tool to the conventional WAXD technique for structure analysis of sample materials with polymorphic behavior, or on sample materials with small conformational variations which are notoriously difficult for WAXD to detect. As model systems for such polymers, Poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA) and Poly-(2-fluorophenylene-2-fluoroterephthalamide) (FPFT) were chosen.

AFM images taken on the surface of annealed and as-spun PPTA fibers revealed differences in the structure and heterogeneity of the fiber samples. For the annealed and as-spun PPTA fiber, the observation of the alternating orientation of successive phenylene rings with respect to the plane of the hydrogen-bonded sheet and the axial and lateral periodicities are fully consistent with the known Modification I or II. In addition, AFM images captured on the surface of as-spun fibers showed AFM images with phenylene rings oriented in the same direction and packing parameters which are inconsistent with either modification I or II. This new crystal structure, tentatively denoted as Modification III was predicted by computer simulation experiments but was not previously observed.

The crystal structure of Poly-(2-fluorophenylene-2-fluoroterephthal-amide) (FPFT) is very similar to PPTA. The comparison between WAXD data and results from computer simulation experiments suggested two possible crystal structures, with either the phenylene rings rotated in the same or the opposite direction with respect to the plane of the hydrogen-bonded sheet. AFM images captured on the surface of this polymer clearly showed that the phenylene rings are rotated in the same direction.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Struktur von Polymeren im festen Zustand mit der Atomkraftfeldmikroskopie (AFM), um neue Informationen über die makromolekulare Architektur im direkten Raum zu erhalten, welche zu einem besseren Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen beitragen.

Im ersten Teil wurde die Leistungsfähigkeit der Atomkraftfeldmikroskopie aufgezeigt, um die Kristallstruktur, die Ordnung und die Konformation der Makromoleküle an der Oberfläche von Polymeren, zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden Materialien mit bekannter und gut charakterisierter Kristallstruktur, wie Polyäthylen (PE), isotaktisches Polypropylen (i-PP) und Polyoxymethylen, untersucht.

AFM Bilder der Oberfläche von gel-deformiertem PE zeigten Makromoleküle mit zwei unterschiedlichen Packungsabständen. Diese sind identisch mit den Packungsabständen der (100) und (010) Ebenen der orthorhombischen Einheitszelle, welche durch Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXD) bestimmt wurde.

Einzelne Methylgruppen der Hauptkette von mechanisch orientierten i-PP Proben konnten mit AFM erfolgreich abgebildet werden. Anhand der WAXD-Daten und computergestützter Visualisierung von verschiedenen kristallographischen Ebenen, konnten die AFM-Bilder, welche von der Oberfläche von i-PP aufgezeichnet wurden, der (110) Ebene der monoklinen α -Modifikation zugeordnet werden. Links und rechtsdrehende Helices konnten unterschieden werden. Weiter konnte strukturelle Unordnung mit dem AFM beobachtet werden.

AFM Bilder mit submolekularer Auflösung wurden sowohl auf der Oberfläche von mechanisch orientierten POM Proben, wie auch auf der Oberfläche von topotaktisch polymerisierten POM Kristallen, erzielt. AFM Bilder beider Proben zeigten dieselben Details der Kristallstruktur: die Kettenpackung und die Wiederholeinheit der Kette. Das AFM erwies sich als eine sehr empfindliche Methode, um die Anordnung der Wasserstoffatome der einzelnen Methylengruppen entlang der helicalen Kette von POM zu untersuchen. Es wurden Hinweise darauf gefunden, dass die Händigkeit der Helices, welche eine Kristallebene bilden, mit dem AFM unterscheidbar ist. Die kristallographischen Daten, welche aus

den AFM Aufnahmen entnommen wurden, stimmen sehr gut mit der Kristallstruktur, welche mit WAXD bestimmt wurde, überein.

Im zweiten Teil wurde mit der AFM Neuland betreten, indem diese Methode, ergänzend zur konventionellen WAXD, für die Strukturbestimmung von polymeren Materialien mit polymorphem Verhalten oder mit kleinen strukturellen Unterschieden angewendet wurde, welche mit WAXD erfahrungsgemäss schwierig zu charakterisieren sind. Als Modellsubstanzen wurden Poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA) und Poly(2-fluorophenylene-2-fluoroterephthalamide) (FPFT) gewählt.

Bilder, die von der Oberfläche von unbehandelten und getemperten PPTA Proben aufgenommen wurden, zeigten Unterschiede in der Struktur und der Heterogenität der Faserproben. In beiden Proben waren die aufeinanderfolgenden aromatischen Ringe alternierend aus der Ebene der Wasserstoffbrückenbindungen gedreht und wiesen axiale und laterale Wiederholeinheiten auf, welche mit den bekannten Modifikationen I und II übereinstimmen. Zusätzlich zeigten die AFM Bilder der unbehandelten Proben Phenylringe, welche in die gleiche Richtung gedreht sind und Packungsabstände der Ketten, welche mit Modifikation I und II unvereinbar waren. Diese neue Kristallstruktur wurde in Computersimulationsexperimenten vorhergesagt, konnte aber noch nie zuvor beobachtet werden. Sie wurde provisorisch als Modifikation III bezeichnet.

Die Kristallstruktur von FPFT ist der Kristallstruktur von PPTA sehr ähnlich. Anhand von WAXD Daten und den Ergebnissen von Computersimulationsexperimenten, wurden zwei mögliche Kristallstrukturen vorgeschlagen, welche sich nur durch die Drehung der aufeinanderfolgenden Phenylringe, relativ zur Ebene der Wasserstoffbrückenbindungen, unterscheiden. AFM Bilder, welche von der Oberfläche dieser Proben aufgenommen wurden, zeigten eindeutig, dass die Phenylringe in die gleiche Richtung gedreht sind.