

# Einfluss intrakristalliner Dynamik auf Morphologie und Schmelzverhalten teilkristalliner Polymere

## Dissertation

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von Frau

**Martha Schulz**

geb. am 21. August 1991 in Erlabrunn

Gutachter

1. Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht
2. Prof. Dr. René Androsch
3. Prof. Dr. Jens-Uwe Sommer

Datum der öffentlichen Verteidigung: 12.07.2021

# Vorwort

*Die vorliegende Dissertation wurde in kumulativer Form verfasst.  
Die ausgewählten Publikationen  
wurden dem Ergebnisteil der Arbeit beigelegt.  
Sie werden als Publikationen [1], [2], [3] und Manuskript [4] aufgeführt.  
Im Zentrum der Arbeit steht eine publikationsübergreifende  
Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>III</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Polymerkristallisation und intrakristalline Dynamik</b>	<b>5</b>
2.1. Entstehung und Charakteristika der teilkristallinen Struktur . . . . .	6
2.2. Grundlegende thermodynamische Aspekte im Kristallisations- und Schmelzprozess . . . . .	9
2.3. Kristallisationskinetik . . . . .	12
2.4. Polymerdynamik im Kristall . . . . .	13
<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>15</b>
3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren . . . . .	16
3.1.1. Methodische Grundlagen . . . . .	16
3.1.2. Datenanalyse mittels erweitertem Fitprogramm . . . . .	21
3.1.3. Vergleich verschiedener Analyse-Methoden . . . . .	24
3.1.4. Experimentelles Setup . . . . .	26
3.2. Kalorimetrie, Polarisationsmikroskopie und Kernspinresonanzspektroskopie . . . . .	28
3.2.1. Kalorimetrie: DSC und FSC . . . . .	28
3.2.2. Polarisationsmikroskopie . . . . .	30
3.2.3. Kernspinresonanzspektroskopie . . . . .	31
<b>4. Probensysteme und ihre Eigenschaften</b>	<b>35</b>
4.1. Polycaprolacton . . . . .	37
4.2. Polyoxymethylen . . . . .	37
4.3. Polyethylenoxid . . . . .	38
4.4. Polybutylen . . . . .	39

<b>5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
5.1. Projektansatz . . . . .	41
5.2. Zentrale Ergebnisse & Diskussion . . . . .	43
5.3. Publikationen . . . . .	52
5.3.1. The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers . . . . .	53
5.3.2. The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers . . . . .	63
5.3.3. Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers . . . . .	73
5.3.4. Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering . . . . .	90
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
<b>Literatur</b>	<b>103</b>
<b>A. Supplementary Information der Publikationen</b>	<b>A-1</b>
A.1. SI - The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers . . . . .	A-2
A.2. SI - The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers . . . . .	A-4
A.3. SI - Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers . . . . .	A-5
A.4. SI - Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering . . . . .	A-15
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	
<b>Publikationsliste</b>	
<b>Lebenslauf</b>	
<b>Danksagung</b>	

# 1. Einleitung

Polymere mit regelmäßigem chemischen Aufbau können grundsätzlich kristallisieren. Polymerkristalle bestehen dabei aus gestreckten, parallel zueinander angeordneten Kettensegmenten. Die charakteristische Morphologie aus der Schmelze kristallisierter teilkristalliner Polymere ist eine nanoskopische Zwei-Phasenstruktur. Dünne lamellare Kristallite werden durch ungeordnete amorphe Bereiche getrennt. Die Lamellen weisen eine Dicke von einigen wenigen bis zu 100 nm auf. Ihre laterale Ausdehnung ist typischerweise wesentlich größer. Die amorphe Phase enthält Verschlaufungen der langkettigen Polymere (*entanglements*<sup>1</sup>), verbindende Polymerketten zwischen den benachbarten Lamellen (*tie chains*) und Kettenenden oder Kettendefekte, welche nicht in den geordneten Kristall eingebaut werden können.

Die Morphologie bestimmt zu einem großen Teil die makroskopischen mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Elastizität oder die optische Transparenz polymerer Werkstoffe: Der kristalline Anteil sorgt für die Steifigkeit des Materials, während die *entanglements* im amorphen Anteil für eine gewisse Elastizität sorgen. Nur teilkristalline Polymere mit sehr kleinen Kristalliten können optisch transparent sein. Durch Auswahl des Polymers, Zugabe von Additiven, durch ein spezielles chemisches Design, sowie durch Wahl der Kristallisationsbedingungen und Variation der thermischen Vorgeschichte können die teilkristalline Morphologie und die daraus resultierenden Eigenschaften modifiziert und vielfältig angepasst werden. Das grundlegende Verständnis des Kristallisationsprozesses ist aufgrund der breiten Anwendung teilkristalliner Polymere daher auch für die Kunststoffindustrie relevant.

Welche Faktoren die teilkristalline Morphologie kontrollieren, ist eine klassische Fragestellung in der Polymerphysik. Es existiert bereits eine Vielzahl verschiedener Kristallisationsmodelle, welche jedoch ohne finalen Konsens über das theoretische Modell verbleiben. [5, 6] Die einzelnen Kristallisationsmodelle fokussieren sich typischerweise stark auf die Erklärung der kristallinen Lamellen anhand deren Entstehungs- und Wachstumsprozess. Meist beginnen sie mit der grundlegenden Annahme, dass es sich bei der teilkristallinen Struktur um eine Nicht-Gleichgewichtsstruktur handelt. Dies wird ebenfalls durch experimentelle Ergebnisse gestützt. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die beobachtete Schmelztemperaturerniedrigung der Polymerkristallite in Abhängigkeit ihrer kristallinen Dicke. Die Relation wird in der Literatur mittels der sogenannten Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben. [7] Als Konsequenz ergibt sich für eine gegebene Kristallisationstemperatur  $T_c$  eine minimale Lamellendicke, welche für das gegebene  $T_c$  gerade thermodynamisch stabil ist. Da die experimentell beobachteten Lamellendi-

---

<sup>1</sup> Englische Fachbegriffe mit unüblicher Übersetzung in die deutsche Sprache sind in dem vorliegenden Text kursiv geschrieben.

## 1. Einleitung

cken  $d_c(T_c)$  typischerweise wohldefiniert sind, stellt sich zusätzlich zu dem Kriterium für eine minimale Lamellendicke ebenso die Frage nach einer oberen Beschränkung der maximalen Lamellendicke. In diesem Punkt beginnen die wesentlichen Unterschiede der einzelnen Kristallisationsmodelle.

Der klassische Vorschlag ist eine kinetisch selektierte kristalline Dicke. Dabei dominiert die lateral am schnellsten wachsende Lamellendicke das morphologische Bild. Bei HOFFMAN und LAURITZEN wird die entsprechende Wachstumsrate durch einen sekundären Nukleationsprozess bestimmt [8]. Im Modell von SADLER und GILMER limitiert das An- und Abpinnen von sogenannten *pinning defects* an der Wachstumsfront des Kristalls die resultierende Geschwindigkeit [9, 10]. STEPANOW wiederum führt die Wachstumsrate auf die Kettendynamik zurück [11]. Keine der zuvor aufgeführten Theorien nimmt eine weitere strukturelle Änderung des einmal geformten lamellaren Kristalls an. Würde ein stabiler Kristall geformt, wächst dieser auf lateraler Ebene ohne weitere strukturelle Änderungen. Dies steht im Kontrast zu einer Reihe experimenteller Beobachtungen von lamellarem Dickenwachstum *lamellar thickening* in verschiedenen Polymersystemen. [12–17] Als prominentes Beispiel gilt Polyethylen, dessen lamellarer Verdickungsprozess auf eine zusätzliche intrakristalline Dynamik zurückgeführt wird. Ähnliche experimentelle Beobachtungen existieren auch für Polyethylenoxid und Polyoxy-methylen [12, 16].

In den neueren *Multistage models* wird ein Kristallwachstum in mehreren zeitlichen Phasen angenommen. Die Berücksichtigung von Reorganisationsprozessen innerhalb der Polymerkristalle erlauben eine zeitliche Änderung der entstehenden Struktur, genauer der Lamellendicke. Je nach Modell werden hierfür verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Während KELLER u. a. mit einer dickenabhängigen Stabilität der verschiedenen Kristallphasen argumentiert, schlussfolgert STROBL die notwendige Existenz einer Mesophase [18–20]. In beiden Modellen wird die lamellare Dicke durch ein thermodynamisches Kriterium begründet. ROBÉLIN-SOUFFACHE und RAULT, HIKOSAKA und HU nehmen dagegen eine dickenabhängige intrakristalline Kettendynamik an. [6, 21, 22] Die lamellare Dicke wird in diesen Modellen wiederum durch kinetische Kriterien bestimmt.

Alle aufgelisteten Kristallisationstheorien erklären vorrangig die Temperaturabhängigkeit der Lamellendicke der teilkristallinen Morphologie innerhalb eines Polymersystems. Bei Betrachtung verschiedener Polymersysteme fallen die Unterschiede in der Lamellendicke jedoch deutlich größer aus. Während beispielsweise Polyethylen und Polyethylenoxid Lamellendicken bis zu 80 nm [1, 23] entwickeln, fallen die beobachteten Lamellendicken für Polyethyleneterephthalat oder Polycaprolacton mit 3 nm bis 8 nm [1, 24] drastisch kleiner aus.



Es stellt sich die Ausgangsfrage auf einer allgemeineren Ebene: Was bestimmt die lamellare Dicke  $d_c$  eines Polymersystems? Die gleichwertige Frage nach den Kontrollfaktoren der amorphen Dicke  $d_a$ , wird von den etablierten Kristallisationsmodellen ebenfalls typischerweise offen gelassen. Nur einzelne Arbeiten verknüpfen die Ausbildung der lamellaren Dicke bisher auch mit der amorphen Phase, speziell mit der *entanglement*-Konzentration [25–27]. Da die teilkristalline Morphologie gleichermaßen von kristalliner wie auch amorpher Phase bestimmt wird, müssen diese beiden Beiträge in einer umfassenden Kristallisationstheorie berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit wird die Frage der Lamellendicke aus einer neuen, phänomenologischen Perspektive untersucht. Den Startpunkt stellt hierbei eine alte Beobachtung von BOYD dar. [28, 29] Er verknüpft die Existenz der sogenannten  $\alpha_c$ -Relaxation (auch *intracrystalline chain dynamics* - ICD) mit der Kristallinität der einzelnen Polymere. Die *intracrystalline chain dynamics* ist eine Besonderheit im Polymerkristall. Der Ursprung liegt in Konformationsdefekten der Polymerketten, welche sich entlang der Kettenachsen durch den Kristall, in den Polymerkristall hinein oder hinaus bewegen können. Mittels Kernspinresonanzspektroskopie lässt sich, basierend auf einzelnen Defektsprüngen, ein translativer Transport der Kette durch den Polymerkristall nachweisen. Die zusätzliche Mobilität der Polymerketten im Kristall ermöglicht Reorganisationsprozesse und somit auch ein lamellares Dickenwachstum. Generell zeigen Polymere mit ICD (*crystal-mobile* oder  $\alpha_c$ -*mobile*) eine höhere Kristallinität, typischerweise über 50 %, als Polymere ohne ICD (*crystal-fixed*) [28, 29]. Es liegt nahe, dass die Morphologie und rückschließend der Kristallisationsprozess durch die ICD beeinflusst wird. Somit zeigt sich die Notwendigkeit der Klassifizierung zwischen *crystal-fixed* und *crystal-mobile* Polymere hinsichtlich einer theoretischen Beschreibung durch ein Kristallisationsmodell. Obwohl viele Arbeiten [12, 30, 31] den Einfluss der ICD auf die Morphologie und lamellare Dicke anhand einzelner Polymersysteme nachweisen, existieren noch keine allgemeingültigen Modelle.

Methodisch basiert die vorliegende Arbeit auf einer systematischen, vergleichenden Untersuchung der drei Modellsysteme Polycaprolacton (PCL), Polyoxymethylen (POM) und Polyethylenoxid (PEO) mit nicht existenter, moderater und schneller ICD. Ein *Multi-method approach* von Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Polarisationsmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC und *Fast Scanning Calorimetry*) erlaubt eine ausführliche Untersuchung der Auswirkung der ICD auf den Kristallisationsprozess und die resultierende Morphologie. Mittels Polarisationsmikroskopie wird die Kinetik des Kristallisationsprozesses, genauer die Kinetik des Lamellenwachstums in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur  $T_c$  analysiert. Mittels NMR lässt sich zudem die intrakristalline Kettendynamik detailliert temperaturabhängig charakterisieren.  $T_c$ -abhängige wie auch zeitaufgelöste Strukturanalysen mittels SAXS ermöglichen eine umfangreiche Strukturuntersuchung hinsichtlich der Auswirkungen von Kristallisationskinetik und intrakristalliner Kettendynamik. Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung steht besonders eine erweiterte Analysemethode im Fokus, welche zusätzlich zu den klassischen Strukturparametern  $d_c$  und  $d_a$  auch die zugehörige Dickenverteilung bestimmt [32]. Heizexperimente mittels Kalorimetrie, insbesondere der *Fast Scanning Calorimetry* (FSC), wie auch im Rahmen der

## 1. Einleitung

Röntgenkleinwinkelstreuung ermöglichen eine thermodynamische Analyse der Lamellenstabilität und entsprechend Rückschlüsse auf Stabilitätskriterien und -limitierungen im Kristallisationsprozess. Zusätzlich ermöglicht die FSC eine Ausweitung der Experimente zu sehr tiefen Kristallisationstemperaturen und mit Heizraten bis zu  $5000 \text{ K s}^{-1}$  die Auflösung von schnellen Reorganisationprozessen im Heizlauf.

Als Ergebnis der Arbeit konnte ein einheitliches qualitatives Bild zum generellen Verständnis der teilkristallinen Morphologie und des zugehörigen Kristallisationsprozesses für ein breites Spektrum an Polymersystemen herausgearbeitet werden: Die Morphologie teilkristalliner Polymere resultiert aus einem Zusammenspiel von lateralem Lamellenwachstum und einer Lamellenverdickung basierend auf Reorganisationsprozessen, welche durch intrakristalline Kettendynamik ermöglicht werden. Als Konsequenz ergibt sich eine charakteristische Morphologie für *crystal-fixed* und *crystal-mobile* Polymere. *Crystal-fixed* Polymere zeigen eine scharf definierte kristalline Dicke, während *crystal-mobile* Polymere eher eine scharf definierte amorphe Dicke aufweisen. Die Ausprägung der charakteristischen *crystal-mobile* Morphologie hängt dabei vom Zeitskalenverhältnis der ICD und des lamellaren Wachstum ab. Aus thermodynamischer Sicht können lediglich marginal stabile Lamellen bei Abwesenheit oder vernachlässigbar langsamer ICD ausgebildet werden. Mit steigendem Einfluss der ICD auf den Kristallisationsprozess wird eine Verdickung der Lamellen weit über das thermodynamische Stabilitätskriterium hinaus ermöglicht. Der breit angelegte Vergleich der Polymersysteme zeigt, dass der Anstieg in der kristallinen Dicke systematisch mit dem steigenden Einfluss der ICD erklärt werden kann.

## 2. Polymerkristallisation und intrakristalline Dynamik

Polymere sind Makromoleküle, welche aus einer Vielzahl von kovalent gebundenen molekularer Einzelbausteinen, den Monomeren, aufgebaut sind. In der vorliegenden Arbeit werden lineare Homopolymere betrachtet; die lineare unverzweigte Molekülkette besteht aus einer einzigen Sorte an Monomerbausteinen. Synthetisierte Polymere weisen typischerweise keine einheitliche Kettenlänge (Anzahl an Monomeren) auf. Die Polymerproben besitzen abhängig vom chemischen Herstellungsprozess charakteristische Molekulargewichtsverteilungen, welche meist über Angabe des Zahlenmittels<sup>1</sup>  $M_n$  und des Gewichtsmittels<sup>2</sup>  $M_w$  charakterisiert werden.

Während Bindungslängen und Bindungswinkel im spezifischen Molekül fest definiert sind, erlauben viele Polymere eine Rotation<sup>3</sup> um die Monomer-Monomer-Bindung. Aufgrund der großen Kettenlängen folgt aus einer möglichen Änderung des Rotationswinkels eine Vielzahl an einnehmbaren Kettenkonformationen. Auf genügend großer Längenskala verhält sich die Polymerkette flexibel. Zur Beschreibung von makroskopischen Eigenschaften die nur gering oder indirekt vom detaillierten chemischen Aufbau abhängen, wird die Polymerkette daher oftmals als frei bewegliche Kette abstrahiert.

Polymere können in Schmelze, gelöst, (teil-)kristallin oder auch in einem glasartigen Zustand vorliegen. Der Fokus der nachfolgenden Kapitel liegt auf dem teilkristallinen Zustand und dem Kristallisationsprozess aus der Schmelze. Die für die vorliegende Arbeit wesentlichen Aspekte werden kurz eingeführt. Für eine umfassendere Einführung wird auf entsprechende Lehr- und Fachbücher wie die Referenzen [7, 33, 34] verwiesen.

---

<sup>1</sup>  $\overline{M}_n = \int \rho(M)M \, dM$ ;  $\rho(M)$  ist die Anzahldichte in Abhängigkeit des Molekulargewichtes  $M$ .

<sup>2</sup>  $\overline{M}_w = \int \rho(M)M^2 \, dM / \int \rho(M)M \, dM$

<sup>3</sup> Bestimmte Rotationswinkel, die *trans*- und *gauche*-Zustände, werden aufgrund energetischer Minima bevorzugt.

## 2.1. Entstehung und Charakteristika der teilkristallinen Struktur

### Entstehung der teilkristallinen Struktur

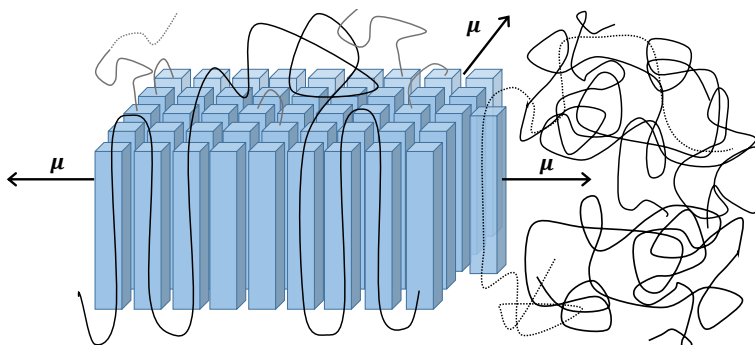
In der Schmelze liegen Polymere als ungeordnete, sich gegenseitig durchdringende Knäule vor. Die Verschlaufungen innerhalb einer Kette oder mit weiteren Ketten werden als *entanglements* bezeichnet. Bei einem chemisch regelmäßigen Aufbau der Polymere ohne sterisch hinderliche Seitengruppen können Polymere kristallisieren.

Im Kristallisationsprozess werden die Ketten periodisch auf einem Kristallgitter angeordnet. Hierfür ist ein Strecken, Entschlaufen und Ordnen der Polymerketten nötig. Die Ausbildung eines Einkristalls würde dem vollständigen Strecken und Aneinanderreihen der Polymerketten entsprechen. Aufgrund des verknäulten Zustandes in der Schmelze müssten für große Molekulargewichte hohe entropische Barrieren überwunden werden. Stattdessen bildet sich typischerweise eine teilkristalline Festkörperstruktur aus. Das Wachstum eines einzelnen Kristallits ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

Die kristalline Phase besteht aus gestreckten Kettensegmenten, auch *stems* genannt, welche sich parallel zueinander auf einem 2D-Kristallgitter anordnen. Viele Polymere nehmen innerhalb der *stems* eine helixartige Konformation ein. Der Kettenabstand im Kristall liegt in der Größenordnung von 5 Å. Die *stems* zeigen oft eine Verkippung zur Senkrechten der Kristalloberfläche, den sogenannten *chain tilt*<sup>4</sup> [35].

Die einzelnen Kristallite sind in ihrer Dicke durch die *stem*-Länge begrenzt ( $\sim$  nm), können jedoch lateral bedeutend größere Dimensionen einnehmen ( $\sim$   $\mu$ m). Es entstehen lamellare Strukturen. Bei ausreichender Kettenlänge weisen die Kristallite Rückfaltungen innerhalb des Kristalls oder Verbindungen zu anderen Kristalliten (*tie chains*) auf. Unregelmäßigkeiten im chemischen Aufbau und Kettenenden werden typischerweise außerhalb des Kristalls beziehungsweise an der Kristalloberfläche platziert.

In der amorphen Phase liegen die Ketten weiterhin ungeordnet in einem der Schmelze ähnlichen oder glasigen Zustand vor. Sie enthält nicht-kristallisierbare Kettenanteile wie Verschlaufungen, Kettendefekte und Endgruppen und die bereits erwähnten *tie chains*.



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung des lateralen Wachstums eines lamellaren Polymerkristalls mit der Wachstumsgeschwindigkeit  $\mu$  in die Polymerschmelze

<sup>4</sup> Der *chain tilt* wird zur Vereinfachung in schematischen Skizzen meist vernachlässigt.

## 2.1. Entstehung und Charakteristika der teilkristallinen Struktur

Die teilkristalline Struktur lässt sich von einer Vielzahl an Parametern<sup>5</sup> beeinflussen, wobei sich die vorliegende Arbeit auf eine Variation der Kristallisationstemperatur und den Vergleich verschiedener Polymersysteme konzentriert.

Während niedermolekulare Stoffe den Gesetzen der Gleichgewichtsthermodynamik folgen, besitzt die teilkristalline Struktur langkettiger Polymere aufgrund kinetischer und entropischer Restriktionen einen metastabilen Nicht-Gleichgewichts-Charakter. Sie wird im allgemeinen kinetisch dominiert, durch den sich am schnellsten entwickelnden Zustand unter den gegebenen Kristallisationsbedingungen. Der genaue Entstehungsmechanismus steht immer noch zur Diskussion; es existieren zahlreiche verschiedene Kristallisationsmodelle und Ansätze. Für einen Überblick und Vergleich der verschiedenen Modelle wird auf die Einleitungen der im Ergebnisteil präsentierten Publikation [1] (ab Seite 53) und Manuskript [4] (ab Seite 73) verwiesen. Weitgehend Einigkeit besteht bezüglich unterer thermodynamischer Stabilitätslimits hinsichtlich Keimbildung und Lamellendicke, welche im nachfolgenden Kapitel 2.2 vorgestellt werden.

Prinzipiell ist die Kristallisation aus der Schmelze in einem breiten Temperaturbereich zwischen Glasübergangstemperatur  $T_g$  und dem Gleichgewichtsschmelzpunkt<sup>6</sup>  $T_m^\infty$  möglich. Während die Lamellendicke  $d_c$  teils stark mit der Kristallisationstemperatur  $T_c$  ansteigt, zeigt die amorphe Dicke  $d_a$  üblicherweise nur eine schwache  $T_c$ -Abhängigkeit. Dünnere Lamellen weisen typischerweise eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit auf.

### Charakteristika teilkristalliner Polymere auf verschiedenen Längenskalen

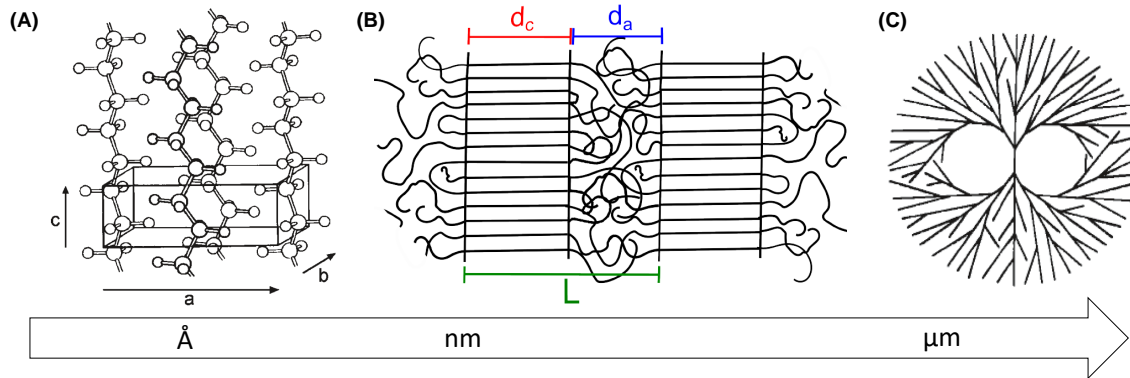
In Abhängigkeit der Längenskala bilden teilkristalline Polymere verschiedene charakteristische Strukturen aus. Im Polymerkristall können von den gestreckten Kettensegmenten verschiedene Kristallgitter eingenommen werden. Abbildung 2.2 (A) zeigt beispielhaft die orthorhombische Einheitszelle eines Polyethylen-Kristalls. Die Abstände innerhalb der Einheitszelle liegen auf einer Längenskala im Å-Bereich. Abhängig von den Kristallisationsbedingungen zeigen viele Polymere Polymorphismus oder auch Phasentransformationen zwischen verschiedenen Kristallmodifikationen [36, 37]. Die Phasentransformationen können oftmals durch eine thermische oder mechanische Behandlung gefördert werden. Einen methodischen Zugang zur Kristallstruktur liefert hierbei die Röntgenweitwinkelstreuung. Zudem kann für einige Polymersysteme auf dieser Ebene eine intrakristalline Kettendynamik mittels Kernspinresonanzspektroskopie beobachtet werden (siehe Seite 31).

Beim Übergang in den nm-Bereich ist die bereits beschriebene teilkristalline Struktur ab etwa 10 nm zu beobachten. Sie ist schematisch in Abbildung 2.2 (B) skizziert. Aufgrund des ausgeprägten lateralen Wachstums der Kristallite bildet sich eine schichtförmige Struktur aus Lamellen der Dicke  $d_c$  und dazwischenliegenden amorphen Bereichen der Dicke  $d_a$ . Eine teilkristalline Probe besteht dabei aus einer Vielzahl isotrop orientierter Lamellenstapel. Die Standard-Charakterisierungsmethode stellt in diesem

<sup>5</sup> Mögliche weitere Parameter: Molekulargewicht, Taktizität, Existenz von Seitenketten, Verzweigungsdichte der Polymerkette, thermische Vorbehandlung, mechanische Beanspruchung, Zusatz von weiteren Stoffen (Nukleierungsmittel) etc.

<sup>6</sup> Schmelzpunkt einer unendlich dicken Lamelle

## 2. Polymerkristallisation und intrakristalline Dynamik



**Abbildung 2.2.:** Charakteristische Strukturen teilkristalliner Polymere: (A) Kristallstruktur im Å-Bereich am Beispiel der orthorhombischen Einheitszelle von Polyethylen (Quelle: [7]) (B) Schematische 2D Darstellung der teilkristallinen Struktur im nm-Bereich (Quelle: [38]) (C) Schematische Darstellung einer 2D Sphärolith-Struktur im µm- bis cm-Bereich (Quelle: [7])

Größenbereich die Röntgenkleinwinkelstreuung dar (siehe Seite 16). Aus ihr lassen sich über das Probenvolumen gemittelte Werte der kristallinen Dicke  $d_c$ , der amorphen Dicke  $d_a$ , und der Langperiode  $L = d_c + d_a$  bestimmen. Aber auch abbildende Methoden wie Rasterkraft- oder Elektronenmikroskopie können zur Strukturbestimmung an der Probenoberfläche genutzt werden.

Im µm-Bereich können per Lichtmikroskopie, insbesondere Polarisationsmikroskopie (siehe Seite 30) sphärolithische Strukturen beobachtet werden. Ausgehend von einem statistischen Nukleationsereignis, der Entstehung eines stabilen Keims, wachsen die Lamellen radial in die Probe und verzweigen sich zunehmend. Abbildung 2.2 (C) zeigt schematisch die Lamellenverzweigung innerhalb eines Sphäroliths. Die entstehenden Sphärolithe können Größen von einigen  $\sim 100\ \mu\text{m}$  und in besonderen Fällen sogar einige cm erreichen. Das Sphärolithwachstum wird durch benachbarte Sphärolithe begrenzt.

Einen weiteren Grundparameter der Strukturcharakterisierung stellt die Kristallinität  $X_c$  der teilkristallinen Struktur dar. Kalorimetrische Methoden wie die dynamische Differenzkalorimetrie erlauben hierbei die Bestimmung des Massenanteils der kristallinen Bereiche in einer Probe.  $X_c$  wird aus der Schmelzenthalpie unter Bezug auf einen Referenzwert einer vollständig kristallinen Probe bestimmt. Die Röntgenkleinwinkelstreuung liefert über die Strukturparameter einen unabhängigen Zugang zur linearen Kristallinität  $X_c = d_c/L \cdot 100\ %$ .

Einige Polymere zeigen ausgeprägte Übergangsbereiche zwischen kristalliner und amorpher Phase. Diese werden typischerweise als *rigid amorphous fraction* (RAF) oder intermediärer Anteil bezeichnet. In diesem Fall ist die Annahme einer Drei-Phasen-Struktur von Vorteil. Eine Charakterisierung kann beispielsweise mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und dynamischer Differenzkalorimetrie vorgenommen werden. Die NMR ermöglicht die Unterscheidung und Bestimmung der relativen molaren Anteile von kristalliner, mobiler amorpher und rigider amorpher Phase.

## 2.2. Grundlegende thermodynamische Aspekte im Kristallisations- und Schmelzprozess

### Thermodynamischer Antrieb des Kristallisationsprozesses und Konzept der Gleichgewichtsschmelztemperatur

Der energetische Antrieb des Kristallisationsprozesses begründet sich in einer Reduzierung der Gibbs-Energie des Kristalls  $G_{\text{Kristall}}$  gegenüber der Schmelze  $G_{\text{Schmelze}}$ .

$$\Delta G = G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}} \quad (2.1)$$

$$= \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

$T$  ist die Temperatur,  $\Delta H = H_{\text{Kristall}} - H_{\text{Schmelze}}$  die Enthalpiedifferenz und  $\Delta S = S_{\text{Kristall}} - S_{\text{Schmelze}}$  die Entropiedifferenz des Prozesses. Die Definition des Gleichgewichtsschmelzpunktes  $T_m^\infty$  erfolgt durch  $\Delta G = 0$ ; dieser gibt die Schmelztemperatur eines unendlich dicken Kristalls an. Bei Unterschreitung von  $T_m^\infty$  ist das Einsetzen eines Kristallisationsprozesses zu erwarten. Beobachtet wird dieser jedoch erst bei Temperaturen deutlich unterhalb des Gleichgewichtsschmelzpunktes  $T_m^\infty$ .

Ursache für die beobachtete Unterkühlung sind entstehende Grenz- und Oberflächen und die im nachfolgenden Unterkapitel beschriebene Kristallisationskinetik. Mit Einbezug der Grenzflächenenergie  $\sum_i \sigma_i A_i$  erhält man Gleichung (2.3). [39]  $A_i$  sind die Grenzflächen und  $\sigma_i$  die spezifischen Grenzflächenenergien und  $\Delta g(T, T_m^\infty)$  die spezifische Änderung der Gibbs-Energie.

$$\Delta \tilde{G} = G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}} + \sum_i \sigma_i A_i \quad (2.3)$$

$$= \Delta g(T)V + \sum_i \sigma_i A_i \quad (2.4)$$

Der Grenzflächenterm und die Differenz der Gibbs-Energie sind gegenläufig. Während ein Anstieg des Volumen zu einer Reduzierung der Gibbs-Energie führt, resultiert aus dem Anstieg der Grenzfläche eine Erhöhung der Gibbs-Energie.

Aus Gleichung (2.4) lassen sich zwei thermodynamische Stabilitätslimits ableiten. Zum einen resultiert hinsichtlich der Keimbildung eine zu überwindende Energiebarriere  $\Delta G^* = \Delta \tilde{G}_{\text{max}}(r^*)$ ; für einen stabilen Keim muss zunächst durch Fluktuationen eine kritische Größe  $r^*$  überstiegen werden. Das Einsetzen des Kristallisationsprozesses ist somit statistischer Natur.<sup>7</sup> Die Keimbildung wird mit steigender Unterkühlung wahrscheinlicher.

Zum anderen erlaubt die Annahme einer lamellaren Kristallform die Herleitung einer unteren Stabilitätsgrenze der Lamellendicke für eine gegebene Kristallisationstemperatur.

<sup>7</sup> Die Wahrscheinlichkeit des Nukleationsprozesses ist nach einer Boltzmann-Statistik von der Energiebarriere  $\Delta G^*(T)$  und der Temperatur  $T$  abhängig:  $w \sim \exp\left\{-\frac{\Delta G^*(T)}{k_B T}\right\}$ .

### Stabilität und Schmelztemperatur der Lamellen

Für einen endlich ausgedehnten Kristall ist die Schmelztemperatur auf Basis der Gleichgewichtsthermodynamik durch  $\Delta\tilde{G} = 0$  definiert. Im Allgemeinen sind kleinere Kristallite aufgrund des verhältnismäßig großen Oberflächenanteils<sup>8</sup> weniger stabil.

Für Polymerkristalle wird eine Schmelzpunktniedrigung mit sinkender Lamellendicke  $d_c$  beobachtet [7]. Geht man im Fall dünner lamellarer Kristallite von einer großen lateralen Ausdehnung aus, können die Mantelflächen des Kristalls gegenüber den Deckflächen  $A_e$  vernachlässigt werden. Aus Gleichung (2.4) ergibt sich:

$$\Delta\tilde{G} = \Delta g(T)A_e d_c + 2A_e \sigma_e. \quad (2.5)$$

Das Volumen-Oberflächenverhältnis und somit die Stabilität des Kristalls ändert sich insbesondere mit der Kristallitdicke  $d_c$ .  $\sigma_e$  ist die Grenzflächenenergie der Deckflächen der Lamelle. Eine Beschreibung der Abhängigkeit  $T_m(d_c)$  lässt sich im Weiteren unter der Bedingung  $\Delta\tilde{G} = 0$  herleiten [40]. Man erhält die sogenannte Gibbs-Thomson-Gleichung; sie beschreibt eine lineare Beziehung von  $T_m$  zu der reziproken Lamellendicke  $1/d_c$ .

$$T_m(d_c) = T_m^\infty \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_v} \frac{1}{d_c} \right) \quad (2.6)$$

$\Delta H_v$  ist die Schmelzenthalpie pro Volumen.

Aus der Gibbs-Thomson-Gleichung folgt im Umkehrschluss ein unteres thermodynamisches Stabilitätslimit bezüglich der kristallinen Dicke  $d_c$ . Für ein gegebenes  $T_c$  muss die gebildete Lamellendicke  $d_c$  größer als ein Grenzwert  $d_c^*(T_c)$  sein, für welchen gilt  $T_c = T_m(d_c^*)$ . Lamellen, welche diese Bedingung gerade erfüllen, werden in der vorliegenden Arbeit als marginal stabil bezeichnet. Sie schmelzen unmittelbar bei Überschreiten der Kristallisationstemperatur. Ein Ausdruck für  $d_c^*$  lässt sich ebenfalls aus Gleichung (2.5) gewinnen. Gegenüber der Schmelze sind alle Kristallite mit  $\Delta\tilde{G} < 0$  stabil. Somit gilt  $d_c^* = -2\sigma_e/\Delta g$  und  $d_c > -2\sigma_e/\Delta g$ . Aus Gleichung (2.6) ergibt sich zudem für  $T_m = T_c$  die Abhängigkeit der kritischen Lamellendicke von der Unterkühlung  $\Delta T = T_m^\infty - T_c$ . Es gilt  $d_c^* = C \cdot T_m^\infty / \Delta T$  mit  $C = 2\sigma_e / \Delta H_v$ .

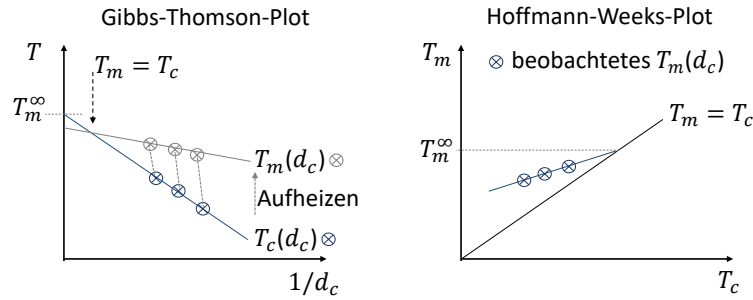
Die experimentell gefundenen Lamellendicken innerhalb einer isotherm kristallisierten Probe sind wohl definiert. Es liegt nahe, dass neben dem thermodynamischen Stabilitätskriterium für eine minimale kritische Lamellendicke auch ein begrenzendes Kriterium für eine obere Lamellendicke existiert. In diesem Punkt liefern die zahlreichen Kristallisationsmodelle verschiedene Ansätze.

Eine Visualisierung der Relationen zwischen  $T_m$ ,  $T_c$  und  $d_c$  erfolgt oftmals mit dem Gibbs-Thomson-Plot, gezeigt in Abbildung 2.3. Hierfür wird die Temperatur  $T$  gegen  $1/d_c$  dargestellt. Es werden die nach Abschluss des Kristallisationsprozess gemessenen Lamellendicken in Abhängigkeit ihrer Kristallisationstemperatur eingetragen (Kristallisationsgerade). Im anschließenden Heizprozess wird eine mögliche Änderung der Lamellendicken mit  $T$  bis zum Aufschmelzen verfolgt; es wird der Schmelzpunkt der zuletzt

<sup>8</sup> An der Oberfläche befindliche Moleküle weisen eine geringere Bindungsenergie auf.



## 2.2. Grundlegende thermodynam. Aspekte im Kristallisations- und Schmelzprozess



**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung des Gibbs-Thomson-Plot und des Hoffmann-Weeks-Plot

beobachteten Lamellendicke bestimmt. Die experimentell beobachtete Schmelzgerade  $T_m(d_c)$  liegt oft oberhalb der Kristallisationsgeraden  $T_c(d_c)$  und schneidet diese für eine Extrapolation auf große Lamellendicken ( $T_m = T_c$ ). Dies würde verdeutlichen, dass die ausgebildeten Lamellendicken ihr unteres Stabilitätslimit  $d_c^*$  übersteigen. Aus der Extrapolation von  $T_m(d_c)$  zu  $1/d_c = 0$  lässt sich zudem die Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_m^\infty$  für eine unendlich dicke Lamelle bestimmen.

Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung von  $T_m^\infty$  stellt der sogenannte Hoffmann-Weeks-Plot dar, welcher ebenfalls in Abbildung 2.3 gezeigt wird. [41] Hierfür wird die beobachtete Schmelztemperatur der Lamellen in Abhängigkeit ihrer Kristallisationstemperatur aufgetragen.  $T_m^\infty$  ergibt sich aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Werte mit der Geraden  $T_m = T_c$ . Der Hoffmann-Weeks-Plot setzt voraus, dass die Lamellendicke im Heizprozess konstant bleibt.

Beide Methoden stehen zur Diskussion [42, 43]; sie funktionieren nicht für alle Polymer-systeme zuverlässig. Ein bekanntes Problem stellt die Bestimmung des Schmelzpunktes  $T_m(d_c)$  dar, da der Schmelzprozess durch zusätzliche Prozesse wie Oberflächenschmelzen (*surface melting*) und heizratenabhängige Rekristallisationsprozesse (für  $T < T_m^\infty$ ) überlagert werden kann [7, 44]. Auch die Kristallitdickenverteilung innerhalb einer teilkristallinen Probe führt zu einem verbreiterten Schmelzbereich und somit zu einer ungenauen Bestimmung von  $T_m(d_c)$ .

## 2.3. Kristallisationskinetik

### Laterales Lamellenwachstum

Mit der Ausbildung eines stabilen Keims beginnt das sphärolithische Wachstum. Ein existierender Kristallit kann durch Anlagerung weiterer *stems* lateral wachsen. Dünne Lamellendicken weisen hierbei höhere Wachstumsgeschwindigkeiten auf als dickere, thermodynamisch stabilere Lamellen. Die geringere Wahrscheinlichkeit der Keimbildung zusammen mit der langsamen Wachstumsgeschwindigkeit bei höheren Kristallitdicken  $d_c(T_c)$  ermöglichen eine große Unterkühlung in Bezug auf die Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_m^\infty$ , ohne dass die Probe kristallisiert. Der zugängliche Kristallisationstemperaturbereich hängt dabei von der Kühlrate ab.

In Abhängigkeit der Temperatur kann die sphärolithische Wachstumsgeschwindigkeit  $\mu$  phänomenologisch beschrieben werden [7]:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left\{-\frac{T_A}{T - T_V}\right\} \cdot \exp\left\{\frac{B}{T - T_m^\infty}\right\}. \quad (2.7)$$

Der erste exponentielle Term berücksichtigt die Verringerung der segmentellen Beweglichkeit bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur  $T_g$  (Vogel-Fulcher-Gesetz). Die Vogel-Temperatur  $T_V$  ist eine extrapolierte Größe, welche in etwa 30-70 K unterhalb von  $T_g$  liegt.  $T_A$  ist eine Art Aktivierungstemperatur mit typischen Werten von 1000 K bis 2000 K. Der zweite gegenläufige Exponentialterm beschreibt die treibende Kraft für das Lamellenwachstum als Funktion der Unterkühlung von  $T_m^\infty$ .  $B$  ist eine polymerspezifische Konstante. Trifft ein wachsender Sphärolith auf benachbarte Sphärolithe sinkt  $\mu$  zunehmend ab. Auch nach Beendigung des sphärolithischen Wachstums wird das eingenommene Volumen weiterhin mit Lamellen ausgefüllt; die Kristallinität der Probe steigt weiterhin langsam an.

### Dickenwachstum der Lamellen

Die Kristallitdicke wird im Wesentlichen durch die Länge der eingebauten *stems* bestimmt. Der energetische Antrieb des Dickenwachstums besteht in der weiteren Reduzierung der Gibbs-Energie, durch Optimierung des Volumen-Oberflächen-Verhältnisses. Aufgrund der Verschlaufungen der angrenzenden amorphen Phase und Rückfaltungen der Ketten würde dies jedoch ein hohes Maß an kooperativen Bewegungen der Polymerketten erfordern (Vergleiche Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2 (B)). Dennoch wird bei einigen Polymeren ein starkes Dickenwachstum beobachtet; die Langperiode  $L$  oder die kristalline Dicke  $d_c$  wächst auch nach Abschluss der Primärkristallisation<sup>9</sup> proportional zu  $\log t$ . [12, 17] Bekannte Beispiele sind Polyethylen, Polyoxymethylen und Polyethylenoxid. Das Auftreten von Dickenwachstum wird mit der Existenz intrakristalliner Kettendynamik verknüpft, welche im nachfolgenden Kapitel erläutert wird. Für eine weitere Übersicht und Diskussion existierender Literaturbeispiele wird auf Manuskript [4] (ab Seite 73) verwiesen.

<sup>9</sup> Als Primärkristallisation wird das vollständige Ausfüllen des Probenvolumens mit Lamellen bezeichnet.

## 2.4. Polymerdynamik im Kristall

In einigen teilkristallinen Polymeren kann mittels Kernresonanzspektroskopie, Rheologie und teils auch mittels dielektrischer Messungen eine intrakristalline Kettendynamik, auch  $\alpha_c$ -Relaxation genannt, nachgewiesen werden [40, 45, 46]. Die durch die ICD (*intracrystalline chain dynamics*) ermöglichte Mobilität der Polymerketten im Kristall ist temperaturabhängig und tritt zwischen Glasübergang  $T_g$  und dem Schmelzpunkt  $T_m$  der Lamellen auf.

HU und SCHMIDT-ROHR unterscheiden in zwei Polymerklassen: die Klasse der *crystal-mobile*<sup>10</sup> Polymere mit ICD und die Klasse der *crystal-fixed* Polymere ohne ICD. Generell wird beobachtet, dass tendenziell Polymere mit chemisch einfacher Struktur intrakristalline Kettendynamik zeigen: Polymere mit kurzen Monomereinheiten, mit keinen oder nur kleinen Seitengruppen und mit geringen intermolekularen Anziehungskräften [40]. Bekannte Beispiele sind die bereits erwähnten Probensysteme Polyethylen (PE), Polyoxymethylen (POM), Polyethylenoxid (PEO) aber auch isotaktisches Polypropylen (*i*PP) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF). Dagegen gelten Polycaprolactone (PCL), Polyamid6 (PA6), Polyethylenterephthalat (PET), oder auch syndiotaktisches Polypropylen (sPP) als *crystal-fixed*. Eine umfassende Übersicht verschiedener Polymere und ihrer Zuordnung ist in Referenz [45] gegeben.

Bekannt ist neben der erwähnten Verbindung zum Auftreten von Dickenwachstum zudem ein Einfluss der ICD auf Kristallinität und mechanische Eigenschaften der Polymere. BOYD beobachtete, dass die Existenz von ICD typischerweise mit einer hohen Kristallinität innerhalb eines Polymersystems einhergeht. *Crystal-fixed* Polymere zeigen dagegen Kristallinitäten um etwa 50 %. [28, 29] Ebenfalls zeigen *crystal-mobile* Polymere eine viel höhere Zugfestigkeit (*ultradrawability*) gegenüber *crystal-fixed* Polymeren [45]. Die Arbeiten von HONG, KOGA und MIYOSHI verdeutlichen am Beispiel Polybutylen den Einfluss der ICD auf die teilkristalline Morphologie durch einen Vergleich von Kristallisation aus der Schmelze und Lösung. Im ersten Fall entsteht eine *crystal-mobile* Kristallform und im zweiten Fall eine *crystal-fixed* Kristallform von Polybutylen [30]. Der *crystal-mobile* Fall zeigt höhere und stark temperaturabhängige Lamellendicken und eine höhere Kristallinität. Ähnliche Ergebnisse können durch eine Änderung der Taktizitätsfehler erreicht werden [31]. Obwohl viele Arbeiten den Einfluss der ICD anhand einzelner Polymersysteme nachweisen, existieren noch keine allgemeingültigen Polymersystem-übergreifenden Modelle.

<sup>10</sup> Teils wird auch die Bezeichnung  $\alpha_c$ -mobile verwendet.

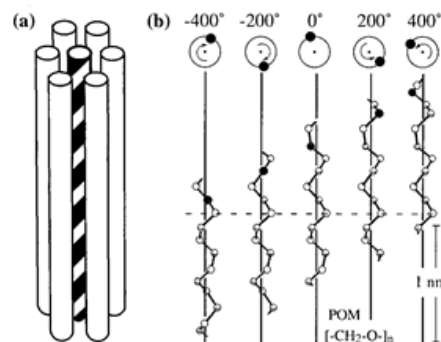
## 2. Polymerkristallisation und intrakristalline Dynamik

Die ICD wird typischerweise als polymerspezifischer Arrhenius-aktivierter Sprungprozess angenommen. Dabei basiert die Kettenmobilität für die verwendeten Polymersysteme auf helikalen Sprüngen von Konformationsdefekten im Polymerkristall [45–47]. Die ICD wird in der vorliegenden Arbeit mittels NMR entsprechend der nachfolgenden Arrhenius-Gleichung über die mittlere Wartezeit zwischen zwei Defektsprüngen, die Sprungkorrelationszeit  $\langle \tau_c \rangle$  charakterisiert.

$$\langle \tau_c \rangle = \tau_0 \cdot \exp \left\{ \frac{E_a}{RT} \right\} \quad (2.8)$$

$E_a$  ist die Aktivierungsenergie.  $E_a$  und  $\tau_0$  sind polymerspezifisch.

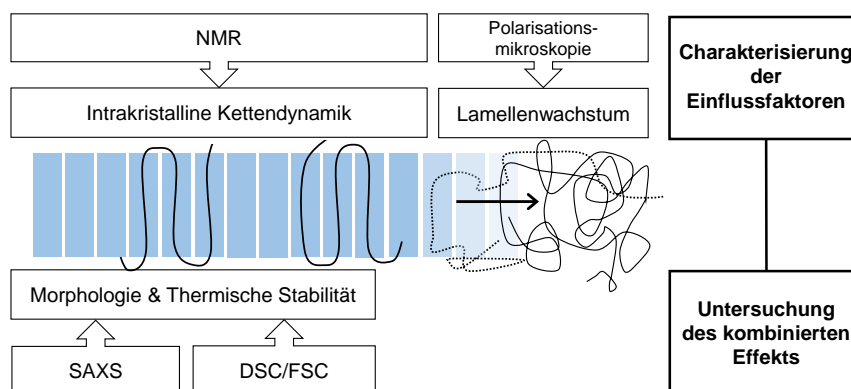
Aufgrund der festen Position der Kette im Polymerkristall ist eine Bewegung entlang der Kettenachse bedeutend einfacher als eine laterale Diffusion. Abbildung 2.4 zeigt den Sprungprozess am Beispiel einer  $9_5$ -Helix in Polyoxymethylen. Einzelne Defektsprünge ermöglichen eine geringe Translation entlang der Helixkontur. Viele Sprünge ermöglichen somit eine diffusive Bewegung der Polymerkette durch den Polymerkristall [28, 29]. MOWRY und RUTLEDGE zeigten anhand *atomistic simulations* für Polyethylen, dass eine Vielzahl an unterschiedlich lokalisierten Konformationsdefekten zur ICD beitragen. Generell wird davon ausgegangen, dass die Defekte an der Kristalloberfläche entstehen und in den Kristall hinein oder hinaus wandern können. Im Einklang dazu konnte für PEO eine geringe Abhängigkeit der Sprungkorrelationszeit  $\langle \tau_c \rangle$  von der Lamellendicke  $d_c$  beobachtet werden [47].



**Abbildung 2.4.:** Sprunggeometrie der intrakristallinen Kettendynamik für Polyoxymethylen [45]

Abbildung 2.4 zeigt den Sprungprozess am Beispiel Polyoxymethylen. Ein helikaler Sprung mit einer Rotation von  $200^\circ$  resultiert in einer translativen Bewegung von  $0,192 \text{ nm}$ . Nach dem Sprung befindet sich die Kette wieder in einem energetisch äquivalenten Energieminimum. Es können auch  $400^\circ$  oder  $600^\circ$ -Sprünge auftreten. Ihre Wahrscheinlichkeit ist jedoch bedeutend geringer [45, 46].

### 3. Experimentelle Methoden



**Abbildung 3.1.:** Schematischer Überblick der verwendeten experimentellen Methoden und der untersuchten Eigenschaften der teilkristallinen Polymersysteme:

NMR - *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, SAXS - *Small angle X-ray Scattering*, DSC - *Differential Scanning Calorimetry*, FSC - *Fast-Scanning Calorimetry*

Die Arbeit basiert auf einem *Multi-Method-Approach* von Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Polarisationsmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und *Fast-Scanning Calorimetry* (FSC). Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, erfolgt mittels NMR und Polarisationsmikroskopie eine detaillierte Charakterisierung des Zusammenspiels von intrakristalliner Kettendynamik (ICD) und lamellarem Wachstum im Kristallisationsprozess. Durch Wechsel des Probensystems und Änderungen der Kristallisationstemperatur können beide Prozesse vielfältig variiert werden. Parallel ermöglichen SAXS, DSC und FSC die Untersuchung des kombinierten Effekts beider Prozesse auf die entstehende teilkristalline Struktur und deren thermodynamische Eigenschaften. Die direkte Verknüpfung von Ursache und Auswirkung ermöglicht den Rückschluss auf ein umfassendes qualitatives Bild des Kristallisationsprozesses.

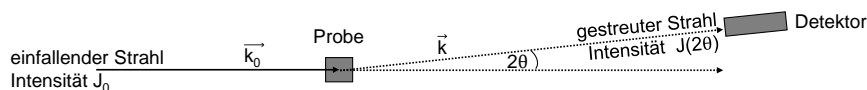
Für die Röntgenkleinwinkelstreuung wird eine relativ neue, erweiterte Datenanalyse verwendet, welche neben dem Standardsatz an Parametern (Langperiode  $L$ , amorphe und kristalline Dicke  $d_{a/c}$ ) zusätzlich die Bestimmung der Verteilungsbreiten  $\sigma_{a/c}$  von  $d_a$  und  $d_c$  ermöglicht. Ziel dieses Kapitels ist daher eine ausführliche Darstellung der Röntgenkleinwinkelstreuung für ein besseres Verständnis und Vergleich mit herkömmlichen Auswertemethoden. Die weiteren Methoden werden hier nur kurz umrissen. Es werden Zweck und Bedeutung für die vorliegende Arbeit dargestellt. Für methodische Details wird auf die im Ergebnisteil präsentierten Publikationen verwiesen.

## 3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. *Small Angle X-ray Scattering*) wird für Strukturaufklärung von Materialien im Größenbereich von 1...100 nm genutzt [49]. Sie beruht auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit den Elektronen der Materie; Elektronen werden zu Oszillationen angeregt und emittieren Sekundärwellen. Strukturunterschiede in einer Probe spiegeln sich in lokalen Elektronendichteveränderungen wieder. Treten diese periodisch auf, überlagern sie sich zu einem charakteristischen Streubild, aus welchem ein Rückschluss auf die Strukturinformationen möglich ist. Die erhaltenen Strukturinformationen geben die über das gesamte bestrahlte Probenvolumen gemittelten Strukturwerte wieder.

Über die hier gegebene Einführung hinausgehende Erläuterungen finden sich in Referenzen [7, 32, 49, 50].

### 3.1.1. Methodische Grundlagen



**Abbildung 3.2.:** Grundprinzip eines Röntgenstreuexperimentes:

$\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}$  sind die Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Röntgenstrahls.  $J_0$  und  $J$  sind Energieflussdichten.

#### Grundprinzip eines Röntgenstreuexperimentes und Definition der Absolutintensität

Abbildung 3.2 zeigt das Grundprinzip eines Röntgenstreuexperimentes. Der einfallende monochromatische Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor  $|\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  wird durch Wechselwirkung mit den Elektronen der Probe gestreut.  $\lambda_0$  ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Unter einem festen Proben-Detektor Abstand  $R$  wird die gestreute Intensität  $J$  in Abhängigkeit des Streuwinkels  $2\Theta$  gemessen. Der Streuvektor<sup>1</sup>  $\mathbf{s}$  ergibt sich aus der Differenz der Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Röntgenstrahls.

$$\mathbf{s} = \frac{1}{2\pi} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \quad (3.1)$$

Ist der Energieverlust im Streuprozess vernachlässigbar klein (elastische Streuung), gilt  $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k}_0|$  und der Streuvektor kann durch geometrische Betrachtungen vereinfacht werden:

$$|\mathbf{s}| = \frac{2}{\lambda} \sin \Theta \quad (3.2)$$

Die gestreute Intensität  $J(2\Theta)$  kann als  $J(|\mathbf{s}|)$  dargestellt werden.

<sup>1</sup> In der Literatur tritt der Streuvektor  $\mathbf{s}$  oder  $\mathbf{q}$  auf. Beide Größen sind über  $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{s}$  verbunden.

### 3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren

Als sogenannte Streuintensität wird der differentielle Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J}{J_0}$  bezeichnet. Dieser ist als der gestreute Anteil  $J$  (Photonen pro Zeit und Raumwinkel) an der Gesamtintensität der einfallenden Welle  $J_0$  (Photonen pro Zeit und Fläche) definiert und kann experimentell unter Abzug von Untergrundstreuung (*background*) und Berücksichtigung der Absorption der Probe nach dem Lambert-Beerschen Gesetz [50] bestimmt werden. Das genaue Vorgehen und eventuell erforderliche instrumentelle Korrekturen hängen von dem verwendeten experimentellen Aufbau ab.

Nach Gleichung (3.3) kann nun die Absolutintensität  $I(|\mathbf{s}|)$  berechnet werden. Diese wird auf die Einheit der quadrierten Streulänge des Elektrons<sup>2</sup>  $r_e^2$  und das Probenvolumen  $V$  normiert.

$$I(|\mathbf{s}|) = \frac{1}{V r_e^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} |\mathbf{s}| \quad (3.3)$$

Nachfolgend wird die theoretische Herleitung der Absolutintensität über die klassische Streutheorie skizziert. Diese bildet die Grundlage zur Berechnung der Strukturinformationen aus der experimentell ermittelten Streuintensität.

#### Röntgenkleinwinkelstreuung nach klassischer Streutheorie

In der Modellvorstellung werden die Elektronen der bestrahlten Probe als freie Teilchen betrachtet, da ihre Bindungsenergie im Vergleich zu den Photonen der Röntgenstrahlung gering ist. Als Konsequenz können die abgestrahlten Streuwellen als Kugelwellen mit gleicher Frequenz wie die einfallende Welle und mit fester Phasenbeziehung zu der einfallenden Welle betrachtet werden. Die Intensität der interferierten Welle lässt sich allgemein nach Gleichung (3.4) berechnen. [50]

$$J(\mathbf{s}) = A_0^2 r_e^2 V \int_V g(\mathbf{r}) \exp\{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} dV \quad (3.4)$$

$$g(\mathbf{r}) = \langle \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \rho(\tilde{\mathbf{r}} + \mathbf{r}) \rangle_{\tilde{\mathbf{r}}} \quad (3.5)$$

$A_0$  ist die Amplitude der einfallenden Welle.  $g(\mathbf{r})$  ist die dreidimensionale Korrelationsfunktion der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  der bestrahlten Probe in Abhängigkeit des Ortsvektors  $\mathbf{r}$ .

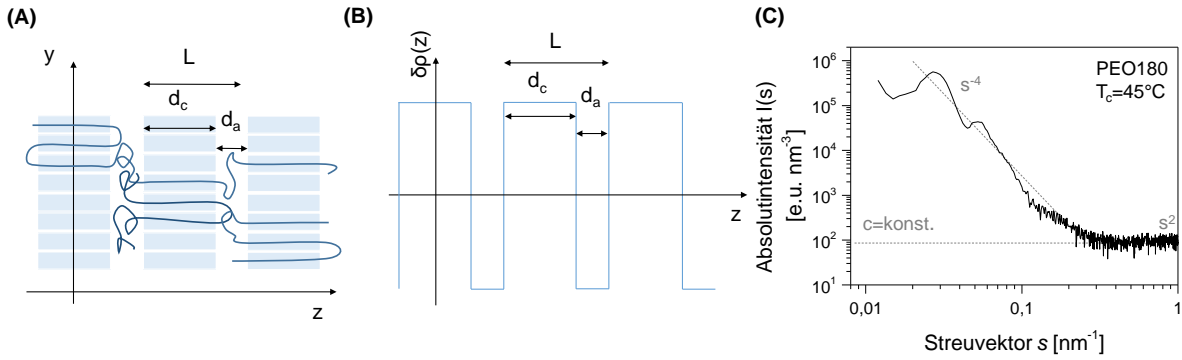
Experimentell sind nur Dichteunterschiede zugänglich. Die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  aus Gleichung (3.5) wird daher im nächsten Schritt durch  $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ , der Abweichung von der mittleren Elektronendichte, ersetzt<sup>3</sup> [7]. Entsprechend der durch Gleichung (3.3) gegebenen Definition der Absolutintensität kann über den differentiellen Wirkungsquerschnitt und mit  $J_0 = A_0^2$  die Absolutintensität  $I(\mathbf{s})$  aus Gleichung (3.4) berechnet werden.

$$I(\mathbf{s}) = \int_V g(\mathbf{r}) \exp\{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} dV \quad \text{mit} \quad g(\mathbf{r}) = \langle \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \rho(\tilde{\mathbf{r}} + \mathbf{r}) \rangle - \langle \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \rangle^2 \quad (3.6)$$

<sup>2</sup> Für Röntgenkleinwinkelstreuung ( $2\Theta < 8^\circ$ ) gilt für die Streulänge  $b_e = r_e \sqrt{1 + \cos^2(2\Theta)} / \sqrt{2} \approx r_e$ . Der Polarisationsfaktor ist etwa 1 und somit ist die Streulänge der klassische Elektronenradius  $r_e$ .

<sup>3</sup> Die Korrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$  ändert sich damit nur um eine zusätzliche Konstante  $\langle \rho(\tilde{\mathbf{r}}) \rangle^2$ . Im reziproken Raum entspricht diese einer  $\delta$ -Distribution bei  $\mathbf{s} = 0$  und spielt somit als nicht messbarer Beitrag (Überlagerung mit Primärstrahl) keine weitere Rolle.

### 3. Experimentelle Methoden



**Abbildung 3.3.:** Ableitung der Strukturinformationen einer lamellaren Struktur anhand der Elektronendichteunterschiede: (A) Idealer 1D-Lamellenstapel (B) 1D-Elektronendichteprofil entsprechend (A) (C) 1D-Streuintensität im SAXS-Bereich am Beispiel von Polyethylenoxid (PEO) resultierend aus den Elektronendichteunterschieden einer teilkristallinen Struktur mit den Streubeiträgen  $c$ ,  $I \sim s^2$  und  $I \sim s^{-4}$ .

#### Streuintensität unter Annahme des idealen 1D Stapel-Modells

Die teilkristalline Struktur wird durch eindimensionale Lamellenstapel beschrieben, in welchem amorphe und kristalline Bereiche abwechselnd auftreten [7]. Die Struktur innerhalb eines idealen Lamellenstapels ist schematisch in Abbildung 3.3 (A) dargestellt; kristalline und amorphe Bereiche besitzen jeweils eine fest definierte Dicke  $d_c$  und  $d_a$ . Aufgrund der großen lateralen Ausdehnung ( $x$ - $y$ -Ebene) wird die Strukturänderung nur entlang der  $z$ -Achse betrachtet. Die kristallinen Bereiche weisen aufgrund der höheren Packungsdichte der Polymerketten eine höhere Elektronendichte als die amorphen Bereiche auf. Für die Streuintensität wird nur die Elektronendichteveriation entlang der  $z$ -Achse betrachtet, welche die Strukturinformationen widerspiegelt (siehe Abbildung 3.3 (B)).

Die 1D-Betrachtung ermöglicht den Übergang von der dreidimensionalen Korrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$  mit  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  zu einer eindimensionalen Korrelationsfunktion  $K(z)$ .<sup>4</sup> Die Absolutintensität  $I(\mathbf{s})$  hängt allein vom Betrag  $|\mathbf{s}| = s_z$  ab.

Bisher erfolgte die Betrachtung anhand eines einzelnen Lamellenstapels. Eine teilkristalline Polymerprobe besteht aus vielen Lamellenstapeln, welche isotrop in beliebiger Orientierung vorliegen. Um den Streubeitrag aller möglichen Orientierungen im Raum zu berücksichtigen, erfolgt eine Mittelung nach STROBL [7]; die Absolutintensität an den Punkten  $\pm s_z$  wird jeweils über eine Kugeloberfläche mit Radius  $R = s_z$  gemittelt. Es ergibt sich ein zusätzlicher Vorfaktor von  $\frac{2}{4\pi s_z^2}$ .

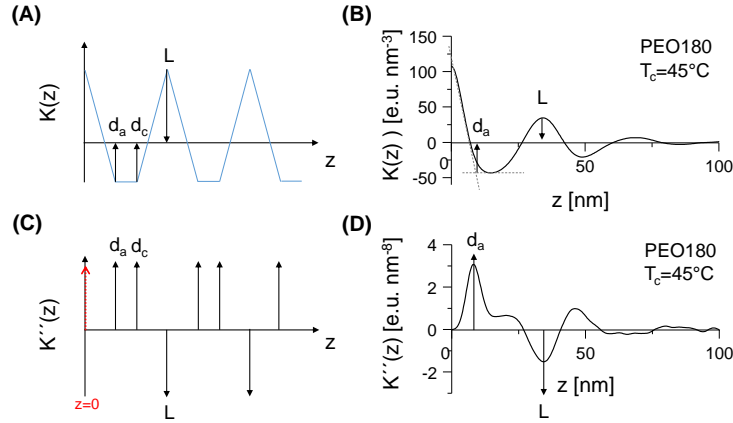
Aus Gleichung (3.6) erhält man Gleichung (3.7). Zur Vereinfachung der Schreibweise wird im nachfolgenden Text  $s_z$  als  $s$  fortgeführt.

$$I(s) = \frac{1}{2\pi s^2} \int_{-\infty}^{\infty} K(z) \exp\{-2\pi i s z\} dz \quad \text{mit} \quad K(z) = \langle \rho(\tilde{z}) \rho(\tilde{z} + z) \rangle_{\tilde{z}} - \langle \rho(z) \rangle^2 \quad (3.7)$$

<sup>4</sup>  $g \neq g(x, y)$  ermöglicht eine partielle Integration von Gleichung (3.6) über  $x$  und  $y$ . Es ergeben sich zwei  $\delta$ -Distributionen als Vorfaktoren an den nicht messbaren Stellen  $s_x = 0$  und  $s_y = 0$ .



### 3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren



**Abbildung 3.4.:** Ableitung der Strukturinformationen einer lamellaren Struktur anhand Korrelations- und Grenzflächenverteilungsfunktion: (A) 1D-Korrelationsfunktion  $K(z)$  nach Abbildung 3.3 (B); (B) Realdaten zu (A) berechnet aus Abbildung 3.3 (C) unter Abzug der Streubeiträge  $c$  und  $I \sim s^2$ . Die gestrichelten Linien zeigen die Bestimmung der Strukturdaten. (C) Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  beziehungsweise zweite Ableitung von  $K(z)$  aus (A); Die Pfeile entsprechen  $\delta$ -Distributionen. (D) Realdaten zu (C) berechnet aus Abbildung 3.3 (C) unter Abzug der Streubeiträge  $c$ ,  $I \sim s^2$  und  $I \sim s^{-4}$ .

#### Bestimmung der Strukturdaten - Berechnung von $K(z)$ und $K''(z)$

Die Absolutintensität  $I(s)$  kann aus den experimentellen Daten mittels Gleichung (3.3) bestimmt werden. Ein theoretischer Zugang zur Absolutintensität für eine lamellare Struktur und gleichzeitig zu den Strukturinformationen ist durch Gleichung (3.7) gegeben. Die Strukturdaten der kristallinen Dicke  $d_c$ , der amorphen Dicke  $d_a$  und der Langperiode  $L$  werden durch Berechnung und Analyse der Korrelationsfunktion  $K(z)$  oder der Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  aus den Messdaten bestimmt [51]. Beide Ansätze sind prinzipiell äquivalent; die Grenzflächenverteilungsfunktion ermöglicht jedoch eine besonders einfache und intuitive Dateninterpretation.

Über eine Kosinustransformation wird die Korrelationsfunktion  $K(z)$  aus Gleichung (3.7) bestimmt. Die Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  ist die zweite Ableitung von  $K(z)$ .

$$K(z) = 4\pi \int_0^{\infty} I(s) s^2 \cos(2\pi s z) ds \quad (3.8)$$

$$K''(z) = -16\pi^3 \int_0^{\infty} I(s) s^4 \cos(2\pi s z) ds \quad (3.9)$$

Abbildung 3.4 (A) und (C) zeigt beide Funktionen basierend auf der Elektronendichteverteilung nach einem idealen Stapel-Modell. Abbildung 3.4 (B) und (D) zeigt im Vergleich die jeweilige Berechnung aus Realdaten der Absolutintensität  $I(s)$  (aus Abbildung 3.3 (C)).

Die ideale Korrelationsfunktion zeigt eine Dreiecksfunktion mit abgeschnittenen Minima.  $d_a$  und  $d_c$  lassen sich direkt aus den Plateaugrenzen des ersten Minimums ablesen.

### 3. Experimentelle Methoden

Die Langperiode  $L$  ergibt sich aus der Position des nachfolgenden Maximums. Die Zuordnung von  $d_a$  und  $d_c$  erfolgt anhand zusätzlicher Informationen, beispielsweise anhand bekannter Kristallinitätswerte. Für  $K(z)$  eines realen Probensystems ist aufgrund der Abweichungen vom idealem Stapel-Modell, insbesondere dem Auftreten von Verteilungsbreiten von  $d_{a/c}$ , eine starke Abrundung der Knickpunkte zu beobachten [7]. Als zweite Ableitung von  $K(z)$  besteht die Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  idealerweise aus einzelnen  $\delta$ -Distributionen an den Knickpunkten von  $K(z)$ , was ein unmittelbares Ablesen der Strukturparameter ermöglicht. Mathematisch existiert ebenfalls eine  $\delta$ -Distribution bei  $z = 0$  nm, welche in Abbildung 3.4 (C) rot skizziert wurde. Diese entspricht im reziproken Raum der sogenannten Porod-Konstante  $P = \lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4$  [7, 52]. Berechnet man  $K''(z)$  aus den Daten eines realen Probensystems liegen die  $\delta$ -Distributionen aufgrund der Abweichungen vom idealen Stapel-Modell verschmiert vor. Es entstehen einzelne Peaks, welche sich teils stark überlappen. Um eine Überlagerung mit den Maxima und Minimum von  $d_a, d_c$  und  $L$  zu vermeiden, wird die Porod-Konstante als zusätzlicher Streubeitrag ( $Ps^{-4}$ ) bestimmt und zuvor abgezogen. Zur Berechnung der Grenzflächenverteilungsfunktion aus den Daten eines realen Probensystems wird deshalb die leicht modifizierte Gleichung (3.10) verwendet:

$$K''(z) = 16\pi^3 \int_0^{\infty} \left( \lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4 \right) \cos(2\pi sz) ds. \quad (3.10)$$

#### Zusätzliche Streubeiträge für reale Probensysteme

Die im Experiment gemessene Intensität enthält eine Reihe an weiteren Effekten, welche für die Datenanalyse berücksichtigt werden müssen. Thermische Dichtefluktuationen in der amorphen Phase führen zu einem von  $s$  unabhängigen Streubeitrag in  $I(s)$ . Für hohe Streuvektoren  $s$  kann auch im Röntgenkleinwinkelbereich oftmals der Beginn des amorphen Halo<sup>5</sup> beobachtet werden. Das bereits erwähnte Porod-Verhalten führt in einem eindimensionalen Zwei-Phasensystem mit scharfen inneren Grenzflächen zu einer Oszillation der Streuintensität  $I(s)$  um  $s^{-4}$  und geht in eine direkte Proportionalität  $I(s) \propto Ps^{-4}$  für große  $s$ , dem sogenannten Porod-Verhalten, über [52].

In Abbildung 3.4 (C) wurden die Effekte beispielhaft an den Messdaten  $I(s)$  einer teilkristallinen PEO-Probe skizziert. Für die Bestimmung der Strukturdaten über die Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  nach Gleichung (3.10) müssen alle zusätzlichen Streubeiträge analog zu dem Porod-Verhalten abgezogen werden.

Die Porod-Konstante  $P$  hat nur bei der Verwendung von Absolutintensitäten eine physikalische Bedeutung. Sie entspricht  $P = \frac{O_s \Delta \rho^2}{8\pi^3}$ .  $O_s$  ist die inneren Grenzfläche zwischen amorpher und kristalliner Phase pro Volumeneinheit. Unter der Annahme, dass sich der Dichteunterschied  $\Delta \rho$  nicht signifikant ändert, kann  $P$  während einer Messung grob als Maß für die Anzahl der Lamellen innerhalb der bestrahlten Probe genutzt werden.

<sup>5</sup> Das amorphe Halo ist der Streubeitrag der amorphen Phase im Bereich der Röntgenweitwinkelstreuung. Aufgrund der fehlenden Fernordnung ergibt sich ein breites Maximum im Streuuntergrund.

Im Idealfall können die Strukturparameter nun aus den berechneten Funktionen  $K(z)$  oder  $K''(z)$  bestimmt werden. Für Daten aus realen Probensystemen ergeben sich jedoch Abrundungen der Knickpunkte für  $K(z)$  beziehungsweise Überlappungen der Peaks für  $K''(z)$ , was das Auslesen der Strukturdaten erschwert. Insbesondere bei Kristallinitäten  $X_c$  von etwa 50 % können  $d_c$  und  $d_a$  mit den klassischen Methoden oft nicht zuverlässig bestimmt werden. Um diesen Problemen zu begegnen, wurde innerhalb dieser Arbeit eine neue Datenanalyse mit einem erweiterten realistischeren Fitprogramm genutzt. Dieses ermöglicht zusätzlich die Bestimmung der Verteilungsbreiten von  $d_c$  und  $d_a$ .

### 3.1.2. Datenanalyse mittels erweitertem Fitprogramm

Zur Berechnung der Grenzflächenverteilungsfunktion aus den Messdaten, wurde die nachfolgende Prozedur entwickelt. [32, 53, 54] Das Vorgehen bei der Datenanalyse ist in Abbildung 3.5 verdeutlicht. Startpunkt stellt die aus den Messdaten berechnete Absolutintensität  $I(s)$  oder die berechnete relative Streuintensität dar.

#### Porod-Fit

In einem ersten Schritt wird der Porod-Parameter  $P$  aus der Intensitätskurve  $I(s)$  bestimmt. Als Fitfunktion wird Gleichung (3.11) verwendet:

$$I_P(s) = Ps^{-4} + c_1s^2 + c_2. \quad (3.11)$$

Neben dem Porod-Verhalten ( $I \sim Ps^{-4}$ ) werden die Intensitätsbeiträge des amorphen Halo ( $I \sim c_1s^2$ ) und der thermischen Fluktuationen der amorphen Phase ( $I \sim c_2$ ) berücksichtigt. Für große  $s$  werden zunächst die Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  anhand  $I(s)$  bestimmt. Der Fitbereich wird manuell ausgewählt und ist beispielhaft in Abbildung 3.6 (A) markiert. Durch den Abzug des Porod-Verhaltens von  $I(s)$  ergibt sich  $K''(z = 0) = 0$  als zusätzliche Beschränkung der Fitfunktion.<sup>6</sup> Hierfür werden auch die Streubeiträge  $c_1s^2$  und  $c_2$  von  $I(s)$  abgezogen, was in Gleichungen oder Achsenbeschriftungen meist vernachlässigt wird. Mit  $Ps^{-4} - I(s)$  beziehungsweise  $P - I(s)s^4$  wird eine verkürzte, jedoch übersichtlichere Schreibweise genutzt. Basierend auf Gleichung (3.10) kann der Porod-Parameter nun unter der nachfolgenden Nebenbedingung bestimmt werden.

$$K''(z = 0) = 0 = 16\pi^3 \int_0^{s_{\max}} [I_P(s)s^4 - I(s)s^4] \cdot \exp\{-4\pi^2\sigma^2s^2\} ds \quad (3.12)$$

Die Integration im endlichen Intervall  $[0, s_{\max}]$  erfordert außerdem eine Interpolation auf den vom Primärstrahl überlagerten und daher nicht messbaren Wert  $P - Is^4 = P$  für  $s = 0$ . Weiterhin werden, zur Unterdrückung des Rauschens für hohe  $s$ , die Daten im Integranden von  $K''(z)$  mit einer Fensterfunktion  $G = \exp\{-4\pi^2\sigma^2s^2\}$  multipliziert.<sup>7</sup> Um Strukturinformationen nicht zu verfälschen, wird  $\sigma$  kleinstmöglich gewählt. Ein Beispiel des Porodfits ist in Abbildung 3.6 (A) gezeigt.

<sup>6</sup> Vergleiche mit Abbildung 3.4 (C); mit Abzug der  $\delta$ -Distribution bei  $z = 0$  gilt  $K''(z = 0) = 0$ .

<sup>7</sup> Dies entspricht einer Faltung des Integranden von  $K''(z)$  mit einer Gaußfunktion  $\tilde{G}$  im Ortsraum.

### 3. Experimentelle Methoden

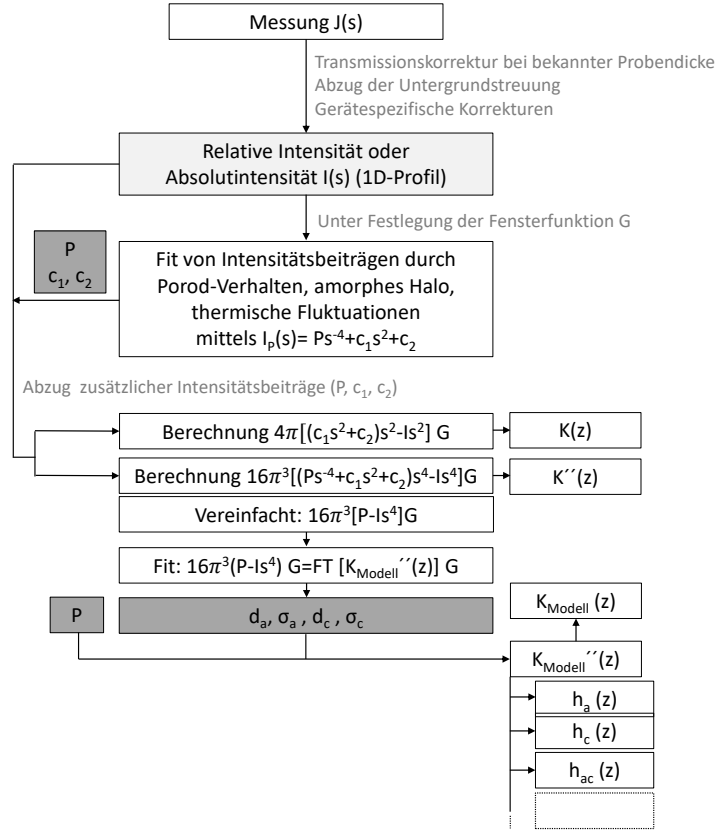


Abbildung 3.5.: Flussdiagramm der Datenanalyse

#### Modell des Fits: $K''(z)$ als Summe von Gaußfunktionen

Die aus den Messdaten berechnete Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  besteht aus sich überlappenden Peaks anstelle einzelner  $\delta$ -Distributionen. An diesem Punkt setzt das Modell des Fits an. Die aus dem Idealfall resultierende unendliche Reihe an  $\delta$ -Distributionen wird durch eine Reihe von Gaußfunktionen modelliert. Die Verwendung von Gaußschen Verteilungsfunktionen  $h_x$  ermöglicht die Berücksichtigung der Dickenverteilung von amorphen und kristallinen Bereichen.

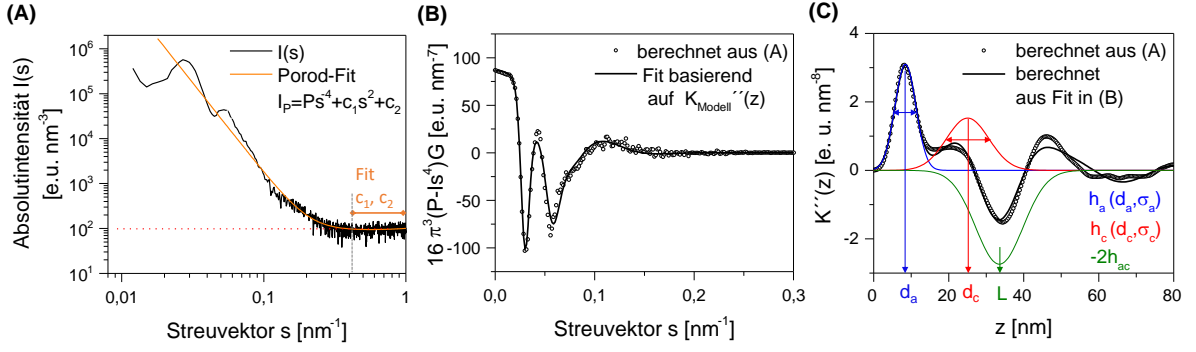
$$K''_{\text{Modell}}(z) = \frac{O_s \Delta \rho^2}{2} (h_a(z) + h_c(z) - 2h_{ac}(z) + h_{aca}(z) + \dots) \quad (3.13)$$

$$h_{a/c}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{a/c}} \exp\left\{-\frac{(z - d_{a/c})^2}{2\sigma_{a/c}^2}\right\} \quad (3.14)$$

$h_{a/c}(z)$  stellt die Verteilungsfunktion der amorphen und kristallinen Dicke,  $d_a$  und  $d_c$ , dar.  $h_{ac}(z)$  beschreibt die Verteilungsfunktion der Langperiode  $L = d_a + d_c$  und wird als Faltung von  $h_a$  und  $h_c$  modelliert. Analog zu  $h_{ac}(z)$  sind auch höhere Ordnungen  $h_{aca\dots}(z)$  der Verteilungsfunktionen stets Faltungen aus  $h_a(z)$  und  $h_c(z)$ .

Das Set an unabhängigen Strukturparametern erweitert sich um die Verteilungsbreiten  $\sigma_a$  und  $\sigma_c$ .

### 3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren



**Abbildung 3.6.:** Beispiel-Analyse anhand von SAXS-Daten einer isotherm kristallisierten Probe PEO180 ( $T_c = 45^\circ\text{C}$ ) (A) Gemessene Absolutintensität mit zugehörigem Porodfit (B) Aus (A) berechnete Funktion  $16\pi^3 [(P + c_1s^{-2} + c_2s^4) - Is^{-4}] G$  entsprechend Gleichung (3.16) mit zugehörigem Fit basierend auf Gleichung (3.13) (C) Grenzflächenverteilungsfunktion berechnet aus (A) bzw. berechnet aus den Strukturparametern des Fits in (B).

#### Ausführung des Fits im reziproken Raum

Eine Fouriertransformation von  $K''_{\text{Modell}}(z)$  ermöglicht das Konvertieren der Faltungsprodukte  $h_{aca\dots}(z)$  in normale Produkte aus  $\tilde{h}_a(s)$  und  $\tilde{h}_c(s)$ .  $\tilde{h}_x$  ist als Fouriertransformation der Gaußschen Verteilungsfunktionen  $h_x$  ebenfalls eine Gaußfunktion. Unter Anwendung der geometrischen Reihe kann ein analytisch exakter Ausdruck für den Integranden von  $K''(z)$  abgeleitet werden. [32, 54]

$$(P - I(s)s^4) G = \Re [\mathcal{F}[K''_{\text{Modell}}(z)]] G \quad (3.15)$$

$$= \frac{O_s \Delta \rho^2}{8\pi^3} \Re \left[ \frac{\tilde{h}_a + \tilde{h}_c - 2\tilde{h}_a \tilde{h}_c}{1 - \tilde{h}_a \tilde{h}_c} \right] G \quad (3.16)$$

$$\text{mit } \tilde{h}_x(z) = \mathcal{F}[h_x(z)] \\ = \exp\{-2\pi^2 s^2 \sigma_x^2\} \exp\{2\pi i s d_x\} \quad (3.17)$$

$$\text{sowie } \Re [\tilde{h}_x(z)] = \exp\{-2\pi^2 s^2 \sigma_x^2\} \cos(2\pi s d_x) \quad (3.18)$$

Wie zuvor erwähnt, wird  $P - I(s)s^4$  mit einer Fensterfunktion  $G$  multipliziert. Die Fitfunktion wird analog behandelt. Der Vorfaktor  $\frac{O_s \Delta \rho^2}{8\pi^3}$  entspricht dem Porod-Parameter  $P$ . Abbildung 3.6 (B) zeigt ein Anwendungsbeispiel des Fits.

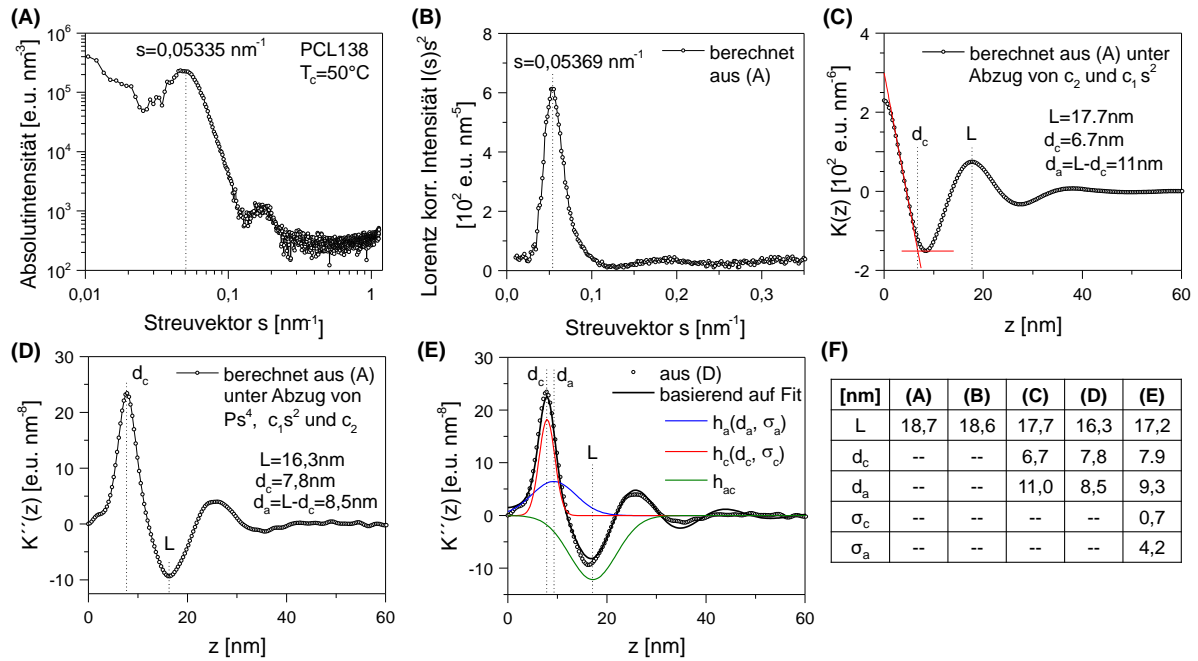
#### Diskussion der Strukturparameter anhand $K''(z)$

Als geeignete Visualisierung der Ergebnisse werden aus Fit- wie auch Messdaten die Grenzflächenverteilungsfunktionen  $K''(z)$  und  $K''_{\text{Modell}}(z)$  berechnet und vergleichend dargestellt. Mit Kenntnis der Strukturparameter  $d_a, \sigma_a, d_c, \sigma_c$  können zudem die einzelnen Beiträge von amorphen, kristallinen Bereichen und Langperiode dargestellt werden. Ein Anwendungsbeispiel wird in Abbildung 3.6 (C) gezeigt. Auch in diesem Modell erfolgt die Zuordnung der Fitparameter  $d_a$  und  $d_c$  anhand bekannter Kristallinitätswerte.

### 3. Experimentelle Methoden

Es wird deutlich, dass die Überlagerung der einzelnen Beiträge zu einer Verschiebung der Peakpositionen führen kann. Wie das Flussdiagramm der Datenanalyse in Abbildung 3.5 zeigt, kann basierend auf erhaltenen Daten ebenfalls die Korrelationsfunktion  $K(z)$  aus Messdaten und Fit berechnet werden.

#### 3.1.3. Vergleich verschiedener Analyse-Methoden



**Abbildung 3.7.:** Beispiel-Analyse anhand von SAXS-Daten einer isotherm kristallisierten Probe PCL138 ( $T_c = 50^\circ\text{C}$ ) (A) 1D-Profil der gemessenen Absolutintensität  $I(s)$  (B) Lorentz korrigierte Intensität  $I(s)s^2$  (C) Korrelationsfunktion  $K(z)$  (D) Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  (E) Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  mit Fit (F) Vergleich der Strukturparameter nach den üblichen Auswertemethoden für die gezeigten Daten in (A)-(E)

Abbildung 3.7 zeigt den Vergleich verschiedener Auswertemethoden und der zuvor vorgestellten Analyse-Prozedur am Beispiel einer teilkristallinen PCL-Probe. Ein erster Eindruck der Morphologie lässt sich durch die Abschätzung der Langperiode  $L = s_P^{-1}$  anhand der Peakposition  $s_P$  der Intensitätskurve  $I(s)$  oder der Lorentz korrigierten Intensität  $I(s)s^2$  gewinnen. Qualitativ lässt sich der Kurvenverlauf  $I(s)$  durch eine Überlagerung des Formfaktors einer Lamelle mit dem Strukturfaktor erklären. Die Langperiode entspricht dem ersten Maximum des Strukturfaktors, welches den markierten Peak in Abbildung 3.7 (A) begründet. Mit der Multiplikation von  $s^2$  wird bei der Lorentz korrigierten Intensität der Intensitätsabfall im 1D-Profil mit steigendem  $s$  berücksichtigt. Bei einem isotropen Streuer verteilt sich die Streuintensität auf einer Kugeloberfläche um den Streuer mit dem Radius  $s$ . Mit ansteigendem  $s$  verteilt sich die Streuintensität auf einer größeren Fläche, was zu einem Absinken des Intensitätswertes im 1D-Profil mit  $s^2$  führt.

### 3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren

Entsprechend Gleichungen (3.8) und (3.10) kann die Korrelationsfunktion  $K(z)$  und die Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''(z)$  berechnet werden, welche in Abbildung 3.7 (C) und (D) gezeigt werden. PCL besitzt Kristallinitätswerte um 50 %, was das manuelle Auslesen der Strukturparameter  $d_a$  und  $d_c$  erschwert. Die Auswerteprozedur wurde bereits in Abbildung 3.4 skizziert. Die Langperiode  $L$  kann problemlos aus  $K(z)$  ausgelesen werden. Das zu erwartende Plateau zwischen  $d_c$  und  $d_a$  reduziert sich aufgrund  $d_c \approx d_a$  und der Verschmierung durch in der Probe auftretende Verteilungsbreiten auf ein einzelnes Minimum.  $d_c$  wird durch Anlegen (beziehungsweise Fit) einer Gerade an den ersten Abfall von  $K(z)$  und deren Schnittpunkt mit der Plateauhöhe bestimmt. Es ist anzunehmen, dass das eigentliche Plateau unterhalb des zu beobachtenden Minimalwertes liegt und  $d_c$  somit generell zu klein bestimmt wird. Als Konsequenz ist der Wert für  $d_a = L - d_c$  tendenziell zu groß.

Für  $K''(z)$  überlagern sich die zu erwartenden Peaks für  $d_a$  und  $d_c$  zu einem einzigen sichtbaren Maximum. Durch die gegenseitige Überlagerung, insbesondere mit dem Minimum-Peak der Langperiode muss von einer Verschiebung der Peakpositionen ausgegangen werden. In der verwendeten PCL-Probe ist die Kristallinität leicht unter 50 % ( $d_c < d_a$ ), was vor allem zu einer Verfälschung (Verringerung) von  $L$  beziehungsweise  $d_a = L - d_c$  führt. Als Konsequenz weisen die aus  $K(z)$  und  $K''(z)$  bestimmten Strukturparameter deutliche Unterschiede auf, obwohl beide Methoden prinzipiell äquivalent sind.

Um diesen Problemen zu begegnen, wurde im Rahmen der Arbeit das vorgestellte erweiterte Fit-Programm verwendet. Das Ergebnis der Datenanalyse am Beispieldatensatz ist in Abbildung 3.7 (E) gezeigt und wurde anhand der Grenzflächenverteilungsfunktion visualisiert. Der Vergleich zwischen  $K''(z)$  berechnet aus den Messdaten und den einzelnen Verteilungsfunktionen verdeutlicht die Verfälschung der Strukturinformationen durch die Überlagerung der einzelnen Peaks. Abbildung 3.7 (F) zeigt einen Vergleich aller erhaltenen Strukturinformationen der verschiedenen Auswertemethoden. Es wird deutlich, dass mit der verwendeten Analyseverfahren einer Unterschätzung von  $d_c$  (manuelle Auswertung  $K(z)$ ) und  $L$  (manuelle Auswertung  $K''(z)$ ) entgegen gewirkt wird.

Aufgrund von statistischen Messunsicherheiten (Rauschen) bei hohen  $s$ -Werten werden die Daten für die Fouriertransformation zur Berechnung von  $K(z)$  und  $K''(z)$  geglättet oder bei hohen  $s$ -Werten gedämpft. Hier finden sich in der Literatur oft sehr ungenaue oder unzureichende Angaben hinsichtlich der Datenbehandlung. Eine zu starke Glättung oder Dämpfung kann zu einer Verfälschung der Strukturparameter führen.

Ein weiteres Problem stellt ein zu geringer Messbereich der Intensität  $I(s)$  bezüglich  $s$  dar. Wird das Porod-Plateau  $I(s)s^4 = P$  für große  $s$  nicht erreicht, ist nur eine ungenaue Bestimmung Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  möglich, was sich ebenfalls auf die Berechnung von  $P$  und  $K''(z)$  auswirkt.

Die Berechnung von  $K(z)$ ,  $K''(z)$  stützt sich auf ein Zwei-Phasenmodell. Polymorphismus innerhalb einer teilkristallinen Probe oder auch Übergangsphasen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen, wie die *rigid amorphous fraction* (RAF), können mit den präsentierten Modellen nicht erfasst werden.

#### 3.1.4. Experimentelles Setup

Details zu den verwendeten experimentellen Setups sind in den entsprechenden Publikationen [1, 3, 4] ab Seite 53, 73 und 90 zu finden. Es wurden drei verschiedene Setups verwendet:

- **Kratky Kompakt Kamera** (Anton Paar)  
modernisiert mit einer fokussierenden Röntgenoptik von AXO DRESDEN
- **Microfocus Retro-F laboratory setup** (SAXSLAB)
- **Shanghai Synchrotron Radiation Facility** (SSRF), beamline BL16B1  
ausgestattet mit einer transportierbaren *hot-stage* (TST350, Linkam)  
in Kooperation mit Dr. Yongna Qiao, unter Leitung von Prof. Yongfen Men,  
*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, China*

Im nachfolgenden Text werden die beiden Labor Setups kurz vorgestellt.

Mittels **Kratky Kompakt Kamera** können temperaturabhängige Messungen im SAXS-Bereich durchgeführt werden. Als Strahlungsquelle dient eine statische Röntgenröhre mit Kupferanode, welche einen Brennfleck von  $0,4 \cdot 12 \text{ mm}^2$  besitzt. Das Röntgenröhrenspektrum setzt sich aus Bremsstrahlung und der charakteristischen Strahlung zusammen. Blenden und Kollimatoren reduzieren den zunächst divergenten Röntgenstrahl zu einem bandförmigen Primärstrahl. Mit Hilfe der fokussierenden Röntgenoptik wird der Primärstrahl auf die Detektorebene fokussiert (Strichfokus) und zusätzlich auf eine Wellenlänge von  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$  (Kupfer- $K_\alpha$ -Linie) monochromatisiert. Die verwendete Optik liefert hierbei einen Intensitätsgewinn um den Faktor 10 im Vergleich zu herkömmlichen Kollimationssystemen, woraus sich eine kürzere Messzeit ergibt [55].

Nach Wechselwirkung mit der Probe wird mithilfe eines höhenverstellbaren Szintillationszählers die gestreute Intensität winkelabhängig gemessen. Der Proben-Detektor-Abstand beträgt 200 mm. Innerhalb der Laufzeit der Arbeit erfolgte der Umbau auf einen Liniendetektor, den *Mythen-microstrip X-ray detector* von DECTRIS. Der Umbau wurde im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt und entsprechend in Referenz [56] dokumentiert. Die Verwendung des Liniendetektors ermöglicht eine zeitgleiche Messung aller Streuwinkel und somit eine höhere Zeitauflösung der Messungen. Der Proben-Detektor-Abstand beträgt nun 217 mm.

Zur weiteren Erhöhung der Primärstrahlintensität, verwendet die Kratky Kompakt Kamera einen linienförmigen Primärstrahl mit einem trapezförmigen Intensitätsprofil, was zu einer Verschmierung der Messdaten gegenüber einem punktförmigen Primärstrahl führt. Für einen isotropen Streuer lässt sich das Streubild eines bandförmigen Strahls auf das Streubild eines punktförmigen Strahls zurückrechnen, auch Entschmierung genannt. Der Entschmierprozess basiert auf einer Arbeit von STROBL [57]. Die Umsetzung kann im Detail in Referenz [58] eingesehen werden.

Vor der Entschmierung der Messdaten werden diese mit Hilfe einer Leermessung um die Untergrundstreuung (*background*) korrigiert und einer Transmissionskorrektur



### 3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren

unterzogen. Hierzu wird die Intensität des Primärstrahls mit und ohne Probe gemessen, sowie die Probendicke bestimmt. Ist die Probendicke nicht korrekt bestimmbar, beispielsweise durch Blasen innerhalb der Probe, kann anstelle der Absolutintensität nur eine relative Intensität berechnet werden.

Die Kratky Kompakt Kamera ist ausgestattet mit dem Heizer TCS300 (Anton Paar GmbH), welcher eine isotherme Kristallisation der Polymerproben in einem breiten Temperaturbereich ermöglicht. Die Proben werden mittels spezieller Probenhalter im Strahlengang platziert und befinden sich bei der Messung unter Vakuum. Die Untergrundstreuung wird in der Kratky Kompakt Kamera vor allem durch das Aluminiumfenster der Probenhalter erzeugt.

Das **Microfocus Retro-F laboratory setup** erlaubt temperaturabhängige Röntgenmessungen in Transmission vom Kleinwinkel- bis in den Weitwinkelbereich. Eine detaillierte Beschreibung, sowie weitere Funktionen des Setups können in Referenz [59] eingesehen werden. Als Röntgenquelle dient eine Mikrofokusröntgenröhre mit Kupferanode. Gegenüber Standard-Röntgenröhren erreicht diese eine höhere Intensität (Flussdichte), aufgrund einer sehr feinen Fokussierung des Elektronenstrahls auf die Anode. Die Monochromatisierung erfolgt mit einer Vielschicht-Röntgenoptik auf eine Wellenlänge von  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$  (Kupfer- $K_\alpha$ -Linie). Größe und Divergenz des Röntgenstrahls werden anschließend mittels einer Reihe von *Pinholes* definiert und können nach Bedarf angepasst werden. Nach Wechselwirkung mit der Probe wird mithilfe eines Flächendetektors des Typs Pilatus 3 R 300K der Firma DECTRIS das Streusignal winkel- und positionsabhängig gemessen. Der Detektor ist beweglich verbaut und erlaubt durch eine mögliche Variation des Proben-Detektor-Abstands zwischen 80 und 1500 mm eine Abdeckung der Winkelbereiche von WAXS und SAXS.

Als Probenhalter für Transmissionsmessungen werden 2 mm dicke Aluminiumscheiben mit Bohrung genutzt und mit Probe gefüllt. Zur Temperaturregulierung werden diese zusätzlich auf eine Linkam Heizplatte unter Nutzung von Wärmeleitpaste montiert. Die Proben befinden sich während der Messung im Vakuum. Im Gegensatz zur Kratky Kompakt Kamera wird ein Punktstrahl verwendet; es ist keine Entschmierung der Messdaten notwendig. Für ein 1D-Profil der relativen Intensität wird die Intensität des Flächendetektors azimuthal integriert und auf die Detektorfläche normiert.

## 3.2. Kalorimetrie, Polarisationsmikroskopie und Kernspinresonanzspektroskopie

### 3.2.1. Kalorimetrie: DSC und FSC

Die **Differential Scanning Calorimetry (DSC)** ist ein einfaches und effektives Verfahren zur thermischen Analyse. Die Erfassung von Wärmeströmen endo- oder exothermer Prozesse liefert einen Zugang zu den korrespondierenden Änderungen thermodynamischer Größen. DSC-Messungen werden zur Charakterisierung von Phasenübergängen (Umwandlungsenthalpie und Phasenübergangstemperatur) und entsprechend zur Bestimmung von Materialparametern, wie Wärmekapazität, Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, der Glasübergangstemperatur, Schmelzenthalpien und Kristallinitäten, genutzt. DSC wird daher auch zur Identifizierung von Materialien verwendet. Einführende Literatur stellt Referenz [60] und mit Bezug auf Polymere Referenz [61] dar.

Das grundlegende Prinzip der DSC basiert auf dem Vergleich der Heizleistung  $P$  (leistungskompensiertes DSC) oder der Temperatur  $T$  (Wärmeflusskalorimeter) einer Probe und einer Referenzprobe, eine „leere“ Probenkammer. Für ein leistungskompensiertes DSC gilt die Arbeitsbedingung  $T_{\text{Probe}} = T_{\text{Referenz}}$ . In der Proben- und Referenzkammer wird das gleiche Temperaturprogramm durchlaufen und die unterschiedlich benötigte Heizleistung  $P$  gemessen. Die Differenz der Heizleistungen definiert den durch die Probe verursachten Wärmestrom  $dQ/dt = \dot{Q} = \Delta P$ . Im Wärmeflusskalorimeter ist die verwendete Heizrate für Probe und Referenz identisch; sie werden im selben Ofen platziert. Da beide über einen gleichen Wärmewiderstand an den Ofen angekoppelt sind, lässt sich die gemessene Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz in eine entsprechende Leistungsdifferenz  $\Delta P = \dot{Q}$  konvertieren.

Der Wärmestrom selbst lässt sich grundlegend durch Gleichung (3.19) beschreiben.

$$\dot{Q} = C \frac{dT}{dt} = mc_p \beta \quad (3.19)$$

$C(T)$  ist die Wärmekapazität,  $c_p(T)$  die spezifische Wärmekapazität,  $m$  die Probenmasse und  $\beta$  die Heiz- oder Kühlrate.  $c_p$  und  $m$  werden als zeitlich unabhängig angenommen. Im Experiment wird die scheinbare Wärmekapazität  $c_p$  gemessen, welche ebenfalls zusätzlich auftretende Umwandlungsenthalpien enthält. Für eine Auswertung der Messungen wird der auf die Heizrate normalisierte Wärmestrom  $\dot{Q}/\beta$  oder die bei bekannter Probenmasse zugängliche scheinbare Wärmekapazität  $c_p$  gegenüber der Proben temperatur  $T_{\text{Probe}}$  aufgetragen. Dies ermöglicht eine einfache Erfassung zusätzlicher thermischer Ereignisse, welche sich in Stufen oder Peaks in  $\dot{Q}(T_{\text{Probe}})$  beziehungsweise  $c_p(T_{\text{Probe}})$  äußern. Der Schmelz- beziehungsweise Kristallisationsprozess führt als Phasenübergang 1. Ordnung durch die Umwandlungswärme zu einem Maximum oder Minimum in  $\dot{Q}(T)$ . Für eine weitere theoretische Beschreibung des Wärmestroms mit Berücksichtigung entsprechender thermischer Ereignisse sowie instrumenteller Einflüsse wird neben der genannten Literatur auf den Methodenteil von Publikation [2] verwiesen (siehe Seite 63).

### 3.2. Kalorimetrie, Polarisationsmikroskopie und Kernspinresonanzspektroskopie

Innerhalb dieser Arbeit dient die DSC überwiegend der Charakterisierung der Polymerproben hinsichtlich ihres Schmelz- und Kristallisationsverhaltens. Es werden Schmelztemperaturen und Kristallinitäten der teilkristallinen Proben bestimmt. Die Massenkristallinität  $X_c$  wird über  $X_c = H_m/H_m^\infty \cdot 100\%$  berechnet. Die Bestimmung der Schmelzenthalpie  $H_m$  erfolgt durch Integration des Schmelzpeaks in der Heizkurve  $c_p(T)$ .  $H_m^\infty$  ist der Literaturwert für eine hypothetische 100% kristalline Probe.

Die **Fast Scanning Calorimetry (FSC)** bedient sich desselben Prinzips wie die herkömmliche DSC. Jedoch werden durch eine spezielle Konstruktion der Messinstrumente und durch die Verwendung besonders kleiner Probenmassen ( $\sim$  ng) bedeutend höhere Heiz- und Kühlraten (bis zu  $10\,000\text{ K s}^{-1}$ ) zugänglich. Einen umfassenden Überblick liefert hierbei Referenz [62].

Die FSC wird in Publikation [2] als Hauptmethode verwendet und ermöglicht die Untersuchung der thermischen Stabilität von Lamellen in Abhängigkeit von Existenz und Zeitskala der intrakristallinen Kettendynamik. Wesentliche methodische Punkte stellen hierbei die Ausweitung des Kristallisationstemperaturbereiches zu sehr niedrigen Temperaturen durch hohe Kühlraten, sowie eine mögliche Unterdrückung von Reorganisationsprozessen durch die hohen Heizraten dar. Außerdem gewinnen für hohe Heiz- und Kühlraten zusätzliche kinetische Effekte wie *Thermal Lag*<sup>8</sup> und *Superheating*<sup>9</sup> an Bedeutung. Diese werden ausführlich in Publikation [2] behandelt und analysiert.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein leistungskompensiertes DSC, das **UNIX DSC7**, ausgestattet mit einem ULSP IntraCooler III, von Perkin Elmer genutzt. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet.

In Kooperation mit Dr. Yongna Qiao, unter Leitung von Prof. Yongfen Men, *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, China* wurde zudem ein **DSC1 STARe system** von Mettler Toledo mit Stickstoff als Spülgas verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Wärmeflusskalorimeter.

Für die FSC-Messungen wurde das **Flash DSC1** von Mettler Toledo, ebenfalls mit Stickstoff als Spülgas, verwendet. Es ist ausgestattet mit dem Kälteaggregat IntraCooler TC100MT (Huber Kältemaschinenbau). Das Flash DSC1 wird leistungskompensiert betrieben. Die Proben wurden auf den zugehörigen Sensoren Chip MultiSTAR UFS1 präpariert.

---

<sup>8</sup> Verschiebung der Schmelztemperatur zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate aufgrund einer verzögerten Wärmeleitung innerhalb der Probe, sowie zwischen Heizer und Probe. Der umgekehrte Fall gilt für den Kristallisationsprozess im Kühlvorgang.

<sup>9</sup> Verschiebung der Schmelztemperatur zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate aufgrund der endlichen Zeit des Schmelzprozesses.

#### 3.2.2. Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie ist eine Form der Lichtmikroskopie. Sie beruht auf der Doppelbrechung von polarisiertem Licht in optisch anisotropen Materialien. Diese besitzen unterschiedliche Brechzahlen für verschiedene Schwingungsrichtungen des Lichts, was zu einer Drehung der Polarisationssebene führt.

Eine Einführung in die Polarisationsmikroskopie und deren Anwendung auf Polymere findet sich in Referenz [63].

Der grundlegende Funktionsaufbau eines Polarisationsmikroskops entspricht einem klassischen Lichtmikroskop im Durchlichtmodus ergänzt um zwei Polarisationsfilter vor und nach der zu untersuchenden Probe. Das von einer optischen Quelle (Mikroskopbeleuchtung) erzeugte unpolarisiertes Licht wird mittels Polarisator linear polarisiert. Nach dem Durchstrahlen der Probe trifft der Lichtstrahl auf einen zweiten Polarisator, den sogenannten Analysator. Dessen Polarisationssebene steht im  $90^\circ$  Winkel zur der Polarisationssebene des ersten Polarisators. Befindet sich keine Probe oder eine isotrop brechende Probe im Strahlengang, bleibt die Schwingungsrichtung des Lichtes unbeeinflusst und der Lichtstrahl wird vollständig durch den Analysator blockiert. Ist das Probenmaterial optisch anisotrop, wird die Schwingungsebene durch Wechselwirkung mit der Probe gedreht. Der zur Polarisationssebene des Analysator parallel schwingende Lichtanteil passiert den Analysator und kann detektiert werden. Die Polarisationsmikroskopie erlaubt die Messung von temperaturabhängigen Kristallisationsgeschwindigkeiten. Die Polymerschmelze ist optisch isotrop. Erst mit Wachstum eines optisch anisotropen Polymerkristalls kann Licht detektiert werden. Nukleationsereignisse und das anschließende Wachstum von Sphärolithen können einfach verfolgt und mittels Mikroskopkamera dokumentiert werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgte eine temperaturabhängige Analyse der Wachstumsgeschwindigkeiten  $\mu(T_c)$ . Hierfür wurden dünne Polymerfilme mit einer Dicke von mehreren  $10\ \mu\text{m}$  zwischen zwei Glasplatten präpariert, aufgeschmolzen und isotherm bei der gewünschten Temperatur kristallisiert. Der Kristallisationsprozess wurde mittels Fotoserien dokumentiert und daraus das radiale Wachstum einzelner Sphärolithe zeitabhängig bestimmt. Die erhaltene Wachstumsgeschwindigkeit des 2D-Sphäroliths repräsentiert näherungsweise die Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen. Eine Kombination der Ergebnisse mit der NMR-Analyse der intrakristallinen Kettendynamik ermöglicht einen Zeitskalenvergleich von intrakristalliner Kettendynamik (ICD) und lateralem Lamellenwachstum, welcher im Ergebnisteil der Arbeit vorgestellt und diskutiert wird.

Für die Polarisationsmikroskopie wurde ein **Olympus BX51 Mikroskop** im Durchlichtmodus mit einer Olympus XC30 Mikroskopkamera genutzt. Zur Temperaturregelung diente eine Linkam Hotstage mit einem Linkam TP 94 Temperaturregler und einem Linkam LNP Flüssigstickstoffregler.

### 3.2.3. Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) beruht auf der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Atomkerne mit extern angelegten magnetischen Feldern. Aufgrund der zusätzlichen Wechselwirkungen der magnetischen Momente benachbarter Atome, lassen sich mittels geeigneter Experimente Informationen über Struktur und Dynamik innerhalb der untersuchten Probe ableiten. Eine grundlegende Einführung in die Methode stellen hierbei die Referenzen [64–66] dar.

Für die vorliegende Arbeit erfolgte eine detaillierte Charakterisierung der intrakristallinen Kettendynamik der einzelnen Probensysteme mittels NMR-Experimenten. Die Ergebnisse stellen einen Grundbaustein der Arbeit dar. Die Messungen und zugehörigen Datenanalysen wurden von Dr. Ricardo Kurz und Mareen Schäfer in Kooperation mit der Fachgruppe Festkörper-NMR unter Leitung von Prof. Dr. Kay Saalwächter durchgeführt.

Ziel dieses Unterkapitels ist eine qualitative Darstellung der Grundprinzipien der verwendeten NMR-Experimente, um den Zugang zur ICD zu erläutern.

Eine intrinsische Eigenschaft von Atomkernen ist der Kernspin. Atomkerne mit einem Kernspin im Grundzustand (*ground state nuclear spin*) ungleich Null, wie zum Beispiel  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ , sind NMR aktiv. Dem Atomkern kann ein magnetisches Moment  $\mu$  (magnetisches Kernmoment) zugeordnet werden. Das Anlegen eines starken statischen Magnetfeldes  $B_0$  in  $z$ -Richtung hebt die Entartung des Grundzustandes der Kernspins auf (Zeeman-Effekt).

Im einfachsten Fall für Spin  $1/2$  gibt es zwei Energieniveaus mit  $\pm 0.5 \gamma B_0 = \pm 0.5 \omega_L$ .  $\gamma$  ist das kernspezifische, gyromagnetische Verhältnis und  $\omega_L$  die Larmorfrequenz. Das niedrigere Energieniveau ist im thermischen Gleichgewicht geringfügig stärker besetzt (Boltzmann-Verteilung). Durch Aufsummierung aller magnetischen Kernmomente ergibt sich eine makroskopische, detektierbare Magnetisierung  $\mathbf{M}_0$  in Richtung des statischen Magnetfeldes  $B_0$ . Das Grundprinzip der NMR-Experimente besteht in einer Auslenkung dieser Magnetisierung  $\mathbf{M}_0$  durch das Anlegen eines mit der Larmorfrequenz oszillierenden Magnetfeldes  $\mathbf{B}_1$  (auch Radio-Frequenz Puls genannt) in der  $x$ - $y$ -Ebene. In dieser führen die Spins beziehungsweise ihre magnetischen Kernmomente eine Präzessionsbewegung mit Larmorfrequenz  $\omega_L$  aus. Die zeitabhängige Präzession führt zur Induktion einer Wechselspannung in einer Messspule, was das eigentliche NMR-Signal darstellt. Das NMR-Signal wird in einem rotierendem Laborsystem detektiert; es wird eine Rotation des Beobachters mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  angenommen. Das gemessene NMR-Signal in der Zeitdomäne enthält daher keine Oszillation mit der Larmorfrequenz.

Die Intensität des Messsignals ist abhängig von der Anzahl der Atomkerne (Probenmasse) und der Größe ihres magnetisches Kernmoments  $\mu$ . Um eine bestimmte oder auch mehrere Kernsorten zeitgleich anzusprechen, muss der Radio-Frequenz-Puls in der entsprechenden Larmorfrequenz  $\omega_L$  oszillieren.

In der Praxis ergeben sich lokale Variationen im Magnetfeld, welche unter anderem durch die Dynamik der Moleküle, der Kopplung zwischen Atomkernen (Spin-Spin-Kopplung) oder durch die Position im nicht ideal homogenen Magnetfeld  $B_0$  hervor

### 3. Experimentelle Methoden

gerufen werden. Es wirkt ein effektives Magnetfeld  $B^{\text{lok}}$  als Summe des statischen Magnetfeldes  $B_0$  und einer geringen lokalen Variation. Als Konsequenz ergibt sich ebenfalls eine Variation der Larmorfrequenz der Magnetisierung der Spins ( $\omega_L^{\text{lok}} = \gamma B^{\text{lok}}$ ), was zu einer inhomogenen Präzession führt (transversale Relaxation). Ist die Dauer von  $B_1$  zeitlich begrenzt, beispielsweise nach einem  $90^\circ$ -Puls, relaxiert das NMR Signal mit der transversalen Relaxationszeit  $T_2^*$ . Im Weiteren unterscheidet man die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$ , welche die Zeitskala zum erneuten Erreichen des Gleichgewichtszustandes beschreibt (etwa  $\sim 5T_1$ ).

Zur Charakterisierung der intrakristallinen Kettendynamik wurden zwei verschiedene Experimente der Festkörper-NMR, der *Free Induction Decay* (FID) für schnelle Kettenmobilität und *Centerband Only Detection of EXchange* (CODEX) unter *Magic Angle Spinning* (MAS) für langsame Kettenmobilität verwendet. Der FID ermöglicht zudem die Bestimmung des kristallinen, mobil amorphen und rigiden amorphen Anteils der teilkristallinen Polymerproben. Die Experimente werden nachfolgend dargestellt.

Für technische und methodische Details beider Methoden wird auf die entsprechenden Publikationen [47, 67] beziehungsweise das Manuskript [4] verwiesen.

#### Free Induction Decay an $^1\text{H}$

Mit einem  $90^\circ$ -Puls werden Stärke und Dauer von  $B_1$  so gewählt, dass  $M_0$  vollständig in die  $x$ - $y$ -Ebene gekippt wird. Die magnetischen Kernmomente der Spins präzedieren mit ihrer lokalen Larmorfrequenz  $\omega_L^{\text{lok}}$  und induzieren in ihrer Summe  $M_0$  eine entsprechende Wechselfeldspannung in der Messspule. Mit zunehmender Zeit wird ein Abklingen der Amplitude des oszillierenden Spannungssignals beobachtet;  $M_0$  relaxiert und geht nach etwa  $\sim 5T_1$  wieder vollständig in den Gleichgewichtszustand über. Im Messsignal wird der  $T_2$ -Relaxationsprozess analysiert. Dieser wird in der Festkörper NMR stark von der dipolaren Kopplung der Atomkerne beeinflusst. In teilkristallinen Polymeren führt die unterschiedlich starke dipolare Kopplung in kristalliner, mobiler amorpher und rigider amorpher Phase entsprechend zu einem unterschiedlich schnellen Abklingen der Signalamplitude in der Zeitdomäne des FIDs. Eine starke Kopplung im kristallinen beziehungsweise rigiden Anteil der Probe führt zu einem schnelleren Verlust der Spin-Koherenz in der  $x$ - $y$ -Ebene. Die  $T_2$ -Relaxationszeit ist niedrig und es wird entsprechend ein schnell eintretender steiler Abfall des FID-Signals beobachtet. Eine längere  $T_2$ -Relaxationszeit ist charakteristisch für eine mobile, amorphe Phase und bewirkt einen langsamen Abfall des FID-Signals. Die molaren Anteile von kristalliner, rigider amorpher und mobiler amorpher Phase können anhand unterschiedlicher  $T_2$ -Relaxationszeiten im FID-Signal identifiziert und mittels geeigneter Fitprozedur (siehe Referenz [68]) bestimmt werden.

Zur Untersuchung der intrakristallinen Dynamik wird nur der rigide Signalanteil des FIDs betrachtet. Die von der mobilen amorpher und rigiden amorpher Phase verursachte Komponente wird zuvor bestimmt und abgezogen. Mit steigender Messtemperatur steigt auch die, durch die intrakristalline Kettendynamik verursachte, Mobilität, was zu einer Abschwächung (Mittelung) der dipolaren Kopplung innerhalb

der Lamelle führt. Im rigiden Anteil des FIDs zeigt sich daher mit ansteigender Messtemperatur eine Verlangsamung der  $T_2$ -Relaxation. Vorausgesetzt ist, dass die Zeitskala der intrakristallinen Dynamik in der Größenordnung des FID-Signals liegt: Der kristalline Signalanteil einer Probe ohne ICD relaxiert bereits nach einigen 10  $\mu\text{s}$ . Für eine Probe mit ICD kann entsprechend nur die Kettendynamik auf der Zeitskala von einigen 10  $\mu\text{s}$  oder schneller den  $T_2$ -Relaxationsprozess des kristallinen Signalanteils beeinflussen. Wie im Grundlagenkapitel erläutert (siehe Seite 13), basiert die ICD auf einzelnen helikalen Sprüngen von Konformationsdefekten. Mittels entsprechender Analyse- und Fitprozedur<sup>10</sup> dargestellt in Referenz [47], lässt sich aus der temperaturabhängigen Änderung des kristallinen FID-Abfalls eine Sprung-Korrelationszeit  $\tau_c$  bei der jeweiligen Messtemperatur bestimmen. Liegt  $\tau_c$  über einen ausreichend großen Temperaturbereich vor, kann die Aktivierungsenergie des Sprungprozesses  $E_a$  mittels Arrheniusgleichung aus  $\tau_c(1/T)$  bestimmt werden.

#### CODEX unter Magic Angle Spinning an $^{13}\text{C}$

Ist die intrakristalline Kettendynamik zu langsam um mittels einfacher  $^1\text{H}$  Zeitdomänen-Signale analysiert zu werden, kann auf die komplexere und bedeutend zeitaufwändigere Methode CODEX an  $^{13}\text{C}$  Kernen zurück gegriffen werden.

Mittels eines Pulsblocks wird eine Magnetisierung der  $^{13}\text{C}$  Kerne in der  $x$ - $y$ -Ebene erzeugt. Um die, hinsichtlich der Zeitskala der Defektsprünge, zu schnelle Relaxation der Magnetisierung zu verhindern, wird Magnetisierung mit einem  $90^\circ$ -Puls in die  $z$ -Richtung gebracht und für eine Wartezeit  $\tau_{\text{mix}}$  „verwahrt“ und anschließend wieder per Puls in die  $x$ - $y$ -Ebene gekippt. Abhängig davon, ob in der Wartezeit  $\tau_{\text{mix}}$  Defektsprünge auftreten, kann die Magnetisierung in der  $x$ - $y$ -Ebene vollständig refokussiert werden oder es wird ein Signalverlust beobachtet. Das Messsignal in der Zeitdomäne wird mittels Fouriertransformation in ein Frequenzspektrum überführt. Dies ermöglicht die Auflösung der Resonanzsignale verschiedener Frequenzen und somit eine Auftrennung der kristallinen und amorphen Anteile. Das detektierte Signal der kristallinen Phase reduziert sich mit steigender Zahl an Defektsprüngen. Durch Variation von  $\tau_{\text{mix}}$  kann somit die Zeitskala der intrakristallinen Kettendynamik abgerastert werden.

Nachfolgend wird schrittweise das Vorgehen der CODEX Pulssequenz erläutert.

#### Generelle Anmerkungen:

Chemisch nicht äquivalente Kerne ergeben im Spektrum getrennte Resonanzsignale. In der Festkörper-NMR ergibt sich insbesondere aufgrund der Dipol-Dipol-Kopplung und der anisotropen chemischen Verschiebung<sup>11</sup> (*chemical shift anisotropy- CSA*) eine starke Verbreiterung und Überlappung der Resonanzsignale. Das sogenannte

<sup>10</sup> Die Fitprozedur basiert auf der Anderson-Weiss-Näherung [69, 70].

<sup>11</sup> Die chemische Verschiebung eines Atomkerns ist anisotrop, z.B. hervorgerufen durch die anisotrope Verteilung der Elektronenorbitale.

### 3. Experimentelle Methoden

*magic-angle-spinning*<sup>12</sup> mittelt Effekte unerwünschter anisotroper Wechselwirkungen aus. In Kombination mit einer heteronuklearen Entkopplung<sup>13</sup> während der Detektion des Signals erhält man weitgehend separierte schmale Peaks im Spektrum. In Bezug auf eine Referenzfrequenz kann der *chemical shift*, der Unterschied der gemessenen Frequenz zu einer Referenzfrequenz in ppm (*parts per million*) angegeben werden.

Die Polymerkette nimmt in den kristallinen und amorphen Bereichen der teilkristallinen Struktur unterschiedliche Konformationen (*trans/gauche*-Zustände) ein. Daraus resultiert eine unterschiedliche chemische Verschiebung; Resonanzsignale amorpher und kristalliner Bereiche können separat analysiert werden. Wie bereits erwähnt, wird zur Charakterisierung der intrakristallinen Kettendynamik nur der kristalline Signalpeak verwendet.

#### Ablauf der CODEX Pulssequenz:

1. Zu Beginn der CODEX Pulssequenz erfolgt typischerweise eine *cross polarisation*, um das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern. Es wird eine transversale Magnetisierung der Protonen erzeugt, welche auf die wenigen <sup>13</sup>C-Atomkerne übertragen wird.
2. Durch das MAS wird die anisotrope chemische Verschiebung ausgemittelt. Diese wird durch die Helixsprünge im Polymerkristall beeinflusst. Erst eine erneute Einkopplung mit dem sogenannten Evolutions-Pulsblock ermöglicht eine Messbarkeit der Effekte der Sprünge auch unter MAS.
3. Anschließend wird die Magnetisierung für die Dauer der Wartezeit  $\tau_{\text{mix}}$  in *z*-Richtung gelagert (mittels 90°-Puls). Je nach Dauer und der polymerspezifischen Korrelationszeit  $\tau_c$  der intrakristallinen Dynamik können kein, ein oder auch mehrere Helixsprünge auftreten.
4. Der sogenannte Reconversion-Pulsblock nach  $\tau_{\text{mix}}$  kippt die Magnetisierung zurück in die *x-y*-Ebene und revidiert die Effekte des Evolutionsblocks. Fand kein Helixsprung statt, so wird die Magnetisierung wieder vollständig refokussiert. In der nachfolgenden Messung des Spektrums erhält man die volle Signalintensität. Fanden Helixsprünge statt, so kann die Magnetisierung nicht vollständig refokussiert werden. Das detektierte Signal reduziert sich mit steigender Zahl an Sprüngen. Durch Variation von  $\tau_{\text{mix}}$  kann die Korrelationszeit  $\tau_c$  für einen Defektsprung bestimmt werden. Für eine vollständige Charakterisierung der intrakristallinen Kettendynamik werden die CODEX Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Aus den Ergebnissen kann wiederum ein Arrhenius-Plot erstellt werden und die Aktivierungsenergie des Sprungprozesses  $E_a$  bestimmt werden.
5. Eine zusätzliche Referenzmessung für jedes  $\tau_{\text{mix}}$  ermöglicht die Bestimmung der Signalverluste durch den transversalen Relaxationsprozess als Vergleich.

---

<sup>12</sup> Eine schnelle Rotation der Proben um den magischen Winkel.

<sup>13</sup> Im hier beschriebenen Experiment sind die <sup>13</sup>C Kerne dipolar mit den Protonen gekoppelt (heteronukleare dipolare Kopplung). Zur Messung des reinen <sup>13</sup>C-Resonanzsignals ist eine Entkopplung notwendig.



## 4. Probensysteme und ihre Eigenschaften

Die wesentlichen Informationen zu den verwendeten Proben sind in den jeweiligen Publikationen enthalten. Das nachfolgende Kapitel stellt einen gemeinsamen, vergleichenden Überblick der verwendeten Polymersysteme und ihrer Charakteristika dar und kann bei Bedarf eingesehen werden.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es wurde ein möglichst breites Spektrum der Proben, hinsichtlich Auftreten und Zeitskala der intrakristallinen Kettendynamik, ausgewählt. Nach einem kurzen Kommentar zur generellen Probenpräparation werden in den nachfolgenden Unterkapiteln die Probensysteme Polycaprolacton, Polyoxymethylen, Polyethylenoxid und Polybutylen vorgestellt.

**Tabelle 4.1.:** Übersicht der verwendeten teilkristallinen Polymere:

Dargestellt ist das Gewichts- und Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $M_w$  beziehungsweise  $M_n$ , der Hersteller, sowie mögliche Industriennamen. ( Sp<sup>2</sup> - Scientific Polymer Products, Inc.; PSS - Polymer Standards Service GmbH; ps - Polymer Source, Inc.; ICD - *intracrystalline chain dynamics*)

Probenname aus Publikation	$M_w$ [kg/mol]	$M_n$ [kg/mol]	Hersteller	Industriename
<b>Polycaprolacton - keine detektierbare ICD</b>				
PCL66	65,8	43,4	Sp <sup>2</sup>	–
PCL138	138,1	97,4	Sp <sup>2</sup>	–
<b>Polyoxymethylen - moderate ICD</b>				
POM130	130	39,9	DuPont	DELIRIN <sup>®</sup> 500P NC010
POM207	207	61,6	Goodfellow	–
POM212	212	62,8	DuPont	DELIRIN <sup>®</sup> 100P NC010
<b>Polyethylenoxid - schnelle ICD</b>				
PEO53	52,9	44,5	PSS	–
PEO180	180	148	PSS	–
PEO188	188	–	ps	–
<b>isotaktisches Polybutylen - ICD abhängig von Kristallform I bzw. II</b>				
PB0800	77	25.7	LyondellBasell	Koattro PB 0800M

#### 4. Probensysteme und ihre Eigenschaften

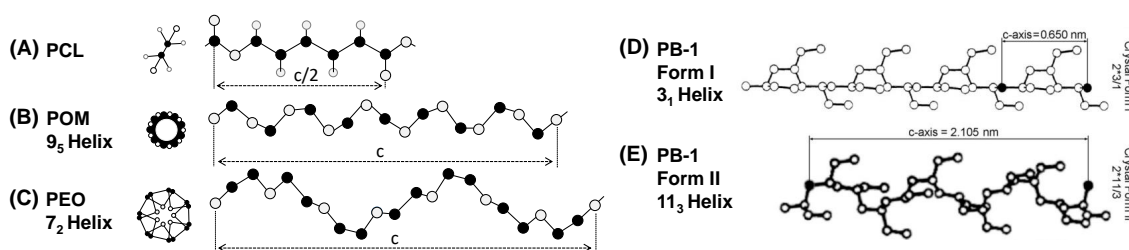
Die Probenpräparation kann im Detail in den einzelnen Publikationen [1–4] eingesehen werden. Um die Teilergebnisse miteinander in Bezug setzen zu können, wurde stets ein isothermer Kristallisationsprozess bei gegebener Kristallisationstemperatur  $T_c$  angestrebt.

Das Molekulargewicht der verwendeten Proben von PCL, POM und PEO ist größer als das *entanglement*-Molekulargewicht<sup>1</sup>  $M_e$ . Zusätzlich übersteigt die aus dem Molekulargewicht bestimmbare Konturlänge<sup>2</sup>  $R_{\max}$  die gemessenen Lamellendicken (siehe Ergebniskapitel) um ein Vielfaches. Die durchgeführten Experimente repräsentieren somit das Standardbild der Polymerkristallisation; der Kristallisationsprozess erfolgt aus der verschlauften Schmelze ( $M > M_e$ ) und die einzelnen Ketten sind im Polymerkristall mehrfach gefaltet ( $R_{\max} \gg d_c$ ). Die verwendeten Literaturwerte sind zusammen mit weiteren charakteristischen Kenngrößen in Tabelle 4.2 dargestellt.

**Tabelle 4.2.:** Charakteristische Kenngrößen der Probensysteme:  $T_m$  Schmelztemperatur,  $T_g$  Glasübergangstemperatur,  $M_e$  *entanglement*-Molekulargewicht,  $M_0$  Molekulargewicht einer Monomereinheit,  $R_{\max}$  Konturlänge,  $M_n$  Zahlenmittel des Molekulargewichts,  $c$  Länge der Einheitszelle,  $x$  Anzahl der Monomereinheiten in  $c$ ,  $H_m^\infty$  Schmelzenthalpie eines unendlich dicken Kristalls.

\*Die angegebenen Werte stellen ein Ergebnis der vorliegenden Arbeit dar [3].

Polymer-system	$\approx T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	$M_e$ [kg/mol]	$M_0$ [g/mol]	$R_{\max} = \frac{M_n c}{M_0 x}$ [nm]	$H_m^\infty$ [J/g]
PCL	60	-65[71]	$2,5 \pm 0,25$ [27]	114,15[72]	$M_n/0,132 \frac{\text{nm mol}}{\text{kg}}$	157[71]
POM	175	-83[73]	2,64[72]	30,03[72]	$M_n/0,155 \frac{\text{nm mol}}{\text{kg}}$	326[73]
PEO	65	-67[74]	2,00[72]	44,05[72]	$M_n/0,158 \frac{\text{nm mol}}{\text{kg}}$	197[74]
PB-1 I	125			56,11[72]		116*
PB-1 II	115	-24[75]				60*



**Abbildung 4.1.:** Konformation der verwendeten Probensysteme in der Einheitszelle: PCL nach [76], POM nach [77], PEO nach [77], (D),(E) Form I und II von *i*PB-1 aus [78]

<sup>1</sup> Das *entanglement*-Molekulargewicht beschreibt das Molekulargewicht eines Kettenabschnittes zwischen zwei Verschlaufungspunkten in der nicht-kristallinen Phase.

<sup>2</sup> Die Konturlänge einer Polymerkette ist die Länge der maximal gestreckten (*all-trans*-Konformation) Polymerkette unter Berücksichtigung der Bindungswinkel zwischen den einzelnen Atomen.

## 4.1. Polycaprolacton

Polycaprolacton (PCL) gehört der Substanzklasse der aliphatischen Polyester an. Die Struktur der Monomereinheit  $M_0$  ist  $[-O-(CH_2)_5-(C=O)-]_n$ .

PCL kristallisiert in einer orthorhombische Einheitszelle mit einer Gitterkonstante  $c = 1,73$  nm in Richtung der Kettenachse [76]. Die Polymerketten liegen dabei in einer planaren oder nahezu planaren *all-trans*-Struktur vor [76, 79]. Abbildung 4.1(A) zeigt die von BITTIGER, MARCHESS und NIEGISCH vorgeschlagene planare *all-trans*-Struktur.

PCL nimmt typischerweise Kristallinitätswerte von etwa 50 % ein. Hinsichtlich der intrakristallinen Kettendynamik gilt PCL als *crystal-fixed*. SCHÄLER u. a. konnten mittels NMR-Experimenten eine intrakristalline Kettendynamik bis zu einer Zeitskala von 1 s ausschließen [67].

Die charakteristischen Kenngrößen des Polymersystems sind in Tabelle 4.2 dargestellt. PCL ist kommerziell in großer Menge und Variation in wohldefinierten Molekulargewichten erhältlich. Insbesondere im Vergleich zu PEO (siehe Kapitel 4.3) eignet sich PCL als Modellsystem zur Herausarbeitung erster Kontraste hinsichtlich des Einflusses der intrakristallinen Kettendynamik.

## 4.2. Polyoxymethylen

Polyoxymethylen (POM), auch Polyacetal genannt, gehört der Substanzklasse der aliphatischen Polyoxide sowie der Substanzklasse der Polyether an. Die Struktur der Monomereinheit  $M_0$  ist  $[-O-CH_2-]_n$ .

POM ist ein polymorphes Material. Im kristallinen Zustand kann die Polymerkette in zwei verschiedenen Konformationen vorliegen: Eine  $2_1$ -Helix mit orthorhombischer Einheitszelle oder eine  $9_5$ -Helix mit hexagonaler Einheitszelle. Die orthorhombische Kristallform wird nur bei sehr niedrigen Kristallisationstemperaturen gebildet. Sie ist instabil und lässt sich durch Aufheizen über 60 °C in die hexagonale Kristallform mit  $9_5$ -Helix transformieren. [80–83] In dem für die Arbeit relevanten Temperaturbereich wird bei Schmelzkristallisation typischerweise die hexagonale Einheitszelle ausgebildet. Abbildung 4.1 (B) zeigt die entsprechende  $9_5$ -Helix entlang der Gitterkonstante  $c = 1,73$  nm [77].

POM ist bekannt für sehr hohe Kristallinitätswerte bis nahezu 100 %, wobei die Literaturangaben stark variieren [83]. Das Polymer ist *crystal-mobile* und besitzt im Vergleich zu PEO eine moderat schnelle intrakristalline Kettendynamik [45, 84]. Die ICD basiert auf einzelnen helikalen Sprüngen von Konformationsdefekten entlang der Kettenachse (siehe Seite 13). Nach dem Sprung nimmt die Kette eine energetisch äquivalente Position ein. Für POM in der  $9_5$ -Helix bedeutet dies eine Rotation von 200° und eine effektive Translation entlang der Kettenachse von einer Monomereinheit [45]. Die Sprunghöhe  $\Delta z_c$  beträgt  $\frac{c}{9} = 0,192$  nm.

Eine detaillierte Charakterisierung hinsichtlich Zeitskala und Aktivierungsenergie der intrakristallinen Kettendynamik wurde in Kooperation mit der Fachgruppe Festkörper-NMR unter Leitung Prof. Dr. Kay Saalwächter von Mareen Schäfer im Rahmen dieser

#### 4. Probensysteme und ihre Eigenschaften

Arbeit vorgenommen. Die Ergebnisse für die Aktivierungsenergie  $E_a$  sind in Manuskript [4] (siehe Seite 73) und im Detail in den zugehörigen *Supplementary Information* (siehe Seite A-5) zu finden.

Das Homopolymer Polyoxymethylen besitzt stark reaktive Hydroxyl-Gruppen an den Kettenenden. Diese können zu einer *unzipping reaction*<sup>3</sup> führen, welche eine vollständige Umwandlung der Polymerkette in Formaldehyd nach sich zieht. Eine Veretherung oder Veresterung der Kettenenden kann den Prozess nur bedingt aufhalten. Andere Degradationsprozesse wie Auto-oxidative Degradation, Acidolyse und Hydrolyse verursachen ebenfalls Brüche in der Kette, welche wiederum zu einer *unzipping reaction* führen. [85, 86]

In Industrie und Literatur werden daher fast ausschließlich Homopolymere mit Stabilisatoren oder Co-Polymere verwendet. Die charakteristischen Kennwerte des Homopolymers sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben DELRIN handelt es sich um industrielles Material der Firma DuPont. Dem Homopolymer wurde eine unbestimmte Menge an unbekanntem Stabilisatoren zugesetzt.

### 4.3. Polyethylenoxid

Polyethylenoxid (PEO) gehört der Substanzklasse der aliphatischen Polyoxide beziehungsweise der Polyether an. Die Struktur der Monomereinheit  $M_0$  ist  $[-O-(CH_2)_2-]_n$ .

Im kristallinen Zustand nimmt PEO eine monokline Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten  $c = 1,95$  nm entlang der Kettenachse ein [87]. Die Polymerketten liegen in einer  $7_2$  Helix vor, welche in Abbildung 4.1 (C) entlang der  $c$ -Dimension der Einheitszelle dargestellt ist.

PEO ist bekannt für hohe Kristallinitätswerte und gilt als *crystal-mobile* Polymer mit schneller intrakristalliner Kettendynamik [45]. Eine detaillierte Charakterisierung wurde von KURZ u. a. vorgenommen. [47] Der Sprungprozess lässt sich mittels einer leicht modifizierten Arrhenius-Gleichung  $\langle \tau_c \rangle = \tau_0 \cdot \left( \frac{d_c}{4,6 \text{ nm}} + 0,77 \right) \exp\left\{ \frac{E_a}{RT} \right\}$  beschreiben.  $\langle \tau_c \rangle$  stellt das durchschnittliche Zeitfenster zwischen zwei Einzelsprüngen dar. Die Aktivierungsenergie  $E_a = 64,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und der Parameter  $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-18} \text{ s}$  wurden Molekulargewichts-übergreifend bestimmt. In PEO zeigt der Sprungprozess eine leichte Abhängigkeit von der kristallinen Dicke  $d_c$ . Um eine energetisch äquivalente Position zu erreichen, erfolgt mit dem Sprung eine Rotation um etwa  $103^\circ$  und eine effektive Translation von einem Monomer entlang der Kettenachse. Die effektive Sprunghöhe  $\Delta z_c$  beträgt  $\frac{c}{7} = 0,279 \text{ nm}$ .

PEO ist kommerziell in großer Menge und Variation in wohldefinierten Molekulargewichten erhältlich. Die charakteristischen Kenngrößen des Polymersystems sind zusammenfassend in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Schmelztemperatur  $T_m$  und die erreichbaren  $T_c$ -Bereiche von PEO und PCL liegen verhältnismäßig nah beieinander, was einen direkten Vergleich des *crystal-mobile* und des *crystal-fixed* Polymer ermöglicht.

<sup>3</sup> sogenannte Reißverschlussreaktion; schrittweiser Abbau der Polymerkette

## 4.4. Polybutylen

Polybutylen (PB-1), auch Poly(1-buten) genannt, gehört der Substanzklasse der Polyalkene beziehungsweise der Substanzklasse der Polyolefine an. Die Struktur der Monomereinheit  $M_0$  ist  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-]_n$ .

PB-1 ist ein polymorphes Material mit den bekannten Kristallformen I, II und III. [88, 89] Bei Kristallisation aus der Schmelze bildet sich Form II; die Polymerketten ordnen sich in Konformation einer  $2 \cdot 11_3$  Helix in einem tetragonalen Kristallgitter an. Die Abmessung der Einheitszelle entlang der Kettenachse beträgt  $c_{\text{II}} = 21,3 \text{ \AA}$  [90]. Durch eine spontane, irreversible Phasentransformation bildet sich aus Kristallform II die stabile Kristallform I. Die Phasentransformation ist nicht vermeidbar, lässt sich jedoch durch ein geeignetes Temperaturprogramm beschleunigen [91]. In Form I ordnen sich die Polymerketten in Konformation einer  $2 \cdot 3_1$  Helix in einem hexagonalen Kristallgitter an. Die Abmessung der Einheitszelle entlang der Kettenachse verringert sich auf  $c_{\text{I}} = 6,5 \text{ \AA}$  [90]. Abbildung 4.1 (D) und (E) zeigt Form I und II entlang des Gitterparameters  $c$ . Mit der Phasentransformation von Form II zu I wechselt das Polymer von einem *crystal-mobile* in einen *crystal-fixed* Zustand. Form II zeigt eine kontinuierliche Rotationsdiffusion der Polymerketten im Kristall. Zusammen mit den Defektsprüngen wurden in PB-1 zudem Konformationsänderungen der Seitenketten beobachtet. Mittels NMR-Experimenten bestimmen MIYOSHI und MAMUN das Zeitfenster zwischen zwei Defektsprüngen auf  $\langle \tau_c \rangle$  kleiner  $10^{-7} \text{ s}$  bei einer Temperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . In Form I konnte zudem intrakristalline Kettendynamik bis zu einer Zeitskala von  $10 \text{ s}$  ausgeschlossen werden [31].



# 5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse und deren Diskussion werden in der vorliegenden Arbeit in kumulativer Form präsentiert. Nach einer kurzen Darstellung des Projektansatzes erfolgt eine Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse. Anschließend können die Messdaten und Ergebnisse mit entsprechenden Diskussionen im Detail in den einzelnen abgedruckten Publikationen eingesehen werden.

## 5.1. Projektansatz

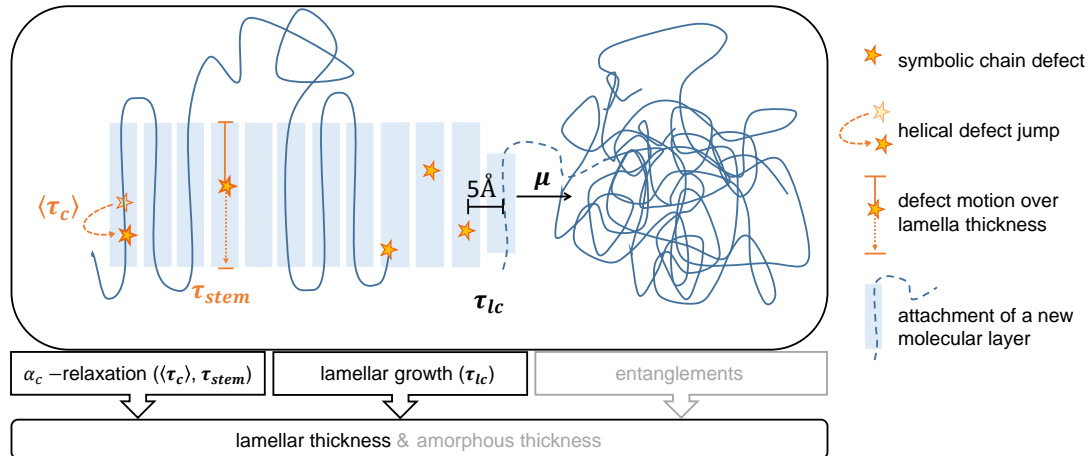
Die Doktorarbeit wurde durchgeführt im Rahmen des SFB-Transregio 102:

»**Polymere unter Zwangsbedingungen: eingeschränkte und kontrollierte molekulare Ordnung und Beweglichkeit**«

Ein generelles Ziel stellt hierbei ein breiteres Verständnis des teilkristallinen Zustandes von Polymeren dar. Die amorphe wie auch kristalline Phase der teilkristallinen Struktur haben maßgeblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Polymeren [7]. Der traditionelle Fokus liegt vor allem auf der Untersuchung der kristallinen Phase. In einem neuen Ansatz werden nun strukturelle, topologische wie auch dynamische Eigenschaften von kristalliner und amorpher Phase verknüpft. Die grundlegende Idee ist die Betrachtung des Kristallisationsprozesses als Zusammenspiel oder vielmehr als Wettbewerb zwischen kinetisch begründetem Lamellenwachstum und polymerdynamischen Prozessen der Kettenmoleküle in kristalliner wie auch amorpher Phase und die Untersuchung ihres kombinierten Effekts auf die teilkristalline Morphologie. Dabei gilt es, die wesentlichen Einflussfaktoren und daraus entstehende Beschränkungen für den Kristallisationsprozess herauszuarbeiten.

Wie in Abbildung 5.1 dargestellt, thematisiert die vorliegende Arbeit das Zusammenspiel oder vielmehr den Wettbewerb zwischen der intrakristallinen Kettendynamik (*intracrystalline chain dynamics* - ICD) und der Kinetik des Lamellenwachstums. Der kombinierte Effekt beider Prozesse auf die Dicke  $d_c$  der kristallinen Phase werden untersucht. Die ICD basiert auf Defektsprüngen im Polymerkristall und ermöglicht eine translative Kettenbewegung durch den Kristall. Die zugrunde liegenden Defekte sind mittels Sternsymbolen dargestellt. Um die Prozesse ICD und das lamellare Wachstum in Bezug setzen und bewerten zu können, muss zunächst eine geeignete Vergleichsebene gefunden werden. Hierfür werden, wie in Abbildung 5.1 angedeutet, Zeitskalen zur Beschreibung der einzelnen Prozesse eingeführt. Zudem ergeben sich immer wieder wesentliche Verknüpfungspunkte und Hinweise zur Rolle der *entanglements* und entsprechend zur Rolle amorpher Phase.

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.1.:** Schematische Darstellung der Projektidee: Die morphologische Struktur teilkristalliner Polymere wird durch die Kinetik des Kristallisationsprozesses und polymerdynamische Prozesse in kristalliner Phase ( $\alpha_c$ -Relaxation) und amorphen Bereichen (*disentanglement*-Prozess) begründet.  $\langle \tau_c \rangle$  ist die mittlere Zeitskala zwischen zwei Defektsprüngen.  $\tau_{stem}$  ist die Zeitskala der Defektbewegung über eine der Lamellendicke entsprechende Distanz.  $\tau_{lc}$  stellt die Zeitskala der Anlagerung weiterer Ketten an den bestehenden Kristall dar.  $\mu$  ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Lamelle.

Experimentell erlaubt uns ein *Multi-Method-approach*, bestehend aus Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Polarisationsmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC und FSC), eine ausführliche Untersuchung von Ursache und Auswirkungen im Kristallisationsprozess. Ausgangspunkt der einzelnen Experimente ist immer ein isothermer Kristallisationsprozess aus einer verschlauften Polymerschmelze bei einer Kristallisationstemperatur  $T_c$ . Eine systematische Variation von  $T_c$ , sowie der Wechsel zwischen den verschiedenen Polymersystemen Polycaprolacton (PCL), Polyoxymethylen (POM) und Polyethylenoxid (PEO) erlaubt eine vielfältige Variation der Zeitskala intrakristalliner Kettendynamik sowie der Kinetik des Kristallisationsprozesses. Interessante Einblicke bietet zudem die Untersuchung des Polymers Polybutylen (PB-1), welches durch einen Phasenübergang zwischen zwei kristallinen Formen vom *crystal-mobile* (existierende ICD) in den *crystal-fixed* (keine ICD) Zustand wechselt.

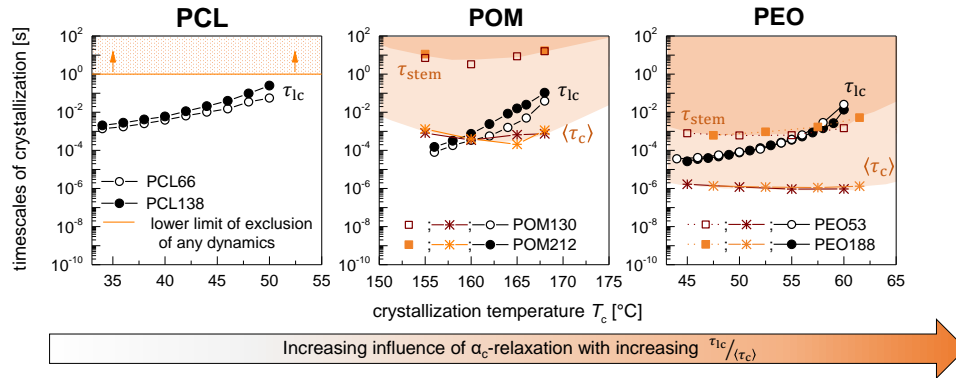
Hervorzuheben ist zudem, dass die NMR-Experimente von Dr. Ricardo Kurz und Mareen Schäfer in Kooperation mit der Fachgruppe Festkörper-NMR unter Leitung von Prof. Dr. Kay Saalwächter durchgeführt und analysiert wurden.



## 5.2. Zentrale Ergebnisse & Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die zentralen Ergebnisse mittels 5 Statements publikationsübergreifend zusammengefasst. Zu jedem Statement erfolgt eine kurze Erläuterung.

### 1. Klassifizierung von Polymersystemen in Abhängigkeit der Zeitskala intrakristalliner Kettendynamik ( $\langle\tau_c\rangle$ ) relativ zur Zeitskala des lamellaren Wachstum ( $\tau_{lc}$ )



**Abbildung 5.2.:** Vergleich der Zeitskalen der intrakristallinen molekularen Dynamik (ICD) und des Kristallwachstums für (A) PCL, (B) POM, (C) PEO für je zwei verschiedene Molekulargewichte.  $\tau_{lc}$  entspricht der Zeit, in welcher der lamellare Kristall um eine weitere molekulare Lage wächst.  $\langle\tau_c\rangle$  ist die durchschnittliche Zeit zwischen zwei helikalen Defektsprüngen der Polymerkette.  $\tau_{stem}$  beschreibt die Zeit, in welcher ein Defekt auf der Distanz der lamellaren Dicke  $d_c$  diffundiert. Die durchgängige Linie bei PCL zeigt das NMR-Detektionslimit für  $\langle\tau_c\rangle$ . Die Grafik wurde aus Manuskript [4] entnommen.

Es wurde eine neue Klassifizierungsmöglichkeit von Polymersystemen in Abhängigkeit der Zeitskala der *intracrystalline chain dynamics* relativ zur Zeitskala Lamellenwachstums erarbeitet und eingeführt. Die Betrachtung von Zeitskalen ermöglicht den direkten Vergleich verschiedener Polymersysteme auch mit sehr unterschiedlichen zugänglichen Kristallisationstemperaturbereichen.

Wie in Abbildung 5.1 schematisch skizziert repräsentiert  $\tau_{lc}$  die Zeitskala des lateralen Lamellenwachstums.  $\tau_{lc}$  beschreibt die Zeit in welcher der lamellare Kristall um eine weitere molekulare Lage ( $\approx 5 \text{ \AA}$ ) wächst und wird aus der durch Polarisationsmikroskopie zugänglichen Wachstumsgeschwindigkeit  $\mu(T_c)$  berechnet. Die Zeitskala der ICD wird durch  $\langle\tau_c\rangle$  repräsentiert, welches die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Defektsprüngen darstellt.  $\langle\tau_c\rangle$  kann mittels NMR-Experimenten ebenfalls in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur  $T_c$  bestimmt werden und ist polymerspezifisch. Eine Vielzahl dieser einzelnen Defektsprünge im Polymerkristall ermöglichen eine translative Bewegung der Polymerkette durch die Lamelle. Die zusätzlich gezeigte Zeitskala  $\tau_{stem}$  ist eine Abschätzung der Zeitskala einer diffusiven Kettenbewegung auf einer Distanz entsprechend der Lamellendicke  $d_c$ .  $\langle\tau_c\rangle$  kann somit als unteres und  $\tau_{stem}$  als oberes Zeitskalen-Limit von möglichen internen Reorganisationsprozessen der

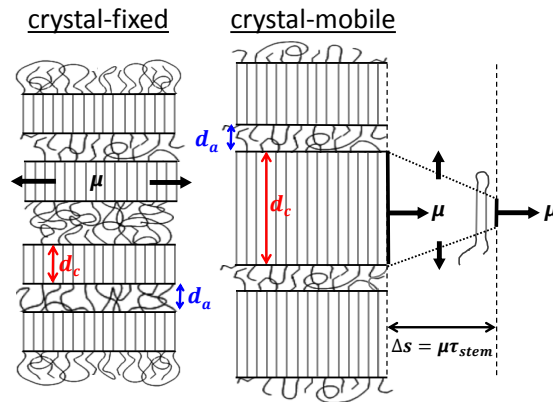
## 5. Ergebnisse und Diskussion

Polymerketten im Kristall betrachtet werden.

Ein Vergleich der Zeitskalen  $\tau_{lc}$ ,  $\langle\tau_c\rangle$  und  $\tau_{stem}$  ist für die untersuchten Polymersysteme PCL, POM und PEO in Abbildung 5.2 gezeigt. Während für PCL im zugänglichen Messbereich (bis zu 1 s) keine Defektsprünge und somit keine intrakristalline Dynamik nachgewiesen werden konnte, finden diese in POM auf ähnlicher Zeitskala wie das Lamellenwachstum und für PEO sogar auf kleinerer Zeitskala statt. Je kleiner  $\langle\tau_c\rangle$  im Vergleich zu  $\tau_{lc}$ , desto stärker ist der erwartete Einfluss der kristallinen Ketten-dynamik auf den lamellaren Wachstumsprozess. Morphologische Effekte der ICD als Einflussfaktor sollten sich daher analog der aus Abbildung 5.2 resultierenden Ordnung (Pfeilrichtung) zeigen.

Im Gegensatz zur Literatur betrachten wir nicht nur Existenz und Nicht-Existenz von intrakristalliner Dynamik, sondern berücksichtigen zudem die polymerspezifische Zeitskala der ICD, sowie etwaige Änderungen mit der Temperatur.

## 2. Charakteristische Morphologie in Abhängigkeit von Existenz und Zeitskala der intrakristallinen Kettendynamik



**Abbildung 5.3.:** Schematische Darstellung der charakteristischen *crystal-fixed* (links) und *crystal-mobile* (rechts) Morphologie teilkristalliner Polymere: Im *crystal-fixed* Fall resultiert der Kristallisationsprozess in einer scharf definierten Lamellendicke  $d_c$  und einer eher breit verteilten amorphen Dicke  $d_a$ .  $\mu$  stellt die Kristallisationsgeschwindigkeit dar. Im *crystal-mobile* Fall führt der zusätzliche, durch ICD ermöglichte Verdickungsprozess des lamellaren Kristalls zu einer scharf definierten amorphen Dicke  $d_a$  und einer eher breiten Verteilung der kristallinen Dicke  $d_c$ . Ist die ICD im Vergleich zur Zeitskala des Kristallwachstums schnell, so findet die Verdickung in einer wenige nm-langen Reorganisationszone  $\Delta s$  direkt hinter der Wachstumsfront statt. Die gezeigte Grafik wurde aus Publikation [1] entnommen.

Entsprechend der vorgeschlagenen Klassifizierung der Polymersysteme anhand des Zeitskalenverhältnisses  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$  kann eine charakteristische Morphologie mittels Röntgenkleinwinkelstreuung nachgewiesen werden. Entscheidend ist hierbei die Verwendung der im Methodenkapitel und den Publikationen erläuterten erweiterten SAXS-Analyse. Diese ermöglicht zusätzlich zur Bestimmung der amorphen Dicke  $d_a$  und der kristallinen Dicke  $d_c$  auch die Bestimmung der zugehörigen Verteilungsbreiten  $\sigma_{a/c}$ .

Es zeigt sich im *crystal-fixed* Fall PCL (keine ICD oder  $\tau_{lc} \ll \langle\tau_c\rangle$ ) eine scharf definierte kristalline Dicke  $d_c$  und im Verhältnis dazu eine breiter verteilte amorphe Dicke  $d_a$ . Ein gegensätzliches Bild ergibt sich im *crystal-mobile* Fall. Es wird eine scharf definierte amorphe Dicke  $d_a$  und eine eher breit verteilte und im Vergleich zu  $d_a$  große kristalline Dicke  $d_c$  beobachtet. Die resultierende Morphologie ist schematisch in Abbildung 5.3 dargestellt. Im Fall PEO mit  $\tau_{lc} \gg \langle\tau_c\rangle$  entsteht diese charakteristische *crystal-mobile* Morphologie bereits maßgeblich während der Primärkristallisation. Ursächlich hierfür sind die durch schnelle ICD ermöglichten Reorganisationsprozesse, welche unmittelbar an der Wachstumsfront der Lamellen einsetzen und in einer zusätzlichen Verdickung der Lamellen resultieren. Dass die Morphologie durch das Zeitskalenverhältnis  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$  bestimmt wird, verdeutlicht insbesondere der Fall  $\tau_{lc} \approx \langle\tau_c\rangle$ . Die Zeitskala der durch Defektwanderung ermöglichten Reorganisationsprozesse  $\tau_{stem}$  ist im Vergleich zu dem Lamellenwachstum drastisch erhöht. Entsprechend verschiebt sich der resultierende

## 5. Ergebnisse und Diskussion

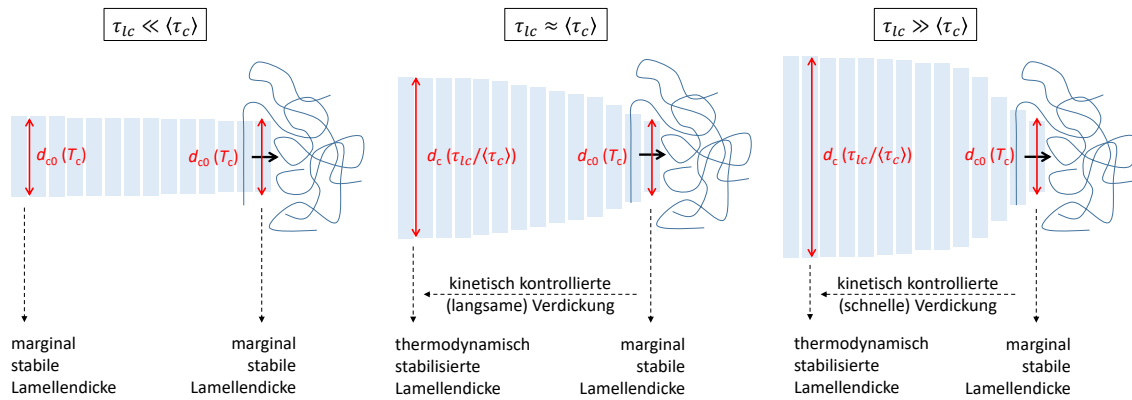
Verdickungsprozess der Lamellen über den Bereich der Primärkristallisation hinaus, zu höheren Zeitskalen. Für POM kann somit die Ausprägung der charakteristischen *crystal-mobile* Morphologie über einen Zeitraum von mehreren Tagen beobachtet werden. Bei geeigneter Wahl der Kristallisationstemperatur  $T_c$  kann zudem der zeitliche Übergang von einer eher an *crystal-fixed* erinnernden Morphologie während der Primärkristallisation zu einer eindeutigen *crystal-mobile* Morphologie beobachtet werden.

Die beschriebene charakteristische Morphologie in Abhängigkeit von Existenz und nicht Existenz der intrakristallinen Kettendynamik ist konsistent mit der Beobachtung von BOYD; Polymere mit ICD weisen generell eine erhöhte Kristallinität ( $X_c > 50\%$ ) auf. [28, 29]

Verschiedene NMR-Studien liefern Hinweise auf eine analog schnelle ICD von Polyethylen (PE) wie in PEO, oder aber eine ICD, welche zwischen PEO und POM einzuordnen ist [92, 93]. Zusätzlich gilt PE in der Literatur als typisches Beispiel für *lamellar thickening* [12, 13, 92, 94, 95], womit sich PE ebenfalls gut in das obige Bild einfügt. Weiterhin konnte für das *crystal-mobile* PB-1 (Kristallform II) ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit eine *crystal-mobile* Morphologie hinsichtlich  $d_a$ ,  $d_c$  und den zugehörigen Verteilungsbreiten nachgewiesen werden. PB-1 stellt einen Sonderfall dar, welcher in Statement 5 genauer betrachtet wird. Zudem gilt Polybutylenterephthalat (PBT) als *crystal-fixed* Polymer. Ein entsprechend scharf definiertes  $d_c$  und ein eher breit verteiltes  $d_a$  ( $X_c < 50\%$ ) konnte kürzlich durch SAXS-Messungen von TODA nachgewiesen werden [96].

In den meisten Kristallisationstheorien wird implizit angenommen, dass das entsprechende Modell für alle Polymersysteme gültig ist. Die hier beobachteten fundamentalen Unterschiede in der Morphologie zeigen jedoch die Notwendigkeit einer differenzierteren Betrachtung in Bezug auf die vorangegangene Klassifizierung oder zumindest in Bezug auf *crystal-fixed* und *crystal-mobile* Polymere. Die scharf definierte Lamellendicke  $d_c$  im *crystal-fixed* Fall scheint die Annahme eines Kristallisationsmodell mit Fokus auf  $d_c$  nach klassischem Bild zu rechtfertigen. Dem steht eine breit verteilte Lamellendicke im *crystal-mobile* Fall entgegen. Die hierbei scharf definierte amorphe Phase legt vielmehr einen durch  $d_a$  kontrollierten oder limitierten Kristallisationsprozess nahe.

### 3. Qualitatives Kristallisationsmodell zur Polymersystem-übergreifenden Erklärung der Lamellendicke $d_c$ in Abhängigkeit von $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$



**Abbildung 5.4.:** Schematische Darstellung des Kristallisationsprozesses einer Lamelle in Abhängigkeit des Verhältnisses der für die Klassifizierung genutzten Zeitskalen  $\tau_{lc}$  und  $\langle\tau_c\rangle$

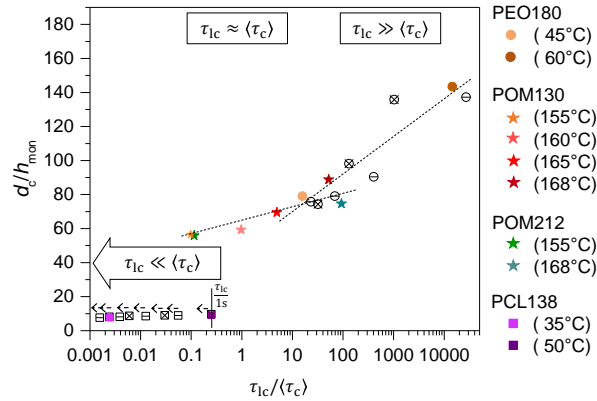
Die Statements 1 und 2 verdeutlichen die Notwendigkeit eines Kristallisationsmodells in Abhängigkeit der Klassifizierung nach  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$ . Unterschiede im Kristallisationsprozess wurden bereits in Abbildung 5.3 qualitativ angedeutet und sind nun in detaillierterer Form in Abbildung 5.4 dargestellt. Zusätzlich zu den bereits aufgelisteten Experimenten fließen hierbei auch die Ergebnisse von Heizexperimenten in Röntgenkleinwinkelstreuung und der dynamischen Differenzkalorimetrie ein. Änderungen der Strukturparameter im Heizlauf, sowie Position und Anzahl von Schmelzsignalen in DSC und FSC erlauben eine Bewertung der thermischen Stabilität der Lamellen.

Der isotherme Kristallisationsprozess beginnt generell mit der Ausbildung einer Lamellendicke  $d_{c0}$  marginaler Stabilität.  $d_{c0}$  ist abhängig von der Kristallisationstemperatur  $T_c$  und schmilzt unmittelbar bei Überschreiten von  $T_c$ . Im *crystal-fixed* Fall bleibt  $d_{c0}$  über lange Beobachtungszeiträume erhalten, es kann nur ein geringfügiges Ansteigen der Lamellendicke beobachtet werden. Im *crystal-mobile* Fall setzt ein zusätzlicher Verdickungsprozess der Lamellen ein, ermöglicht durch Reorganisation beziehungsweise der translativen Kettenbewegung durch ICD. Dieser Verdickungsprozess geht einher mit einer zusätzlichen thermodynamischen Stabilisierung der Lamellen, worauf in Statement 4 eingegangen wird. Der Verdickungsprozess ist kinetisch kontrolliert, was durch Variation von  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$  und der daraus resultierenden unterschiedlichen Zeitskala der Verdickung verdeutlicht wurde. Aus NMR-Experimenten ergeben sich keine Hinweise auf eine wesentliche Verlangsamung der ICD mit steigender Lamellendicke. Die scharf definierte amorphe Phase legt dagegen nahe, dass ein lokales Gleichgewicht mit der amorphen Phase die Lamellendicke im *crystal-mobile* Falle limitiert. Dies steht im Einklang zu den Annahmen von IWATA; die finale teilkristalline Struktur wird durch eine minimale amorphe Phase charakterisiert, was ein lokales Gleichgewicht zwischen der Triebkraft des Verdickungsprozesses und den topologischen Beschränkungen in der amorphen Phase nahe legt. [25] Die topologischen Einschränkungen nehmen mit stei-

## 5. Ergebnisse und Diskussion

gender Anzahl benachbarter Lamellen zu. Der Verdickungsprozess wird zunehmend eingeschränkt. Somit hängt die erreichbare Lamellendicke eines Polymersystems nicht nur von der Existenz der ICD, sondern ebenfalls von der Zeitskala der ICD relativ zum lateralen Lamellenwachstum ab.

Das Modell bestätigt sich durch eine Auftragung der Lamellendicke  $d_c$  gegen  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$  wie in Abbildung 5.5 gezeigt.  $d_c$  beziehungsweise die auf die Monomerhöhe normierte Lamellendicke  $d_c/h_{mon}$  steigt für die untersuchten Polymersysteme PCL, POM und PEO in ihrem Absolutwert systematisch mit  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$ .

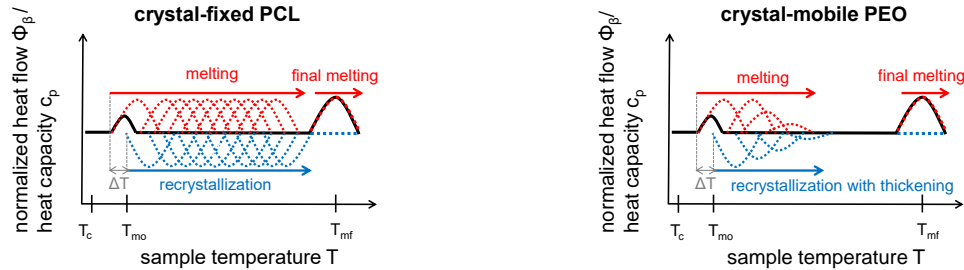


**Abbildung 5.5.:** Auf die Monomerhöhe im Polymerkristall  $h_{mon}$  normierte Lamellendicke  $d_c$  nach Ende der Primärkristallisation in Abhängigkeit von  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$  für PCL, POM und PEO. In Abhängigkeit von  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$  sind unterschiedliche Kristallisationsregime sichtbar. Die gestrichelten Linien dienen der Führung des Auges. Die gefüllten Symbole sind Datenpunkte aus Manuskript [4] gemessen bei unterschiedlichen  $T_c$ . Die offenen Symbole repräsentieren bereits veröffentlichte Daten aus Publikation [1] für PCL (Quadrate) und PEO (Kreise). Für PCL wurde ein konstanter Wert von 1 s für  $\langle\tau_c\rangle$  angenommen, entsprechend dem unteren Limit (Detektionslimit) einer möglichen ICD. Wie durch die Pfeile dargestellt, handelt es sich somit um ein oberes Limit für  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$ . Die Grafik wurde aus Manuskript [4] entnommen.

Mit den gezeigten Ergebnissen bestätigt sich die im Projektansatz gestellte Anfangshypothese, dass die Morphologie und speziell die kristalline Dicke von einem Zusammenspiel zwischen lamellarem Wachstum und intrakristalliner Kettendynamik bestimmt wird. Es ergibt sich ein einheitliches Bild des Kristallisationsprozesses, welches zum einen die großen Unterschiede in  $d_c$  für verschiedene Polymersysteme, sowie die typische Temperaturabhängigkeit von  $d_c(T_c)$  erklärt. Insbesondere für bekannte *crystal-mobile* Polymere wie PE [14, 23] oder PEO [1] können nun die auffallend starke  $T_c$ -Abhängigkeit von  $d_c$ , sowie die verhältnismäßig hohen Absolutwerte von  $d_c$  im Vergleich zu *crystal-fixed* Polymeren wie PCL [1], PET [24], PBT [97] oder sPP [98] erklärt werden.

Im Fall  $\tau_{lc} \approx \langle\tau_c\rangle$  findet der lamellare Verdickungsprozess auf einer Zeitskala größer als die Primärkristallisation statt. Maßgebliche Strukturänderungen können in einem Zeitfenster (Stunden bis Tage) größer als das typische Messfenster experimenteller Methoden auftreten. Die Vergleichbarkeit von Strukturdaten wird in diesem Fall nur unter Angabe des Messzeitpunktes ( $t_c$ ) gewährleistet.

#### 4. Thermische Stabilität der Lamellen in Abhängigkeit der intrakristallinen Kettendynamik und Auswirkungen auf Schmelz- und Rekristallisationsverhalten



**Abbildung 5.6.:** Schematische Darstellung zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Schmelz- und Rekristallisationsverhaltens von *crystal-fixed* und *crystal-mobile* Polymeren anhand der Beispiele PCL und PEO; gezeigt ist die Überlagerung von Schmelzsignalen (rot) und Rekristallisationssignalen (blau) während eines FSC-Heizlaufes nach isothermer Kristallisation bei  $T_c$ . Das resultierende Signal als Summe beider Beiträge ist in schwarz dargestellt.  $T_{mo}$  stellt die Schmelztemperatur der bei  $T_c$  kristallisierten Struktur und  $T_{mf}$  die finale Schmelztemperatur dar. Die gezeigten Grafiken wurden aus [2] entnommen.

Heizexperimente im Rahmen der Röntgenkleinwinkelstreuung lassen erste Rückschlüsse auf Schmelz- und Rekristallisationsprozesse der Polymerkristallite zu. Bei schrittweisem Heizen des *crystal-fixed* PCL über  $T_c$  hinaus kann ein Anstieg der Lamellendicke beobachtet werden. Das beobachtete Verhalten spricht für eine marginal stabile Lamellendicke, welche einem kontinuierlichen Schmelz- und Rekristallisationsprozess unterliegt. Im *crystal-mobile* Fall PEO wird dagegen eine Stabilisierung der Lamellendicke, also ein konstanter Wert  $d_c$  weit über die Kristallisationstemperatur hinaus beobachtet. Für POM zeigt das Einsetzen des Schmelzprozesses eine starke Abhängigkeit von der Kristallisationszeit  $t_c$ . Dies steht im Einklang zu Statement 3 und verdeutlicht die Abhängigkeit der thermischen Stabilisierung von  $t_c$  und im Kontrast zu PEO die Abhängigkeit des *lamellar thickening* von  $\tau_{lc} / \langle \tau_c \rangle$ .

Experimente mittels *Fast Scanning Calorimetry* ermöglichen eine weitere unabhängige Überprüfung des Schmelz- und Rekristallisationsverhaltens. Die hohen Kühlraten lassen zudem die Untersuchung isothermer Kristallisation im für einen mittels SAXS nicht zugänglichen Niedrigtemperaturbereich bis zu  $-45^\circ\text{C}$  zu. Die hohen Heizraten ermöglichen anschließend die Auflösung schneller Reorganisations- beziehungsweise Rekristallisationsprozesse im Heizlauf. Die grundlegenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 in einer schematischen Darstellung von endothermen und exothermen Signalen des Schmelzprozesses und des Re-/Kristallisationsprozesses in DSC und FSC zusammengefasst.

Für *crystal-fixed* PCL kann ein kontinuierlicher Schmelz- und Rekristallisationsprozess im Heizlauf für alle Kristallisationstemperaturen bestätigt werden. Mittels FSC kann der Schmelzprozess der original bei  $T_c$  kristallisierten Lamellen aufgelöst werden ( $T_{mo}$ ).

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Schmelz- und Rekristallisationsprozess stehen in einem kinetischem Wettbewerb zueinander. Wird der Re-/Kristallisationsprozess mit steigender Temperatur zu langsam setzt der finale Schmelzprozess ein ( $T_{mf}$ ). Als zentrales Ergebnis der FSC-Messungen verifiziert das Einsetzen des Schmelzprozesses unmittelbar nach Überschreiten von  $T_c$  die in Statement 3 hypothetisierte marginale Stabilität der bei  $T_c$  kristallisierten Lamellen.

Für tiefe Temperaturen wird die temperaturabhängige ICD vernachlässigbar langsam, entsprechend zeigt das eigentlich *crystal-mobile* PEO ein analoges Verhalten zu PCL. Erst mit ansteigenden Temperaturen im Heizlauf führt die ICD zu einer zunehmenden Lamellenverdickung im Rekristallisationsprozess. Die daraus resultierende Stabilisierung der Lamellen führt zu einer zunehmenden Unterdrückung des kontinuierlichen Schmelz- und Rekristallisationsprozesses bis zu dessen Erliegen. Die Ergebnisse für PEO bestärken die Annahme in Statement 3, dass der Kristallisationsprozess für *crystal-mobile* Polymere vor Einsetzen des Verdickens ebenfalls mit einer marginal stabilen Lamellendicke  $d_{c0}$  beginnt.

Methodisch bedeutet dies im Extremfall eine unterschiedliche Bewertung von Heizsignalen in vergleichsweise langsamen DSC-Messungen. Während für PCL der Schmelzpeak einer rekristallisierten Struktur gemessen wird, kann in PEO bei ausreichend hohem  $T_c$  das Schmelzsignal der ursprünglichen, bereits im Kristallisationsprozess verdickten, Struktur gemessen werden.

Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu der von HOFFMAN und WEEKS etablierten Extrapolationsprozedur zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_m^\infty$ . [41] Für eine detaillierte Diskussion wird hierbei auf die zugehörige Publikation verwiesen.



### 5. Sonderfall PB-1: crystal-mobile Morphologie im crystal-fixed Zustand

Das Polymer Polybutylen (PB-1) kann in unterschiedlichen Kristallformen vorliegen. Bei Kristallisation aus der Schmelze nimmt es typischerweise eine tetragonale Kristallform (Phase II) ein. Durch eine spontane irreversible *solid-solid* Phasentransformation bildet sich daraus eine hexagonale Kristallform (Phase I). Die Phasentransformation ist nicht vermeidbar, kann aber durch ein geeignetes Temperaturprotokoll beschleunigt werden.

Eine intrakristalline Dynamik kann nur in Phase II nachgewiesen werden. PB-1 ändert somit seinen Zustand durch die Phasentransformation von *crystal-mobile* zu *crystal-fixed*. Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung wurden erstmals beide Phasen an derselben Probe im direkten Vorher-Nachher-Vergleich morphologisch untersucht. Die Verwendung der erweiterten SAXS-Analyse ermöglicht neben der Bestimmung von  $d_a$  und  $d_c$  ebenfalls die Bestimmung der Verteilungsbreiten. Die beobachtete Morphologie entspricht der in Statement 2 beschriebenen charakteristischen *crystal-mobile* Morphologie. Die Phasentransformation führt nur zu einem geringfügigen Anstieg der Lamellendicke, weniger als theoretisch erwartet. Zusätzlich führt der Anstieg in der Packungsdichte der hexagonalen Kristallform zu lateralen Brüchen in den Lamellen, was sich durch ein zusätzliches Streusignal in den Intensitätskurven  $I(q)$  der Röntgenkleinwinkelstreuung äußert. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die *crystal-mobile* Morphologie in weiten Teilen die mechanischen Eigenschaften von PB-1, auch im *crystal-fixed* Zustand bestimmt.

Die Kombination der SAXS-Ergebnisse mit DSC-Messungen erlaubt zudem eine verbesserte Abschätzung der Schmelzenthalpien  $H_{\text{ideal}}$  für beide Kristallphasen. Für Phase I steht  $H_{\text{ideal}} = 116 \text{ J g}^{-1}$  im Einklang mit den existierenden Literaturwerten ( $H_{\text{ideal}} = 107 \text{ J g}^{-1}$  bis  $143 \text{ J g}^{-1}$ ). Die Literaturwerte von  $H_{\text{ideal}}$  von Phase II streuen über einen weitaus größeren Bereich von  $H_{\text{ideal}} = 58 \text{ J g}^{-1}$  bis  $145 \text{ J g}^{-1}$ , was die Bestimmung der Kristallinität aus DSC-Daten kompliziert gestaltet. Hier unterstützt unsere Abschätzung von  $H_{\text{ideal}} = 60 \text{ J g}^{-1}$  den unteren Bereich existierender Literaturwerte (siehe Seite A-15).

### 5.3. Publikationen

Die Ergebnisse der nachfolgenden Publikationen wurden in die Arbeit einbezogen und können für Details zu Proben, Methoden, experimentellem Design, Messdaten, Ergebnissen und Diskussion eingesehen werden.

1. ab Seite 53 (SI im Anhang ab Seite A-2)  
SCHULZ, M.; SEIDLITZ, A.; KURZ, R.; BÄRENWALD, R.; PETZOLD, A.; SAALWÄCHTER, K.; THURN-ALBRECHT, T.; *The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers* Macromolecules 51, 8377-8385 (2018)
2. ab Seite 63 (SI im Anhang ab Seite A-4)  
SCHULZ, M.; SEIDLITZ, A.; PETZOLD, A.; THURN-ALBRECHT, T.; *The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers*, Polymer 196, 122441 (2020)
3. ab Seite 73 (SI im Anhang ab Seite A-5)  
Manuskript (*under revision*):  
SCHULZ, M.; SCHÄFER, M.; SAALWÄCHTER, K.; THURN-ALBRECHT, T.; *Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers*
4. ab Seite 90 (SI im Anhang ab Seite A-15)  
QIAO, Y.; SCHULZ, M.; WANG, H.; CHEN, R.; SCHÄFER, M.; THURN-ALBRECHT, T.; MEN, Y.; *Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering*, Polymer 195, 122425 (2020)

Hinweis: In der pdf-Version der vorliegenden Arbeit sind die angegebenen Seitenzahlen per Hyperlink mit der entsprechenden Position im Dokument verknüpft.

### 5.3.1. The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers

Im Folgenden wird ein Nachdruck der Publikation [Schulz et. al, *Macromolecules* 2018, 51, 8377-8385] gezeigt. Die zugehörigen *Supplementary Information* befinden sich im Anhang ab Seite A-2.

#### **Inhalt:**

Die Publikation beinhaltet den Beginn der Untersuchungen und konzentriert sich zunächst auf die Modellsubstanzen PCL und PEO als Beispiel eines *crystal-fixed* und *crystal-mobile* Polymers. Beide Polymere besitzen eine vergleichsweise einfache chemische Struktur, sind kommerziell in verschiedenen wohldefinierten Molekulargewichten erhältlich und besitzen ähnliche Schmelztemperaturen und Kristallisationsbereiche, was eine direkte Vergleichbarkeit der Polymersysteme ermöglicht.

Die Publikation fokussiert sich auf die Strukturuntersuchung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung in Abhängigkeit verschiedener Kristallisationstemperaturen des jeweiligen Polymersystems. Die Analyse der SAXS-Daten wird vergleichend anhand beider Polymersysteme dargestellt. Es ergibt sich das Bild einer charakteristischen Morphologie für jeweils *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymere. Mit Bezug auf bereits veröffentlichte NMR-Daten wird ein Zeitskalen-Vergleich zwischen lamellarem Wachstum und intrakristalliner Kettendynamik erarbeitet, was erste Rückschlüsse auf ein unterschiedlichen Kristallisationsprozess erlaubt. Während für PCL intrakristalline Kettendynamik bis zu einer Zeitskala von 1 s ausgeschlossen werden kann, findet diese in PEO auf einer kleineren Zeitskala als das Lamellenwachstum statt. Es ergibt sich die Hypothese, dass für *crystal-mobile* Polymere die lamellare Dicke ein Ergebnis des Zusammenspiels/Wettbewerbs von molekularer Dynamik und der Kinetik des lateralen Lamellenwachstums ist.

Mit Bezug auf existierende Kristallisationsmodelle wird die Notwendigkeit der Unterscheidung zwischen *crystal-fixed* und *crystal-mobile* Polymere diskutiert. Zusätzliche Heizexperimente in SAXS zeigen, im Einklang zur beobachteten Morphologie, ein unterschiedliches Schmelz- und Rekristallisationsverhalten beider Polymere.

#### **Autorenbeiträge:**

*Investigation, Validation, Data analysis, Visualization, Writing – original draft*

Der nachfolgende Artikel wurde in *Macromolecules (ACS Publications)* publiziert.

Link zur Website des Herausgebers:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.8b01102>

Es wurden keine Änderungen vorgenommen. Für eine weitere Verwendung des Materials ist eine Genehmigung durch ACS notwendig.



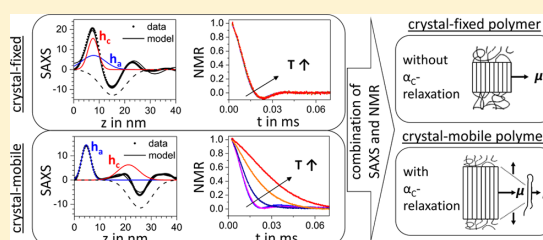
## The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers

Martha Schulz, Anne Seidlitz, Ricardo Kurz, Ruth Bärenwald, Albrecht Petzold, Kay Saalwächter,<sup>1</sup> and Thomas Thurn-Albrecht<sup>1\*</sup>

Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle, Germany

### Supporting Information

**ABSTRACT:** Semicrystalline polymers have been classified into crystal-mobile and crystal-fixed polymers, depending on the existence or absence of intracrystalline chain dynamics. Although it was claimed that polymers with intracrystalline chain dynamics generally have a higher crystallinity, its effect on the semicrystalline morphology is not known in detail. Using a new approach for the quantitative analysis of small-angle X-ray scattering data, we compare the structural characteristics of fully crystallized samples for two model polymers with and without chain motion in the crystallites. Whereas for crystal-fixed polymers the semicrystalline morphology is characterized by lamellar crystals of well-defined thickness and marginal stability, the intracrystalline dynamics leads to additional stabilization of the crystals during growth and a minimization of the amorphous layers characterized by a well-defined thickness. Results of <sup>1</sup>H solid-state NMR experiments enable us to determine the time scale of intracrystalline chain dynamics in the relevant temperature range and to relate it to the time scale of crystal growth. If both processes act on the same time scale, the crystallization process is an interplay between crystal growth and stabilization by reorganization enabled by intracrystalline mobility. Viewing this competition as fundamental for the formation of the semicrystalline morphology, seemingly contradictory models suggested in the past to describe polymer crystallization can at least be partially reconciled.



### I. INTRODUCTION

The characteristic morphological feature of semicrystalline polymers crystallized from the melt is a nanoscopic two-phase structure of thin lamellar crystals separated by amorphous layers. This structure is to a large extent responsible for the mechanical properties.<sup>1</sup> The thickness of the crystals is often relatively uniform and depends on the crystallization temperature. Their shape is related to the anisotropic crystal structure; the polymer chains run parallel or under a certain oblique angle to the thin dimension. It is mostly assumed that this structure is a nonequilibrium structure, which is experimentally supported by the observation of a melting point depression depending on crystal thickness, described by the Gibbs–Thomson equation.<sup>1</sup> The question as to which factors control the thickness of the crystalline and amorphous layers has been under investigation for a long time, but there is no general agreement about a theoretical model explaining these characteristic dimensions. Different approaches making different fundamental assumptions about the processes taking place have been formulated. In general, there is agreement that the thermal stability of the thin crystals depends on their thickness. This assumption implies that for a given crystallization temperature  $T_c$  a minimal crystal thickness exists; thinner crystals are thermodynamically unstable. But beyond this thermodynamic criterion, additional factors have to play a role.

In the kinetic models the selection of a certain crystal thickness occurs due to the kinetics of crystal growth; the crystals

that grow the fastest dominate. It is assumed that the rate of crystal growth is limited by an activated process like secondary nucleation,<sup>2,3</sup> by removal of pinning defects,<sup>4,5</sup> or simply by chain dynamics.<sup>6</sup> In consequence, the thinner crystals grow faster. Once a stable crystal has formed, it is assumed that no further structural changes will take place. On the other hand, it is often assumed that crystal growth happens in several stages and is intimately coupled to crystal reorganization processes. In these multistage models the crystal thickness is a result of reorganization processes that are based on either the existence of intracrystalline chain dynamics<sup>7–9</sup> or a size-dependent stability of different crystal phases<sup>10</sup> or a mesophase.<sup>11,12</sup> In the first case the final crystal thickness is set by a kinetic criterion and in the latter case by thermodynamics. In a related approach it is assumed that the growing crystal thickness is in fact counterbalanced by forces arising from the concentration of entanglements in the neighboring amorphous regions.<sup>13</sup> Indications for entanglements effects limiting crystal thickness were also found in recent molecular dynamics simulations of polymer crystallization.<sup>14</sup>

On the experimental side progress in quantitative analysis of structure and dynamics has been rather slow. Many of the original ideas are based on calorimetric experiments and

Received: May 25, 2018

Revised: September 12, 2018

Published: October 16, 2018

Table 1. Sample Characteristics and Thermal Properties<sup>a</sup>

sample	$M_w$ [kg/mol]	$M_n$ [kg/mol]	$R_{max}$ [nm]	$M_e$ [kg/mol]	$T_m$ [°C]	$X_{C,DSC}$ [%]	$X_{C,SAXS}$ [%]
PCL66	65.8	43.4	184.1	$2.5 \pm 0.5^{25}$	61	45.6	49.6
PCL138	138.1	97.4	413.2		62	38.1	43.6
PEOS3	52.9	44.5	281.6	$2.00^{26}$	65	82.1	82.0
PEO188	188	–	–		65	70.9	70.3

<sup>a</sup>The melting temperatures correspond to the peak maxima of DSC heating scans (rate of 10 K/min). The crystallinities were obtained for samples crystallized isothermally at  $T_c = 45$  °C.

polyethylene (PE) as simple model material. From today's perspective this is a somewhat unfortunate combination for several reasons. Differential scanning calorimetry (DSC) gives no direct information about the morphology, and if the results are interpreted in terms of crystal thickness, a relation between crystal thickness and melting temperature has to be made. But from the more recent work on ultrafast scanning calorimetry it is known that the accessible heating rates are much lower than the typical rates, with which semicrystalline polymers reorganize during heating. Melting phenomena measured by DSC are therefore often difficult to interpret.<sup>15</sup>

From NMR experiments, on the other hand, much more is nowadays known about intracrystalline molecular dynamics. The mobility in the crystalline phase is caused by the  $\alpha_c$ -relaxation, and it is known that semicrystalline polymers can be divided in two classes, namely so-called crystal-mobile and crystal-fixed polymers, depending on the existence of an  $\alpha_c$ -relaxation.<sup>16</sup> Polyethylene actually has a high mobility in the crystalline state,<sup>16,17</sup> leading to a strong tendency to reorganize during crystallization. The well-known lamellar thickening during primary crystallization is an example.<sup>18</sup> The experimentally determined crystal thickness therefore depends not only on the crystallization temperature but also on the crystallization time. This fact was not taken into account sufficiently in the formulation of early kinetic crystallization models. In the multistage models also a clear distinction between crystal-mobile and crystal-fixed polymers is missing. Only Boyd pointed out rather early that typically crystal-mobile polymers have a higher crystallinity.<sup>19,20</sup>

However, a detailed analysis of the semicrystalline morphology resulting from possibly different crystallization processes in polymers from the two different classes has to our knowledge not yet been performed. For this purpose we here use a novel experimental approach. Small-angle X-ray scattering (SAXS) with a new quantitative method of analysis gives us not only the average crystal thickness but also the average thickness of crystalline and amorphous regions as well as the widths of the corresponding distributions. On the other hand, we use <sup>1</sup>H solid-state NMR experiments to determine the time scale of the  $\alpha_c$ -relaxation on a microscopic level directly in the temperature range relevant for crystallization and compare it to the time scale of crystal growth.

With these tools we observe clear differences in the final semicrystalline morphology between two polymers taken as model systems for crystal-mobile and crystal-fixed polymers that can be rationalized by taking into account the role of the  $\alpha_c$ -process in stabilizing the semicrystalline morphology during the growth process. The semicrystalline morphology results from different processes in the two cases, which have to be treated separately. A unifying picture can be formulated by comparing the time scales of crystal growth and of crystal reorganization determining together the nature of the non-equilibrium structure in semicrystalline polymers.

## II. SAMPLE PREPARATION

As crystal-mobile and crystal-fixed model samples, we chose poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(*ε*-caprolactone) (PCL) with two different molecular weights. In all cases the molecular weight  $M$  is larger than the entanglement molecular weight  $M_e$  and the contour length  $R_{max}$  is larger than the typical dimensions of the semicrystalline structure, such that the experiments are representative for crystallization from an entangled melt without oligomer effects as e.g. integer folding. PCL is crystal-fixed while PEO is crystal-mobile<sup>16,21,22</sup> and both are well suited for NMR experiments (cf. below). The sample characteristics are given in Table 1. The samples are named after the molecular weight  $M_w$ , which was determined by GPC analysis. For PCL we used THF as a solvent and a polystyrene calibration, for PEO the solvent was water, and a PEO calibration was used. As PEO samples with high molecular weight (PEO188) could not be separated by GPC, the molecular weight was estimated from a comparison of the melt viscosity determined by measurements of the dynamic shear modulus, assuming  $\eta \propto M^\nu$ . The exponent  $\nu = 3.27$  was determined from a series of samples with lower molecular weight. For the calculation of  $R_{max}$  we used the true  $M_w$  by applying a conversion factor of 0.56 to the measured values as published for PCL in THF for  $M_w$  above ca. 10 kg/mol.<sup>23</sup>

To verify that the two polymers had different crystallinities, we used the melting enthalpy measured by differential scanning calorimetry (DSC);  $X_{C,DSC} = \Delta H / \Delta H_{100}$ . Here  $\Delta H$  is the measured melting enthalpy and  $\Delta H_{100}$  the extrapolated melting enthalpy for a 100% crystalline sample (PCL:  $\Delta H_{100} = 157$  J/g; PEO:  $\Delta H_{100} = 196.82$  J/g<sup>24</sup>). The linear crystallinities obtained from SAXS measured at  $T_c = 45$  °C fit very well for PEO and are also in a reasonable agreement with the DSC values for PCL.

PCL66 and PCL188 were supplied by Scientific Polymer Products, Inc., PEOS3 was from Polymer Standards Service, and PEO188 was from Polymer Source, Inc.

## III. METHODS

**III.A. Small-Angle X-ray Scattering (SAXS).** SAXS is the classical method for a quantitative morphological analysis of semicrystalline polymers.<sup>1,27</sup> We here use a new extended method of analysis giving more complete structural information. The method is described in detail in ref 28. We here give a brief account of the approach and describe the most important steps. The morphology of semicrystalline polymers can be described as consisting of stacks of laterally extended crystalline lamellae with thickness  $d_c$  separated by amorphous layers with thickness  $d_a$ .<sup>1</sup> For the chosen polymer systems this two-phase behavior is well-known.<sup>29–32</sup> For such systems the SAXS intensity is related to the interface distribution function (IDF)  $K''(z)$ .<sup>27</sup>

$$K''(z) = \frac{Q_c \Delta \rho^2}{2} (h_a(z) + h_c(z) - 2h_{ac}(z) + h_{aca}(z) + \dots) \quad (1)$$

Here  $h_a(z)$  and  $h_c(z)$  are the distributions of the amorphous and crystalline layer thicknesses,  $d_a$  and  $d_c$ .  $h_{ac}$  is the thickness distribution of the long period,  $L = d_a + d_c$ , and so on.  $K''(z)$  can be determined from  $I(s) = \frac{1}{V_c^2} \frac{d\sigma}{d\Omega}(s)$ .

$$K''_{real}(z) = 16\pi^3 \int_0^\infty [\lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4] \cos(2\pi sz) ds \quad (2)$$

For eq 2 to be valid the sample has to be isotropic.  $s = \frac{2}{\lambda} \sin \theta$  is the scattering vector.

In most practical cases only the mean crystal thickness, sometimes in addition the mean amorphous thickness, was determined, as the full analysis encounters the difficulty that the different contributions to the IDF overlap and are difficult to separate.<sup>28,33</sup> Following the description in ref 28, we here use a complete analysis of the IDF based on the paracrystalline model. If one assumes  $h_{a,c}(z)$  to be normal distributions

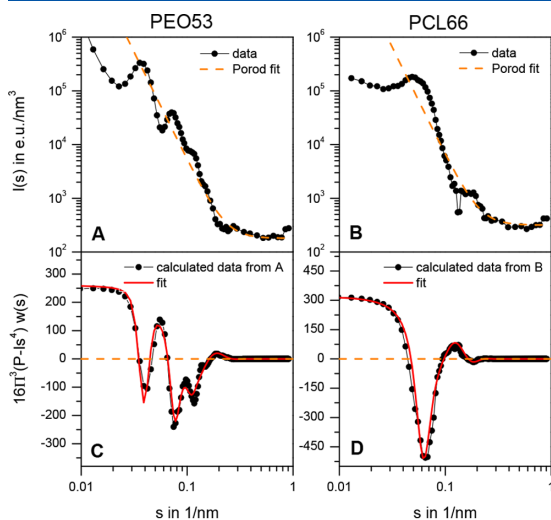
$$h_{a,c}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{a,c}} e^{-(z-d_{a,c})^2/2\sigma_{a,c}^2} \quad (3)$$

and the higher order distributions  $h_{aca...}(z)$  to be convolutions of  $h_a(z)$  and  $h_c(z)$ , an analytical model function for the integrand in eq 2 is obtained.<sup>28,34,35</sup> The expression can be compared to the data after two additional steps. The background intensity originating from density fluctuations in the liquid phase has to be subtracted from  $I(s)$ . For the remaining part of  $I(s)$  Porod's law is valid, i.e.,  $\lim_{s \rightarrow \infty} I(s) = Ps^{-4}$ .

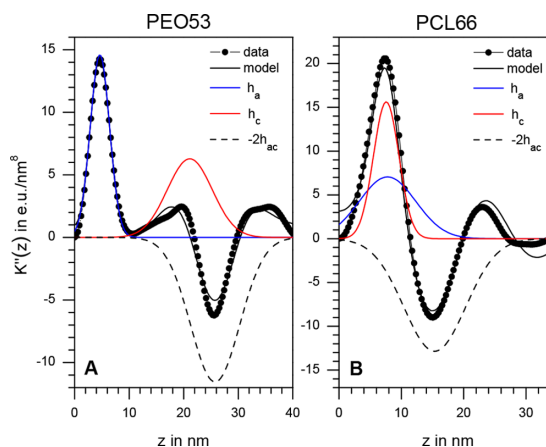
The determination of  $P$  and background is exemplarily shown in Figure 1A,B. Here we take the condition  $K''(0) = 0$  as an additional constraint.<sup>36</sup> Furthermore, to suppress the influence of noise at high scattering vectors, the data in the integrand of eq 2 are multiplied with a smoothing function  $w(s) = \exp(-4\pi^2 s^2 \sigma^2)$ , which leads to a certain smearing of  $K''(z)$ . To limit this effect, we generally chose  $\sigma$  as small as possible.  $\sigma$  was kept constant within a series of measurements; typical values are around 1.6 nm. Exemplary model fits are shown in Figure 1C,D for the data in Figure 1A,B.

The analysis illustrated in Figure 1 provides a complete set of structure parameters, namely  $d_a, d_c, \sigma_a, \sigma_c$ , and the Porod parameter  $P$ . Furthermore, it is possible to calculate the IDF  $K''(z)$  from the measured data as well as from the model functions. The IDFs resulting from the analysis in Figure 1 will be discussed in connection with Figure 2 shown in the Results section.

**III.B. NMR.** Solid-state NMR experiments are well suited to measure intracrystalline chain dynamics in semicrystalline polymers. For PEO, <sup>13</sup>C NMR exchange experiments conducted at rather low



**Figure 1.** Quantitative analysis of small-angle X-ray scattering data shown exemplarily for PEO53 and PCL66. Parts A and B show the respective original SAXS intensities  $I(s)$  measured after an isothermal crystallization at  $T_c = 45$  °C. The orange lines give the sum of the Porod scattering and density fluctuations. Parts C and D show the function  $16\pi^3 [P - I(s)s^4] w(s)$  as calculated from  $I(s)$  (cf. eq 2). The corresponding model function based on the paracrystalline model is drawn as a red line.



**Figure 2.** Function  $K''(z)$  for PEO (A) and PCL (B) at  $T_c = 45$  °C as calculated from the scattering data directly (symbols) and from the paracrystalline model function (lines). In addition, the first three contributions  $h_a, h_c$  and  $-2h_{ac}$  of  $K''(z)$  are shown. Irregularities in the calculated  $K''(z)$  are caused by remaining noise in  $I(s)$  leading to typical oscillatory contributions after Fourier transformation.

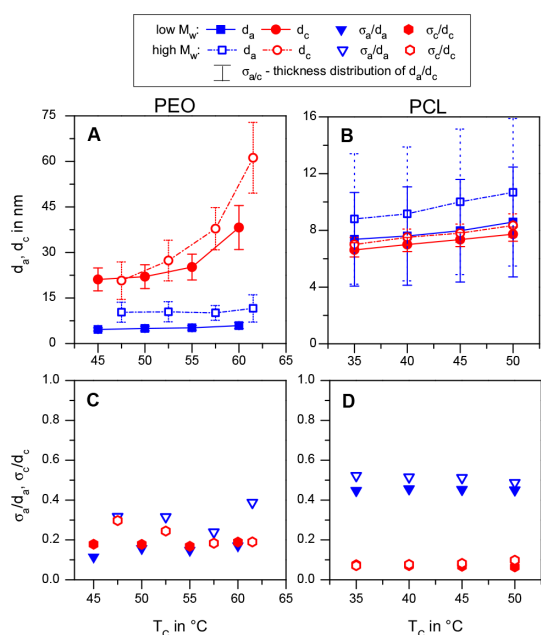
temperature probing motions on the milliseconds to seconds scale were used to identify helical jumps by individual monomer units as the molecular mechanism.<sup>37</sup> In the temperature range relevant for crystallization, the  $\alpha_c$ -process is much faster, and it can be observed by simple <sup>1</sup>H line narrowing, in analogy to the classic case of polyethylene (PE).<sup>38,39</sup> The <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H through-space dipolar coupling is orientation-dependent; therefore, in the range where rotational motion has a frequency on the order of the dipolar coupling constant, a temperature-dependent line narrowing results.

The case of PEO is advantageous, as the intra-CH<sub>2</sub> coupling tensor changes its orientation upon helical motion by  $2 \times 360^\circ/7$ , reflecting the  $7_2$  helix of PEO,<sup>37</sup> leading to strong motional averaging in the fast limit. We use time-domain NMR following previously published procedures,<sup>17,21,39</sup> using a dedicated probe at 200 MHz Larmor frequency with a dead-time of less than 3  $\mu$ s, enabling the recording of the most relevant parts of the free-induction decays (FID). As a consequence of the different molecular dynamics, the FIDs of semicrystalline polymers above  $T_g$  can be decomposed into a quickly decaying crystalline (solid) and a slowly decaying amorphous (mobile) contribution. The temperature-dependent shape of the crystalline signal for PEO enables a direct quantitative analysis of the FIDs resulting in the determination of the monomer jump correlation time  $\tau_c$  as detailed in a recent publication.<sup>22</sup>  $\langle \tau_c \rangle$  corresponds to the average residence time in a given helical raster. While we refer the reader to ref 22 for a full description of the analysis, the data shown in the Results section give a qualitative account of the observations.

The decomposition of the NMR signal gives as an additional result an NMR-based crystallinity. Agreement between crystallinities based on NMR and SAXS at the crystallization temperatures confirms the validity of the SAXS data analysis. At lower temperatures we observe in fact deviations for PCL. Exemplary results are shown in Figure 8. The differences can be understood as resulting from the characteristics of the two methods and the different nature of the amorphous regions in the two materials. Details are discussed below and in the Appendix.

## IV. RESULTS

**IV.A. Morphology from Quantitative Analysis of SAXS Data.** Figure 2 shows the IDFs  $K''(z)$  for the two data sets shown in Figure 1 along with the decomposition in  $h_a, h_c$  and  $h_{ac}$ . The data were measured after an isothermal crystallization at  $T_c = 45$  °C. The analysis reveals clear differences between



**Figure 3.** Thickness values  $d_a$  and  $d_c$  with absolute widths  $\sigma_a$  and  $\sigma_c$  (shown as “error bars”) and relative widths  $\sigma_a/d_a$  and  $\sigma_c/d_c$  of the distributions of the crystalline and amorphous layers after isothermal crystallization vs crystallization temperature  $T_c$  for PEO (A, C) and PCL (B, D). All measurements were performed at the respective crystallization temperature  $T_c$ . The specifications low and high molecular weights refer to the samples listed in Table 1.

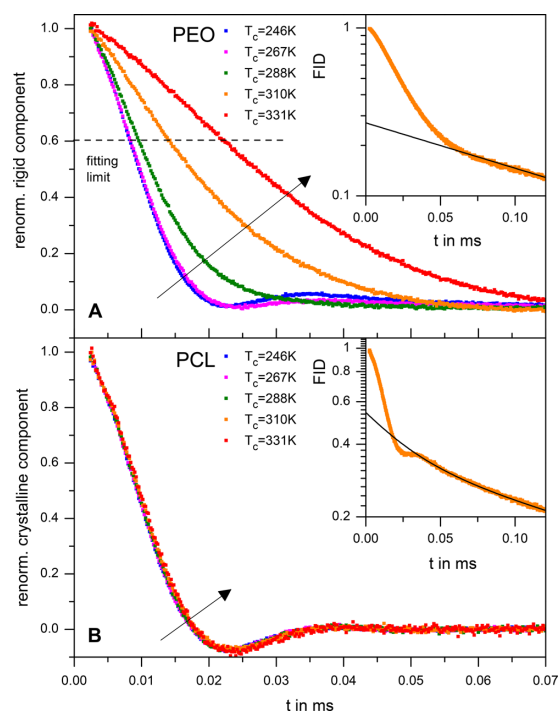
PEO and PCL. While for PEO the distributions for  $d_c$  and  $d_a$  are well-separated and  $d_c$  is much larger than  $d_a$ , for PCL the two distributions overlap and the mean values are similar. These findings are consistent with expectations from the crystallinity values. Note that the contributions from  $d_a$  and  $d_c$  can be distinguished from measurements taken during melting, where  $d_a$  increases more strongly than  $d_c$  due to the initial melting of some thinner crystals.

Furthermore, the decomposition allows for the determination of the widths  $\sigma_a$  and  $\sigma_c$  of the distributions. While for PEO  $d_a$  has a more narrow distribution, in PCL  $d_c$  is better defined. Figure 3A,B, which includes a series of measurements for different temperatures and two different molecular weights for both polymers, shows that these different characteristics are systematic. Additionally the effects of temperature and molecular weight become visible. In keeping with previous observations,<sup>22,40,41</sup>  $d_c$  increases strongly with increasing  $T_c$  for PEO but only very moderately for PCL. The amorphous layers, on the other hand, show a stronger, but still small increase for PCL. Very characteristic is the broad width of the distribution  $h_a$  for PCL in comparison to  $h_c$ , which is even more strikingly visible in the normalized presentation in Figure 3D. While the general shape of  $K''(z)$  is in agreement with previous results,<sup>33,41</sup> it is obvious that the quantitative modeling of  $K''(z)$  and the decomposition gives much more detailed information than visual inspection of  $K''(z)$  alone.

These results obviously suggest that additional thickening by the  $\alpha_c$ -relaxation in PEO is responsible for the morphological differences between the two materials. Indeed, for PE slow reorganization processes leading to an increase in crystal

thickness during and after crystallization have been explained by the  $\alpha_c$ -relaxation.<sup>18,42</sup> But we could not observe such ongoing thickening in PEO; rather, the crystal thickness is observed to remain constant during the crystallization process, suggesting that thickening occurs on the same time scale as crystal growth. Similar ideas have been suggested before for polyethylene,<sup>8,43</sup> but without quantification of the time scale of the dynamics. Below we explicitly check whether this concept is realistic by directly comparing the time scale of crystal growth to the time scale of crystalline dynamics based on NMR data.

**IV.B. Time Scales of  $\alpha_c$ -Relaxation and Crystallization in Comparison.** Figure 4 shows the temperature dependence of the crystalline part of the FIDs exemplarily for one sample each of PEO and PCL. While for PCL all curves basically overlap, there are strong changes for PEO. At high temperatures the decay is much slower, caused by the increasingly faster  $\alpha_c$ -relaxation. The fast decay and the absence of any changes for PCL directly show the absence of intracrystalline motions on the submillisecond time scale in agreement with previous classifications, according to which PCL as a poly(ester) should be a crystal-fixed polymer.<sup>16</sup> We have previously addressed this classification in detail<sup>21</sup> and could exclude the presence of slower motions up to the range of seconds using <sup>13</sup>C-based NMR experiments.



**Figure 4.** Exemplary renormalized free-induction decays (FIDs) of (A) the rigid fraction of PEO ( $T_c = 45$  °C) and (B) the crystalline fraction of PCL ( $T_c = 45$  °C) at the temperatures  $-27$ ,  $-6$ ,  $15$ ,  $37$ ,  $52$ , and  $58$  °C. Full FIDs are shown in the semilogarithmic insets, where the mobile contributions were approximated (solid lines) with a single-exponential fit to times  $>80$   $\mu$ s for PEO (neglecting a small interphase contribution) and a more elaborate function based upon two stretched exponentials for PCL.<sup>21</sup>

On the basis of the detailed analysis described in ref 22, we can give an approximate analytical expression for the jump correlation time  $\tau_c$  in PEO depending on temperature and lamellar thickness.

$$\langle \tau_c \rangle = \tau_0 \left( \frac{d_c}{4.6 \text{ nm}} + 0.77 \right) \exp \left( \frac{E_A}{RT} \right) \quad (4)$$

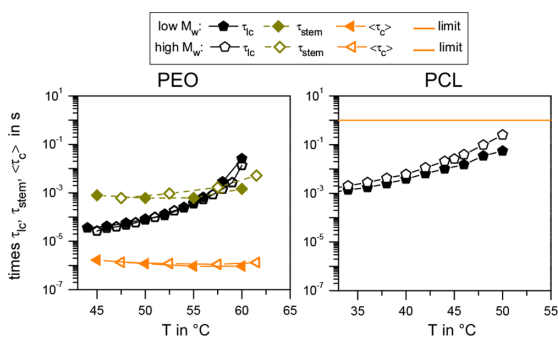
with  $\tau_0 = 8 \times 10^{-18}$  s and  $E_A = 64.5$  kJ/mol. To estimate the typical time range of crystal reorganization, we calculate additionally  $\tau_{\text{stem}}$ , the time within which a chain in the crystal diffuses over a distance equal to the crystal thickness by successive helix jumps. As mentioned above, the average residence time in a given helical raster corresponds to  $\langle \tau_c \rangle$ . As PEO forms a  $7_2$  helix in the crystalline state, the jump distance corresponds to a translation of 3.5 monomer units  $\Delta z_c = 0.974$  nm.

$$\tau_{\text{stem}} \approx \langle \tau_c \rangle d_c^2 / \Delta z_c^2 \quad (5)$$

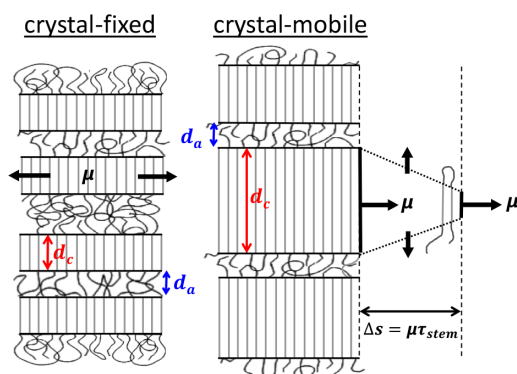
We now estimate a layer crystallization time  $\tau_{lc}$  during which the crystal grows by one molecular layer, assuming a typical intermolecular distance of about 5 Å.

$$\tau_{lc} = \frac{5 \text{ \AA}}{\mu} \quad (6)$$

Figure 5 shows the different times in comparison. For PEO  $\tau_{lc}$  ranges mostly between  $\langle \tau_c \rangle$  and  $\tau_{\text{stem}}$  and at high temperatures even above  $\tau_{\text{stem}}$ ; i.e., growth and reorganization happen on the same time scale. But for PCL even the lower limit of  $\tau_c$  is much larger than  $\tau_{lc}$ ; i.e., any reorganization could happen, if at all, only on a time scale much longer than crystal growth. In fact, in SAXS also on a time scale of several hours no crystal thickening is observed. This analysis shows that the assumption stated above, i.e., reorganization happening during growth, is well consistent with the measured time scales for PEO. The corresponding process is illustrated in



**Figure 5.** Comparison of the time scales of intracrystalline molecular dynamics and crystal growth for (A) PEO and (B) PCL.  $\tau_{lc}$  corresponds to the time during which the crystal grows by one molecular layer according to eq 6.  $\langle \tau_c \rangle$  is the average residence time between two helical jumps based on eq 4,<sup>22</sup> and  $\tau_{\text{stem}}$  denotes the time during which a chain in the crystal diffuses over a distance equal to the lamellar thickness  $d_c$ , estimated by eq 5.  $\langle \tau_c \rangle$  and  $\tau_{\text{stem}}$  can be considered as lower and upper limits of the time scale of crystal reorganization enabled by the  $\alpha_c$ -relaxation. For PCL the solid line shows the NMR detection limit for  $\langle \tau_c \rangle$  due to a possibly undetectably slow  $\alpha_c$ -relaxation. The data show that for PEO crystal reorganization takes place on the same time scale as crystal growth, whereas for PCL crystal growth is unaffected by reorganization.



**Figure 6.** Schematic illustration of the crystallization process for crystal-fixed (left) and crystal-mobile (right) polymers. The semicrystalline morphology of crystal-fixed polymers results directly from crystal growth. In contrast, in crystal-mobile polymers crystal thickening occurs within a nanometer-sized ( $\Delta s$ ) reorganization zone at the growth front, the final state being characterized by a well-defined thickness of the amorphous regions. A likely tilt of the chains with respect to the lamellar normal<sup>44</sup> was neglected for simplicity of representation.

Figure 6. It resembles the suggestion made in ref 9 based on simulations.

At the tip the crystal has a small thickness which increases behind the growth front and reaches its final thickness at about a distance  $\Delta s \approx \mu \tau_{\text{stem}}$ . The reorganization zone  $\Delta s$  is very small. For illustration we give the relevant parameter values for sample PEO53 in Table 2.

**Table 2. Parameter Values Describing the Combined Crystal Growth and Reorganization for PEO at Selected Temperatures of Two Exemplary Temperatures 45 and 60° C Showing the Small Thickness of the Reorganization Zone  $\Delta s$**

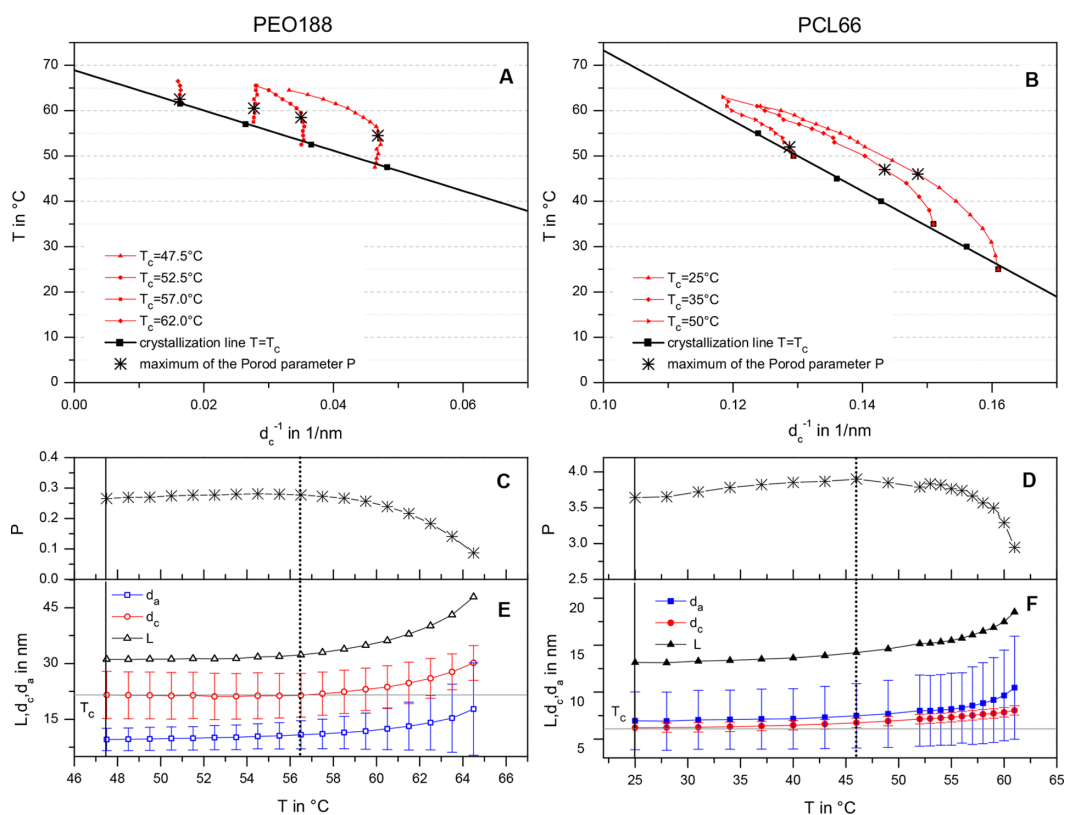
$T_c$ (°C)	$\langle \tau_c \rangle$ ( $\mu$ s)	$\tau_{\text{stem}}$ ( $\mu$ s)	$\mu$ ( $\mu$ m/s)	$d_c$ (nm)	$\Delta s = \mu \tau_{\text{stem}}$ (nm)
45	1.67	783	13	21.1	10.2
60	0.94	1450	0.02	38.2	0.029

From these numbers it is obvious that on the time scale of macroscopic growth the morphology is fully relaxed with respect to the  $\alpha_c$ -relaxation. Accordingly, the final morphology is characterized by a minimal  $d_a$  corresponding to a local equilibrium between the driving forces for further thickening and the topological constraints in the amorphous layer<sup>13</sup> in line with our observation of well-defined, narrow distribution for  $d_a$ .

The situation is different for PCL. We can exclude intracrystalline dynamics on a time scale up to 1 s; i.e., if it exists at all,  $\langle \tau_c \rangle$  is at least 6 orders of magnitude larger than in PEO. The growth velocity, on the other hand, is smaller by only around a factor of 100. The time scales of crystal growth and reorganization by a possible  $\alpha_c$ -relaxation are therefore strongly separated, and reorganization will not play a role during growth. Consistently we observed a broader distribution of  $d_a$ . Remarkably the mean values of  $d_a$  are nevertheless comparable for both polymers, suggesting that a further increase of crystallinity is in both cases limited by the constraints in the amorphous interlayers.

**IV.C. Melting and Thermodynamic Stability.** If the different scenarios for crystallization of crystal-fixed and crystal-mobile polymers described above are correct, PEO should have





**Figure 7.** Structural changes during heating after isothermal crystallization as observed by SAXS for exemplary PEO (A, C, E) and PCL (B, D, F) samples. Gibbs–Thomson plots of PEO188 (A) and PCL66 (B) show the measured values of  $d_c$  directly after crystallization (black) and during subsequent heating (red) for several crystallization temperatures  $T_c$ . At higher temperatures the size of heating steps was reduced, leading to an effectively smaller heating rate and correspondingly more time for structural reorganization in PCL by melting and recrystallization. In the lower part the full set of parameters is shown for heating runs with the lowest crystallization temperatures,  $T_c = 47.5^\circ\text{C}$  (C, E) and  $T_c = 25.5^\circ\text{C}$  (D, F). The vertical lines in (C–F) indicate the temperatures at which the Porod constant is maximal.

thermodynamically more stable crystals than PCL after isothermal crystallization. We cross-checked this expectation by in situ SAXS experiments during heating. Results for one sample of each class are shown in Figure 7. The different temperature dependencies are most obvious in the Gibbs–Thomson representation shown in Figure 7A,B. While for PCL a continuous increase of  $d_c$  sets in directly above  $T_c$ , indicating a continuous melting and recrystallization process during heating, the melting curves of the PEO sample consist of two separate parts. In the first section the lamellar thickness  $d_c$  is constant; i.e., the structure resulting from isothermal crystallization does not change over a wider temperature range. In a second part  $d_c$  increases. This latter part becomes larger for smaller  $T_c$ . The slight differences for PEO between the values of  $d_c$  at  $T_c$  directly after crystallization (black) and during heating (red) result from the fact that for PEO an additional cooling run to room temperature was performed in between. Control measurements on a similar sample shown in the Supporting Information (Figure S1) proved that such an intermediate cooling step makes no difference for the melting behavior analyzed here.

Figure 7C,D shows the values of the Porod parameter  $P$  during heating.  $P$  first slightly increases and shows then a clear decrease with increasing temperature. This behavior can be

understood as follows.  $P$  is proportional to  $\Delta\rho^2 O_s$ . Here  $\Delta\rho^2$  is the electron density difference between the two phases and  $O_s$  the interface between the two phases per volume. As  $\Delta\rho^2$  generally increases with temperature, the decrease of  $P$  indicates a decrease of the number of crystallites per volume, i.e., melting. Note that the change in the temperature dependence of  $d_c$  for PEO coincides with the onset of melting; i.e., the increase of the mean value of crystal thickness  $d_c$  is caused by melting of the thinner crystals and not by further thickening.

All together the results are completely consistent with the expectations following from the model depicted in Figure 6. The lamellar crystals in PEO stabilize during isothermal crystallization by thickening, enabled by the  $\alpha_c$ -relaxation. This process leads to an increased thermodynamic stability showing up in the heating run. For PCL, on the other hand, this stabilization process is absent, leading to only marginally stable crystals, which immediately reorganize upon heating above  $T_c$ , showing up as an increase in crystal thickness and again delayed overall melting. The assumption that reorganization in fact takes place by melting and recrystallization could be independently proven by fast scanning calorimetry.<sup>15</sup> Corresponding experiments are ongoing.

**IV.D. Discussion.** In comparison to the existing models of polymer crystallization, which we briefly reviewed in the

**Introduction**, our results and conclusion lead to a modified view of how the semicrystalline morphology is generated during the crystallization process. The individual processes we describe are not entirely new, but we offer new experimental observations that show that it is important to consider the crystallization of crystal-fixed and crystal-mobile polymers separately. We suggest that these conclusions are general.

In the past investigations centered around the question as to which processes and factors determine the crystal thickness, and it was in most cases implicitly assumed that there is one answer valid for all kinds of polymers. We here take into account also the amorphous regions of the semicrystalline morphology and consider the crystallization process in its interplay with intracrystalline chain dynamics. Our results offer strong indications that there are fundamental differences in morphology generation between crystal-fixed and crystal-mobile polymers. In addition to the points discussed in the last section, the direct comparison reveals that the absolute values of the crystal thicknesses are very different for the two polymers. On the other hand, our suggestion to look at the question of crystal thickness in a modified view does not directly give a prediction for this value. On the contrary, for crystal-fixed polymers the question if any, and which, of the previous suggested explanations is correct is still open and needs further investigations. For crystal-mobile polymers like PEO, we suggest that it is rather the amorphous thickness, which is well-defined. Another aspect which is in contrast to conventional ideas is the now evident molecular weight dependence of  $d_a$  and especially  $d_c$ , which also needs further study.

## V. CONCLUSION AND OUTLOOK

In conclusion, on the basis of an extended SAXS analysis, we found for two exemplary polymer systems fundamental differences in the semicrystalline morphology and the melting behavior between crystal-fixed and crystal-mobile polymers extending previous observations about different crystallinities for the two classes of materials.<sup>20</sup> The crystallization of crystal-fixed PCL leads to the formation of marginally stable crystallites of well-defined thickness. During heating these crystallites reorganize constantly. Crystal-mobile PEO shows completely different behavior, namely, a well-defined thickness of the amorphous regions and crystalline lamellae that are stable over a large temperature range.

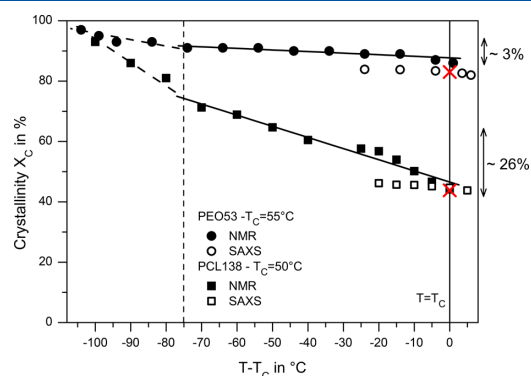
Taken together the results suggest that for crystal-mobile polymers the semicrystalline morphology is not determined by the selection of a certain crystal thickness as it was always assumed, but rather the structure seems to be controlled by the amorphous phase. We understand these differences as a consequence of intracrystalline chain dynamics which leads in the case of PEO to simultaneous crystal growth and reorganization. We were able to substantiate this claim by quantitative NMR experiments at relevant temperatures, which show that reorganization by the  $\alpha_c$ -relaxation takes place on the same timescale as crystalline growth. We suggest that the crystal lamellae thicken until a minimum value of the amorphous regions is reached, explaining the well-defined amorphous thickness as well as the observed increased thermal stability of the crystallites.

For a further, quantitative understanding of this minimum value of the amorphous regions an experimental analysis of the topological state of the amorphous regions as it results from the crystallization process would be necessary. Further work along these lines is ongoing. We suggest that the value is connected to the density of entanglements and defects in the

amorphous phase. Further studies on other sample materials will be necessary to provide a larger experimental basis for the claim that the generation of the semicrystalline morphology can in general be considered as resulting from the interplay between molecular dynamics and the lamellar growth.

## APPENDIX. COMPARISON OF CRYSTALLINITIES BY NMR AND SAXS

Figure 8 shows a comparison of temperature-dependent crystallinity measurements for exemplary samples of PCL



**Figure 8.** Temperature-dependent crystallinity of PEO53 and PCL138 as determined by NMR and SAXS. The data for PCL138 are reproduced from ref 25. The red crosses correspond to measurements taken directly at the end of an isothermal crystallization at  $T_c$ . The other values were measured during stepwise heating after isothermal crystallization and subsequent cooling. The dashed vertical line marks the limit of a reliable crystallinity analysis by NMR.

and PEO resulting from NMR and SAXS. The data were measured during stepwise heating after an isothermal crystallization ( $T_c = 55$  °C for PEO,  $T_c = 50$  °C for PCL) and subsequent cooling. The additional red crosses indicate crystallinities from SAXS, measured directly after isothermal crystallization at  $T_c$ . Test experiments showed that the results for both materials are largely reversible, and it does not matter whether the measurements are being performed during cooling or heating.

At the crystallization temperature the two methods deliver very similar values, confirming the assignment of the different contributions of the IDF in the SAXS analysis. Furthermore, the two polymers show clearly different temperature dependencies in NMR. During cooling the crystallinity of PCL increases significantly, while the crystallinity of PEO remains nearly constant over a large temperature range. The vertical dashed line marks the limit beyond which the mobility difference between the crystalline and the amorphous fraction of the sample is too small, so that the two contributions cannot be distinguished unambiguously anymore. This effect is well-known for a temperature range of 20–30 °C above  $T_g$ .

While the accessible temperature range for our SAXS instrument is smaller than for NMR, it is large enough to show that the NMR result is reproduced for PEO, while the higher crystallinities for lower temperatures in PCL do not show up in the SAXS results. This is an indication that the additional crystals forming at low temperatures are small and are built in randomly within the amorphous regions, so that the average

periodic structure along the lamellar normal remains basically unchanged.

The fact that such a process does not take place for PEO is in line with our conclusion that the amorphous regions have a different topological structure for the two materials. Obviously, the formation of additional crystals at lower temperature is suppressed in PEO, as the amorphous fraction is already minimized during crystallization and simultaneous reorganization.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01102.

Figure S1 (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail [thomas.thurn-albrecht@physik.uni-halle.de](mailto:thomas.thurn-albrecht@physik.uni-halle.de) (T.T.-A.).

### ORCID

Kay Saalwächter: 0000-0002-6246-4770

Thomas Thurn-Albrecht: 0000-0002-7618-0218

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge funding by the DFG in the framework of the Sonderforschungsbereich SFB-TRR 102, project A1.

## ■ REFERENCES

- (1) Strobl, G. *The Physics of Polymers. Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 3rd ed.; Springer: Berlin, 2007; p XIII, 518 S.
- (2) Hoffman, J.; Lauritzen, J. Crystallization of Bulk Polymers with Chain Folding: Theory of Growth of Lamellar Spherulites. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **1961**, *65A*, 297–336.
- (3) Gedde, U. W. *Polymer Physics*, 1st ed.; Chapman & Hall: London, 1995; p X, 298 S.
- (4) Sadler, D.; Gilmer, G. Rate-Theory Model of Polymer Crystallization. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2708–2711.
- (5) Sadler, D. M. New explanation for chain folding in polymers. *Nature* **1987**, *326*, 174–177.
- (6) Stepanow, S. Kinetic mechanism of chain folding in polymer crystallization. *Phys. Rev. E* **2014**, *90*, 032601.
- (7) Robelin-Souffache, E.; Rault, J. Origin of the Long Period and Crystallinity in Quenched Semicrystalline Polymers I. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3581–3594.
- (8) Hikosaka, M. Unified theory of nucleation of folded-chain crystals and extended-chain crystals of linear-chain polymers. *Polymer* **1987**, *28*, 1257–1264.
- (9) Jiang, X. M.; Reiter, G.; Hu, W. B. How Chain-Folding Crystal Growth Determines the Thermodynamic Stability of Polymer Crystals. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 566–571.
- (10) Keller, A.; Hikosaka, M.; Rastogi, S.; Toda, A.; Barham, P.; Goldbeck-Wood, G. An Approach to the Formation and Growth of New Phases with Application to Polymer Crystallization - Effect of Finite-Size, Metastability, and Ostwald Rule of Stages. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2579–2604.
- (11) Strobl, G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2000**, *3*, 165–183.
- (12) Strobl, G. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 1287–1300.
- (13) Iwata, K. Role of entanglement in crystalline polymers I. Basic theory. *Polymer* **2002**, *43*, 6609–6626.
- (14) Luo, C.; Sommer, J. Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 30–34.
- (15) Schick, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 1589–1611.
- (16) Hu, W.; Schmidt-Rohr, K. Polymer ultradrawability: the crucial role of alpha-relaxation chain mobility in the crystallites. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 271–285.
- (17) Bärenwald, R.; Goerlitz, S.; Godehardt, R.; Osichow, A.; Tong, Q.; Krumova, M.; Mecking, S.; Saalwächter, K. Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5163–5173; Correction. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7677–7678.
- (18) Albrecht, T.; Strobl, G. Observation of the early stages of crystallization in polyethylene by time-dependent SAXS: Transition from individual crystals to stacks of lamellae. *Macromolecules* **1996**, *29*, 783–785.
- (19) Boyd, R. H. Relaxation processes in crystalline polymers: Molecular interpretation - a review. *Polymer* **1985**, *26*, 1123–1133.
- (20) Boyd, R. H. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour - a review. *Polymer* **1985**, *26*, 323–347.
- (21) Schäler, K.; Achilles, A.; Bärenwald, R.; Hackel, C.; Saalwächter, K. Dynamics in Crystallites of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) As Investigated by Solid-State NMR. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7818–7825.
- (22) Kurz, R.; Achilles, A.; Chen, W.; Schäfer, M.; Seidlitz, A.; Golitsyn, Y.; Kressler, J.; Paul, W.; Hempel, G.; Miyoshi, T.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwächter, K. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3890–3902.
- (23) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide, 1. General Aspects and Kinetics. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889–899.
- (24) Wunderlich, B. The ATHAS database on heat capacities of polymers. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1019–1026.
- (25) Kurz, R.; Schulz, M.; Scheliga, F.; Men, Y.; Seidlitz, A.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwächter, K. Interplay between Crystallization and Entanglements in the Amorphous Phase of the Crystal-fixed Polymer Poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Macromolecules* **2018**, *51*, 5831.
- (26) Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*; Springer: New York, 2007.
- (27) Ruland, W. The Evaluation of the Small-Angle Scattering of Lamellar two-Phase Systems by Means of Interface Distribution Functions. *Colloid Polym. Sci.* **1977**, *255*, 417–427.
- (28) Seidlitz, A.; Thurn-Albrecht, T. In *Polymer Morphology*; Guo, Q., Ed.; 2016; pp 151–164.
- (29) Schultz, J.; Miles, M. AFM study of morphological development during the melt-crystallization of poly(ethylene oxide). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 2311–2325.
- (30) Beekmans, L.; van der Meer, D.; Vancso, G. Crystal melting and its kinetics on poly(ethylene oxide) by in situ atomic force microscopy. *Polymer* **2002**, *43*, 1887–1895.
- (31) Pearce, R.; Vancso, G. Imaging of Melting and Crystallization of Poly(ethylene oxide) in Real-Time by Hot-Stage Atomic Force Microscopy. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5843–5848.
- (32) Beekmans, L.; Vancso, G. Real-time crystallization study of poly( $\epsilon$ -caprolactone) by hot-stage atomic force microscopy. *Polymer* **2000**, *41*, 8975–8981.
- (33) Albrecht, T.; Strobl, G. Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene - Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5827–5833.
- (34) Brämer, R. Eindimensionale Röntgenkleinwinkelstreuformeln parakristalliner Lamellenclusterstrukturen. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1972**, *250*, 1034–1038.

(35) Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: London, 1982.

(36) Albrecht, T.; Strobl, G. Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Isotactic Polypropylene - Small-Angle X-Ray-Scattering Analysis of Edge-Bounded 2-Phase Systems. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5267–5273.

(37) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*; Academic Press: London, 1994; p XVIII, 478 S.

(38) Olf, H.; Peterlin, A. Nmr Study of Molecular Motion in Polyethylene. *Colloid Polym. Sci.* **1967**, *215*, 97–111.

(39) Bärenwald, R.; Champouret, Y.; Saalwächter, K.; Schäler, K. Determination of Chain Flip Rates in Poly(ethylene) Crystallites by Solid-State Low-Field H-1 NMR for Two Different Sample Morphologies. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13089–13097; Correction. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 12575–12576.

(40) Arlie, P. J. P.; Spegt, P.; Skoulios, A. Etude de la cristallisation des polymères. II. Structure lamellaire et repliement des chaînes du polyoxyéthylène. *Makromol. Chem.* **1967**, *104*, 212–229.

(41) Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Sadiku, E.; Strobl, G. Steps in the transition of an entangled polymer melt to the partially crystalline state. *New J. Phys.* **1999**, *1*, 17.

(42) Fischer, E. Effect of annealing and temperature on the morphological structure of polymers. *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 113–131.

(43) Rault, J. The alpha c transition in semicrystalline polymers: A new look at crystallization deformation and aging process. *J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *37*, 335–387.

(44) Fritzsche, K.; Mao, K.; Schmidt-Rohr, K. Avoidance of Density Anomalies as a Structural Principle for Semicrystalline Polymers: The Importance of Chain Ends and Chain Tilt. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1521–1540.

### 5.3.2. The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers

Im Folgenden wird ein Nachdruck der Publikation [Schulz et. al, *Polymer* 196 (2020) 122441] gezeigt.

Die zugehörigen *Supplementary Information* befinden sich im Anhang ab Seite A-4.

#### **Inhalt:**

Die Publikation greift das zuvor durch in-situ SAXS-Messungen beobachtete unterschiedliche Schmelz und-Rekristallisationsverhalten der Modellsubstanzen PCL und PEO aus [Schulz et. al, *Macromolecules* 2018, S1, 8377-8385] auf. Die Schmelzeigenschaften der Polymersysteme, insbesondere mit Bezug auf Existenz und Nicht-Existenz von intrakristalliner Kettendynamik, werden kalorimetrisch mittels DSC und FSC untersucht. Die Verwendung von *Fast Scanning Calorimetry* ermöglicht im Vergleich zu SAXS eine Ausweitung des Kristallisationstemperaturbereiches zu sehr niedrigen Temperaturen. Hohe Heizraten ermöglichen zudem die Auftrennung des Schmelzens der ursprünglich isotherm kristallisierten Lamellen und der im Heizvorgang rekristallisierten Lamellen. Kinetische Effekte wie *Thermal Lag* und *Superheating* oder die Verschiebung der Schmelzpeaks aufgrund der Unterdrückung von Reorganisationsprozessen werden berücksichtigt und analysiert. Im *crystal-fixed* Fall PCL wird die marginale Stabilität der isotherm kristallisierten Lamellen, sowie ein kontinuierlicher Schmelz- und Rekristallisationsprozess im Aufheizen über einen großen Temperaturbereich bestätigt. Im *crystal-mobile* Fall PEO kann im Niedrigtemperaturbereich, bei vernachlässigbar langsamer intrakristalliner Kettendynamik, ein analoges Verhalten zu PCL beobachtet werden. Mit ansteigender Temperatur erfolgt eine zunehmende thermische Stabilisierung der Lamellen im Kristallisations- wie auch im Rekristallisationsprozess. Dies führt gleichermaßen zu einer Unterdrückung der zuvor kontinuierlichen Schmelz- und Rekristallisationsprozesse und steht im Einklang der mittels SAXS (Hochtemperatur-Limit) beobachteten Stabilisierung der Lamellen. Ursächlich hierfür ist die Beschleunigung der intrakristallinen Kettendynamik und der daraus resultierende Reorganisationsprozesse mit ansteigender Temperatur, welche eine zusätzliche Lamellenverdickung ermöglichen. Die Anwendung der von HOFFMAN & WEEKS etablierten Extrapolationsprozedur zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur wird im Kontext der Ergebnisse diskutiert.

#### **Autorenbeiträge:**

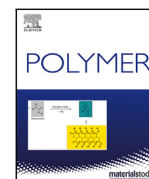
*Investigation, Methodology, Formal analysis, Visualization, Writing – original draft*

Der nachfolgende Artikel wurde in *Polymer (Elsevier)* publiziert.

Link zur Website des Herausgebers:

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122441>

Es wurden keine Änderungen vorgenommen. Für eine weitere Verwendung des Materials ist eine Genehmigung durch Elsevier notwendig.



# The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers

Martha Schulz, Anne Seidlitz, Albrecht Petzold, Thomas Thurn-Albrecht\*

Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle, Germany

## ABSTRACT

Using Fast Scanning Calorimetry we investigate the effect of intracrystalline chain dynamics on melting, recrystallization and crystal reorganization during heating, whereby we employ polyethyleneoxide (PEO) and polycaprolactone (PCL) as model polymers with and without such dynamics. We show that in PCL marginally stable crystallites form during isothermal crystallization, which melt immediately upon heating. During further heating continuous melting and recrystallization occurs. At low crystallization temperatures PEO shows a similar behavior, as the intracrystalline dynamics is strongly slowed down. However, during heating the intracrystalline chain dynamics becomes faster leading to fast lamellar thickening and increased thermal stability, until final melting occurs at some high temperature. Our observations demonstrate that melting, recrystallization, and reorganization are competing kinetic processes occurring during heating in semicrystalline polymers. These characteristics cannot be observed by conventional DSC due to low scanning rates and low accessible supercooling. The consequences for the Hoffman–Weeks analysis of polymer melting temperatures are discussed.

## 1. Introduction

The crystallization of polymers from the melt usually generates a nanoscopic two-phase structure of stacks of lamellar crystals separated by amorphous layers. It is generally accepted, that the thickness of the lamellar crystals depends on the crystallization temperature, but the molecular details of the crystallization process are still under discussion [1]. On the other hand it is well documented that the melting temperature  $T_m$  of this non-equilibrium structure depends on the thickness of the crystalline lamellae as described by the Gibbs–Thomson equation [2]. Already early on it was therefore suggested to analyze the relation between  $T_c$  and  $T_m$  in order to characterize the semicrystalline morphology formed at a certain  $T_c$ . Hoffman and Weeks also suggested an extrapolation procedure to determine the equilibrium melting temperature  $T_m^\infty$  from such measurements, i.e. the melting temperature of infinitely thick crystals [3]. However, already in the original paper the authors discussed that the determination of the melting temperature of the structure formed at a certain  $T_c$  might be impeded by reorganization of polymer crystals during heating, by processes like melting and recrystallization or thickening due to intracrystalline mobility. Without quantitative information being available at that time about the rates, at which such processes occur, it was simply assumed that they can be neglected in the limit of high crystallization and melting temperatures.

However, Strobl showed directly by in-situ SAXS experiments that reorganization of polymer crystals during heating can in fact lead to substantial changes of crystal thickness and interpreted this process in terms of an intermediate mesophase [4]. With the advent of chip-based, fast scanning calorimetry (FSC) the heating rates, with which melting

phenomena can be analyzed, have been largely extended and it was shown that reorganization during heating is in fact for many polymers a very fast process, which cannot be resolved or even suppressed in normal DSC measurements [5–7]. Reorganization during heating can lead to a shift of the melting peak depending on the heating rate, but also to multiple melting peaks. To distinguish this latter phenomena in conventional DSC from melting of different crystal populations is often difficult. Nowadays the melting properties of many common polymers have been reanalyzed using FSC. A prominent example is Polyethyleneterephthalate (PET), for which the origin of multiple melting peaks in DSC measurements had been discussed for a long time. With conventional DSC complex thermal programs and simulation were used to show that the origin of these structures is melting and reorganization [8]. But only with FSC the large heating rates of several thousand  $K/s$  could be realized, at which melting and recrystallization is suppressed resulting in simple, single-peak melting isotherms [9,10]. A similar melting behavior was also found for other polymers as e.g. isotactic Polystyrene (iPS) [11], Polybutyleneterephthalate (PBT) [12,13], polyetheretherketone (PEEK) [14], and polyurethane based thermoplastic elastomers [15]. Generally, corresponding to the large range of heating rates used in FSC there are large rate dependent shifts of the melting peak. Several contributing effects could be identified, namely suppression of recrystallization [5,10], thermal lag [16–19] and superheating [20–24]. Taking into account these effects, Minakov et al. claimed that for polymers, which undergo melting and recrystallization during heating, the melting temperature  $T_{mo}$  of the original

\* Corresponding author.

E-mail address: [thurn-albrecht@physik.uni-halle.de](mailto:thurn-albrecht@physik.uni-halle.de) (T. Thurn-Albrecht).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122441>

Received 13 January 2020; Received in revised form 30 March 2020; Accepted 30 March 2020

Available online 10 April 2020

0032-3861/© 2020 The Authors.

Published by Elsevier Ltd.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

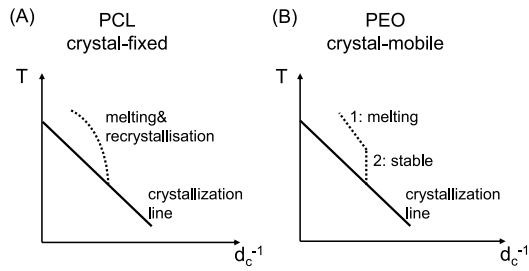


Fig. 1. Schematic Gibbs-Thomson plots (temperature vs. inverse crystal thickness) for a crystal-fixed and a crystal-mobile polymer during slow heating after isothermal crystallization. The relation between crystal thickness and crystallization temperature is given by the crystallization line. During heating the crystal thickness changes as shown by the dotted line. The presentation is based on measurements in Ref. [25].

structure crystallized at  $T_c$  approaches the crystallization temperature  $T_c$  in the extrapolation to low heating rates [20]. However, the general validity of this result, which is in contradiction to the Hoffman-Weeks extrapolation procedure [3], is unclear.

We recently showed in a combined SAXS-NMR study on model polymers that the crystal thickness and the thermal stability as measured in the limit of very low heating rates is strongly affected by the existence or absence of intracrystalline chain dynamics, the so-called  $\alpha_c$ -relaxation [25]. It had been established before, that this relaxation mechanism is based on helical jumps of conformational defects in the crystals and enables an intracrystalline diffusive chain transport [26, 27]. Already in 1985 Richard Boyd realized, that crystal-mobile polymers (with  $\alpha_c$ -relaxation) show a high crystallinity compared to crystal-fixed polymers (without  $\alpha_c$ -relaxation) [28]. Hu and Schmidt-Rohr collected systematic information about the existence and the rates of the  $\alpha_c$ -relaxation for a large number of polymers [26]. Miyoshi showed by comparing the crystal-mobile and crystal-fixed forms of isotactic-poly(1-butene) (PB1), that the  $\alpha_c$ -relaxation is related to the formation of thick lamellar crystals in this polymer [29]. By comparing the time scale of crystal growth and  $\alpha_c$ -relaxation for the example of polyethyleneoxide (PEO) we could show that for high crystallization temperatures thickening proceeds virtually simultaneously with crystal growth leading to crystal lamellae substantially thicker than required to achieve thermodynamic stability [25]. In-situ SAXS-measurements of the crystal thickness during heating after isothermal crystallization give therefore very different results for a crystal-mobile polymer like PEO and for a crystal-fixed polymer like polycaprolactone (PCL), as schematically depicted in Fig. 1. During slow heating the crystal thickness in PCL increases continuously, while it remains constant over a considerable temperature range in PEO before final melting of crystals leads to an increasing average thickness of the remaining crystals.

For a further analysis of these different melting properties and the relation between melting and the  $\alpha_c$ -relaxation, it remains to be shown that the continuous thickening in PCL is as suggested caused by melting and recrystallization. On the other hand the question arises, what happens in PEO at low crystallization temperatures, where the intracrystalline dynamics is much slower [30]. We address these questions here by fast scanning calorimetry for the same model polymers as in our previous study, namely PCL and PEO. We confirm that PCL forms in fact marginally stable crystals, which melt as soon the crystallization temperature is exceeded, followed by a continuous melting and recrystallization process. At very low temperatures the same behavior is observed in PEO. However, with increasing temperature a stabilization of the lamellar crystals is observed, leading to a suppression of the continuous melting and recrystallization process and a stabilization of the crystals as observed with SAXS in the high temperature limit.

## 2. Methods and samples

### 2.1. Instruments

DSC measurements were performed on a DSC 7 (Perkin Elmer) equipped with an intracooler. Dry nitrogen was used as purge gas, and the equipment was calibrated using tin and indium.

In general, the heat flow of a calorimetric measurement is described by

$$\Phi = mc_p(T)\beta + \Phi_l \quad (1)$$

with  $\beta$  being the heating or cooling rate,  $m$  the sample mass and  $c_p$  the specific apparent heat capacity including contributions from possible phase transitions. The loss signal  $\Phi_l$  can be determined separately in a measurement with an empty sample pan. By subtraction of  $\Phi_l$  the specific apparent heat capacity  $c_p(T)$  can be calculated using the known sample mass and heating rate.

The FSC measurements were conducted on a Flash DSC 1 by Mettler Toledo/Switzerland using the chip sensor MultiSTAR UFS1 (XI-400, Xensor Integration/Netherlands). The instrument is equipped with an intracooler (TC100MT, Huber) setting the accessible temperatures range from  $-95^\circ\text{C}$  to  $420^\circ\text{C}$ . Each chip sensor was conditioned and corrected for temperature calibration before use according to Mettler Toledo procedures. Nitrogen was used as a purge gas. In contrast to conventional DSC, the loss component  $\Phi_l$  depends on the sample and cannot be determined separately by a measurement of an empty sensor. For analysis we use the normalized heat flow  $\Phi_\beta = \Phi/\beta$ . As  $\Phi_l$  is largely independent of the scanning rate  $\beta$ , the loss term becomes negligible for heating rates  $\beta \geq 50\text{ K/s}$  (cf. Eq. (1)). However, for measurements with small heating or cooling rates  $\Phi_l$  leads to increasingly significant distortions of the measured data.

### 2.2. Kinetic effects of fast heating rates in calorimetry: thermal lag and superheating

At large heating rates, especially in FSC measurements, additional rate dependent effects like thermal lag and superheating gain in importance. Thermal lag results from a delayed heat transport to and within the sample. It depends on sample shape as well as thermal contact between heater and sample. The second effect, superheating, results from the fact, that the process of melting itself requires a finite time. The exact origin of superheating is still under discussion [20–24,31]. Both effects result in a shifted and broadened phase transition signal [6], which can be described by a power law [23].

$$\Delta T \propto \beta^x \quad (2)$$

Two limiting cases can be distinguished. For pure superheating the exponent  $x$  is smaller than 0.5 [20,22], thermal lag on the other hand leads to an exponent  $x$  in between 0.5 and 1 [32]. Whereas superheating is technically not avoidable the influence of thermal lag can be minimized by appropriate choice of the sample [16–18]. In this way the interpretation of the data can be simplified. We here give a short review of the relevant effects in order to derive criteria for samples with negligible thermal lag. In general, instrumental ( $\Delta T_1^{\text{lag}}$ ) and sample contributions ( $\Delta T_2^{\text{lag}}$ ) contribute to the overall thermal lag. [19] For FSC chip sensors  $\Delta T_1^{\text{lag}}$  is given by [32]

$$\Delta T_1^{\text{lag}} = a_1\beta^{a_2} + a_3\beta \cdot m^{a_4} \quad (3)$$

where  $a_1 \dots a_4$  are constants, with values depending on the sensor model and the heating rates. The first term is determined by the position of the heater and the lateral heat conduction in the sensor itself, the second term by the sensor geometry, sample mass, and thermal resistance  $R_{cs}$  between sample and sensor. van Herwaarden et al. give the following values for the MultiSTAR UFS1 (XI-400) [32]:  $a_1 \approx 0.2\text{ ms}$ ,  $a_2 = a_4 = 1$  for heating rates smaller than  $10000\text{ K/s}$ .  $a_3$  is given by the

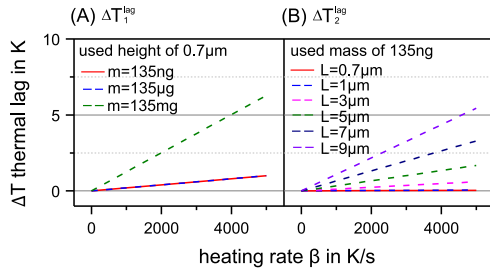


Fig. 2. Exemplary calculation of thermal lag contributions  $\Delta T_1^{lag}$  and  $\Delta T_2^{lag}$  according to Eqs. (4) and (5) for a PCL thin film sample. (A)  $\Delta T_1^{lag}$  vs.  $\beta$  for different sample masses and a fixed sample height of  $L = 0.7 \mu\text{m}$  using  $c_p = 2 \text{ J}/(\text{g K})$  as determined by DSC and  $R_{cs} = 1300 \text{ K/W}$  [32]. (B)  $\Delta T_2^{lag}$  vs.  $\beta$  for different sample heights and a fixed sample mass of  $m = 135 \text{ ng}$  using  $\rho = \rho_{crystal} = 1.21 \text{ g/cm}^3$  [33],  $\kappa = 0.18 \text{ W}/(\text{m K})$  [34].

product  $R_{cs} \cdot c_p$ , with the thermal resistance  $R_{cs} = 1300 \text{ K/W}$  and the specific heat capacity of the sample  $c_p$ . Accordingly, Eq. (3) simplifies to

$$\Delta T_1^{lag} = (0, 2 \text{ ms} + R_{cs} \cdot c_p \cdot m) \cdot \beta. \quad (4)$$

$\Delta T_2^{lag}$  is determined by sample properties like thermal conductivity, density, the specific heat capacity and sample shape. An approximation for thin film samples based on 1-D heat diffusion is given by Toda and Konishi [19].

$$\Delta T_2^{lag} = \frac{\rho \cdot c_p}{2\kappa} \cdot \beta L^2 \quad (5)$$

Here  $\rho$  is the density of the sample,  $\kappa$  the thermal conductivity, and  $L$  the height of the sample. In this expression the heat transfer between sample and air is neglected.

From Eqs. (4) and (5) it is obvious that sample mass and sample height mainly determine the magnitude of the thermal lag. The corresponding contributions  $\Delta T_1^{lag}$  and  $\Delta T_2^{lag}$  are exemplarily calculated and depicted in Fig. 2 for a PCL thin film sample. (For PEO the values are very similar.) The dependence of  $\Delta T_1^{lag}$  on heating rate  $\beta$  for different sample masses and fixed sample height is shown Fig. 2(A).  $\Delta T_1^{lag}$  contributes significantly only for sample masses in the range of mg. Fig. 2(B) depicts  $\Delta T_2^{lag}$  vs.  $\beta$  for different sample heights and fixed sample mass.  $\Delta T_2^{lag}$  is negligible for sample heights below about  $3 \mu\text{m}$  for the heating rates used here for the Flash DSC 1.

### 2.3. Samples

For our investigations we chose two sample materials, which were already used in our previous study [25] and which are representative for semicrystalline polymers with high molecular weight, i.e. the molecular weight is well above the entanglement molecular weight and the contour length is much larger than the thickness of the lamellar crystals. The selected PCL (Scientific Polymer Products, Inc.) has a molecular weight  $M_w = 65.8 \text{ kg/mol}$  with a polydispersity of 1.51 determined by GPC using a polystyrene standard and THF as solvent. The molecular weight of the PEO (Polymer Source, Inc.) of  $M_w = 188 \text{ kg/mol}$  was determined from the melt viscosity, details are given in [25]. Table 1 provides an overview of all specific samples used for DSC and FSC experiments in this work. The sample names are compiled from the type of polymer (PCL/PEO), the sample shape (Volume/Film) and the sample mass.

DSC samples were prepared by placing approx. 10 mg of sample material in a conventional DSC pan. In case of PCL the thin film sample for FSC measurements was prepared by spin coating a diluted solution of PCL in chloroform onto a silicon wafer. From the film a rectangular sample was cut with a scalpel and transferred to the chip sensor via the water transfer method as described in [35]. Water solubility of PEO

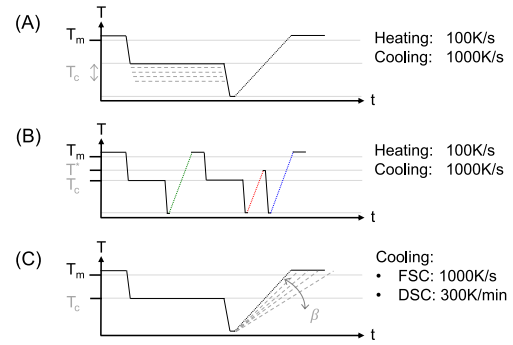


Fig. 3. Scheme of the temperature programs used in FSC (A)–(C) and DSC (C): (A) isothermal crystallization at different crystallization temperatures  $T_c$  with subsequent heating run. (B) First part: isothermal crystallization at  $T_c$  with subsequent heating run (green). Second part: isothermal crystallization at  $T_c$  with subsequent incomplete heating run up to a temperature  $T^*$  (red) and subsequent cooling. Third part: complete heating run (blue). (C) isothermal crystallization at  $T_c$  and subsequent heating with different heating rates  $\beta$ . Gray colored parameters are varied in different experiments. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1  
Sample properties and naming scheme.

Instrument	Sample mass in $\mu\text{g}$	Estimated sample height in $\mu\text{m}$	Sample name
DSC	10050	–	PCL-V10050
	10080	–	PEO-V10080
FSC	0.675	7.14	PCL-V0.675
	0.636	10.47	PEO-V0.636
	0.113	1.82	PEO-V0.113
FSC	0.135	0.70	PCL-F0.135

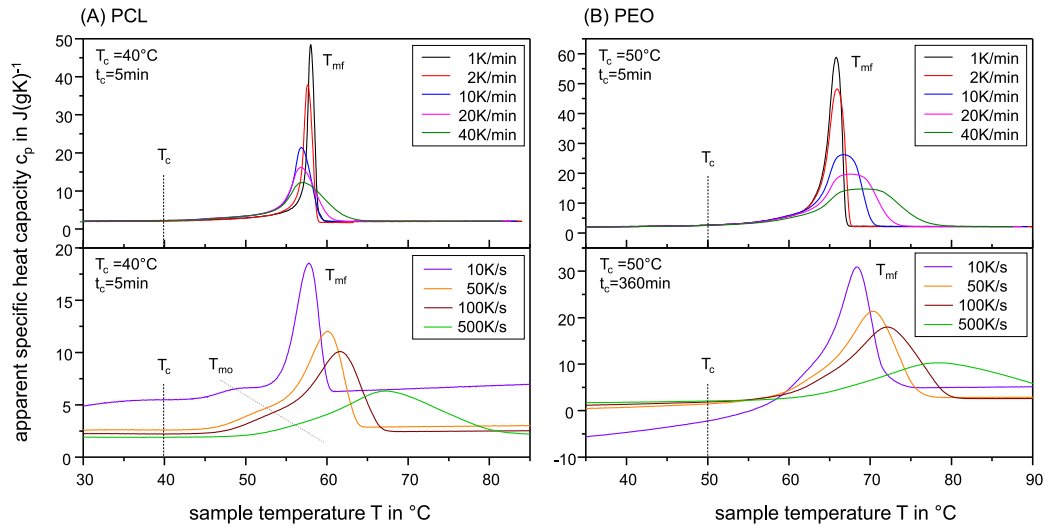
prevents preparation of thin film samples. Instead volume samples were prepared by placing a tiny amount of PEO onto the chip sensor, using a badger hair. For comparability PCL volume samples were prepared as well. Prior to any experiments, all samples were first heated to the melt state and cooled down to erase thermal history and ensure good thermal contact to the pan, respectively the chip sensor.

FSC samples cannot be weighed directly due to the small amount of sample material. Instead, the sample mass was determined by an established procedure using an independent DSC measurement of the heat capacity as reference [35,36]. The specific heat capacity  $c_p$  at a certain temperature in the molten state determined by conventional DSC was used to calculate the sample mass from the difference in heat flow in cooling and heating in the FSC measurement at the same temperature. The sample height was estimated assuming a hemisphere and a cuboid for the shape of the volume and film samples, respectively, whereby the base area was determined by optical microscopy. Based on the discussion above we can assume that for the samples PCL-F0.135 and PEO-V0.113 thermal lag is negligible. However, for samples with larger masses, namely PCL-V0.675 and PEO-V0.636, thermal lag will have a certain influence on the peak positions.

### 2.4. Measurement procedures

Throughout this work three different temperature programs as sketched in Fig. 3 were used for the calorimetric experiments. With the temperature profile in Fig. 3(A) the influence of crystallization temperature  $T_c$  on the melting temperature  $T_m$  is investigated. The temperature of the isothermal crystallization  $T_c$  is varied systematically, and in a subsequent heating run position and number of melting peaks can be determined. The temperature profile in Fig. 3(B) is used to make the process of melting and recrystallization during heating directly





**Fig. 4.** Comparison of the melting peak structure in DSC and Flash-DSC measurements for PCL and PEO: Temperature dependence of the specific apparent heat capacity  $c_p$  for PCL (column A) and PEO (column B) using conventional DSC (top row) and FSC (bottom row). The crystallization temperature  $T_c$  and time  $t_c$  as well as the used heating rates are indicated in the legend. The melting temperature of the original structure  $T_{mo}$  and the final melting point  $T_{mf}$  are indicated in the graphs. PCL-V10050 and PEO-V10080 were used for conventional DSC and PCL-V0.675 and PEO-V0.636 for FSC.

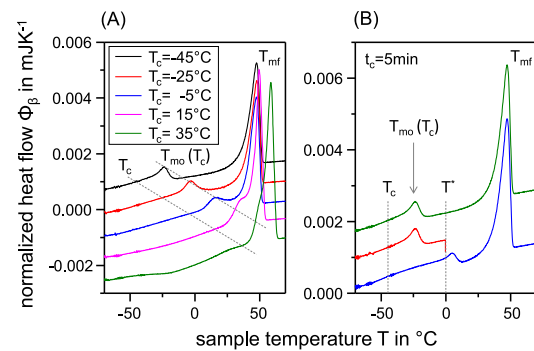
visible. After the initial isothermal crystallization the sample is melted completely in a subsequent heating run (green line). This heating run serves a reference. Afterwards the isothermal crystallization is repeated. However, in the subsequent heating run (red line) the heating is stopped at an intermediate temperature  $T^*$  and the sample is cooled down again directly. In the last heating run (blue line) the sample is melted completely again. Number, position and size of the melting peaks observed in the three heating runs are compared. The experiment in Fig. 3(C) is used to investigate the effect of different heating rates on position of the melting peak. Here, after an isothermal crystallization, the rate of the subsequent heating run is varied systematically.

All cooling steps were performed with a rate  $\beta$  of 1000 K/s in FSC and nominally 300 K/min in DSC. With these cooling rates crystallization during cooling was suppressed. If not otherwise mentioned a heating rate  $\beta = 100$  K/s was used in FSC. The isothermal equilibration steps between heating and cooling were 5 min in DSC and 0.1 s in FSC [6]. To ensure complete melting all PCL samples were heated to  $T = 80^\circ\text{C}$  in DSC and  $T = 90^\circ\text{C}$  in FSC. PEO samples were heated to  $T = 85^\circ\text{C}$  in DSC and  $T = 100^\circ\text{C}$  in FSC. The time for isothermal crystallization  $t_c$  was 5 min for PCL and 5 min to 360 min for PEO depending on the crystallization temperature  $T_c$ . The adjustment of  $t_c$  for PEO is necessary due to the low nucleation rate at higher  $T_c$  and the small sample size of the FSC samples.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Melting behavior of PCL and PEO in DSC and FSC

For an initial comparison of the melting processes in PCL and PEO we show in Fig. 4 DSC and FSC heating measurements after isothermal crystallization at low and intermediate heating rates using the procedure shown in Fig. 3(C). The samples were crystallized at approx. 20 K below the DSC melting point using different crystallization times to ensure complete crystallization at  $T_c$ . In DSC (upper row) only a single melting peak at  $T_{mf}$  (final melting) is observed for both polymers for varying heating rates. A major difference between PCL and PEO is the shift of the melting peak  $T_{mf}$  with increasing heating rate. For PCL  $T_{mf}$  shifts to lower temperatures, while for PEO  $T_{mf}$  increases with heating rate.



**Fig. 5.** Normalized heat flow  $\Phi_\beta$  during heating (100K/s) after isothermal crystallization of PCL-V0.675. (A)  $T_c$  varying from  $-45^\circ\text{C}$  to  $30^\circ\text{C}$  following the procedure in Fig. 3A. (B) Measurement following the procedure in Fig. 3B with  $T_c = -45^\circ\text{C}$  and a heating rate of 100 K/s. Reference heating scan (green), incomplete heating scan interrupted at  $T^*$  (red), final heating scan (blue). The crystallization temperature  $T_c$ , the first melting point  $T_{mo}$  and the final melting point  $T_{mf}$  are indicated. Curves are shifted vertically. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

For a further extension to higher heating rates we used FSC (bottom row). Here, for a better signal-to-noise ratio the volume samples PCL-V0.675 and PEO-V0.636 were used. Remarkably, for PCL a second melting peak at a lower temperature  $T_{mo}$  appears, which shifts to higher temperatures with increasing heating rate. We will show below that this peak corresponds to the melting of the original structure formed at  $T_c$ . In contrast, the measurement of PEO does not show this feature. For a further investigation of the different melting processes in PCL and PEO in the following sections we use FSC, as it allows access to higher heating rates and to lower crystallization temperatures.

#### 3.2. Continuous melting and recrystallization in crystal-fixed PCL

To clarify the origin of the multiple melting peaks in crystal-fixed PCL we performed a series of experiments following the procedure (A) in Fig. 3. Fig. 5(A) shows the normalized heat flow  $\Phi_\beta$  during heating

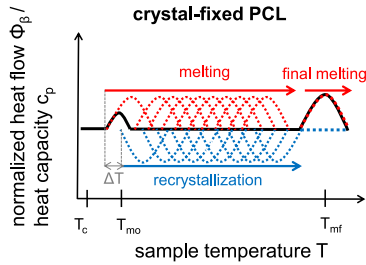


Fig. 6. Scheme of the superposition of the signals from melting (red) and recrystallization (blue) during heating after isothermal crystallization at  $T_c$  in a FSC measurement. The resulting signal, i.e. the sum of both contributions, is shown in black.

after isothermal crystallization at different crystallization temperatures  $T_c$ . The large range of  $T_c$  allows to better separate the two melting peaks and to study the influence of the crystallization temperature on the position of the melting peaks. The melting peak at  $T_{mo}$  shifts to higher temperatures with increasing crystallization temperature, while  $T_{mf}$  is independent of the crystallization temperature for sufficiently low  $T_c$ . These features are typical for melting and recrystallization during heating [5]. The initial structure formed during isothermal crystallization at  $T_c$  melts at  $T_{mo}$ , undergoes a continuous process of recrystallization and melting during further heating, until it finally melts at  $T_{mf}$  as schematically illustrated in Fig. 6. As the endo- and exothermic contributions cancel out each other during heating in a DSC/FSC experiment the observed signal is approximately zero.

This continuous process can be made directly visible by the experiment shown in Fig. 5(B) which is based on the procedure sketched in Fig. 3(B). The position of  $T_{mo}$  is identical in the first reference heating run (green) and the subsequent incomplete melting run interrupted at  $T^*$  (red). In the final heating scan (blue) the first melting peak has shifted to slightly above  $T^*$ , whereas the final melting temperature  $T_{mf}$  remains unchanged. It is important to note, that the signal during cooling from  $T^*$  is nearly identical to the one during cooling from the melt, i.e. if at all only a very small fraction of the crystallization takes place during cooling. This result indicates that the structure remaining after the incomplete heating run crystallized at  $T^*$  in accordance with the scheme in Fig. 6. Consistently, a variation of  $T^*$  leads to a corresponding shift of the first melting peak (not shown).

The melting peak at  $T_{mo}$  originates from a time delay  $\Delta t$  between the melting of the original structure and the first recrystallization. The fact that the peak at  $T_{mo}$  becomes visible only in FSC, cf. Fig. 4, can be explained by the limited resolution of the DSC. As illustrated in Fig. 6 we can estimate the time after which recrystallization sets in by the half width of the peak at  $T_{mo}$ , which is about 10 K for the data in Fig. 5. For a heating rate  $\beta = 100$  K/s this corresponds to a time  $\Delta t = \frac{\Delta T}{\beta} \approx 0.1$  s. The standard sampling time interval of the DSC on the other hand, which was also used here, is 1 s. So in the DSC melting and recrystallization will superimpose and cancel each other from the very beginning. In contrast, for the FSC measurement with the lowest heating rate in Fig. 4  $\beta = 10$  K/s with temperature steps  $\Delta T$  of about 0.1 K, resulting in a  $\Delta t = 0.01$  s, sufficiently short to resolve the initial melting signal at  $T_{mo}$ . These results show that the continuous increase of the lamellar thickness during heating observed by SAXS in [25] is in fact caused by melting and recrystallization.

### 3.3. Temperature dependent melting and recrystallization of crystal-mobile PEO

Already the measurements with low heating rates shown in Fig. 4 indicated clear differences in melting behavior between PCL and PEO. For further analysis of the case of PEO we performed analogous FSC-experiments as in Fig. 5(A) and (B). According to the procedure in

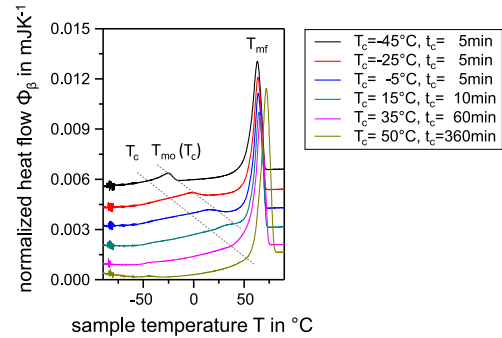


Fig. 7. Normalized heat flow  $\Phi_\beta$  during heating (100 K/s) after isothermal crystallization of PEO-V0.636.  $T_c$  varying from  $-45$   $^\circ\text{C}$  to  $50$   $^\circ\text{C}$  following the procedure in Fig. 3A. The crystallization temperature  $T_c$ , the first melting point  $T_{mo}$  and the final melting point  $T_{mf}$  are indicated. Curves are shifted vertically.

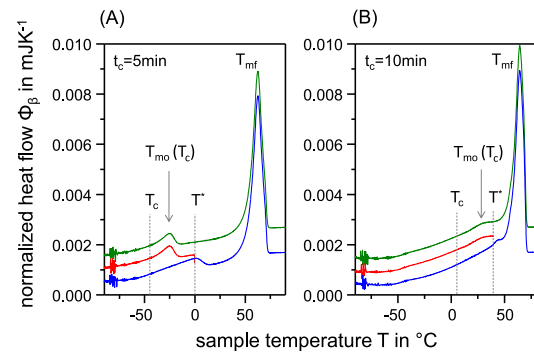


Fig. 8. Normalized heat flow  $\Phi_\beta$  during heating (100 K/s) after isothermal crystallization of PEO-V0.636 following the procedure in Fig. 3(B) for two different temperatures (A)  $T_c = -45$   $^\circ\text{C}$ ,  $T^* = 0$   $^\circ\text{C}$ ,  $t_c = 5$  min, (B)  $T_c = 5$   $^\circ\text{C}$ ,  $T^* = 40$   $^\circ\text{C}$ ,  $t_c = 10$  min. Reference heating scan (green), incomplete heating scan interrupted at  $T^*$  (red), final heating scan (blue). The crystallization temperature  $T_c$ , the first melting point  $T_{mo}$  and the final melting point  $T_{mf}$  are indicated. Curves are shifted vertically. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 3(A) a sample of comparable mass (PEO-V0.636) was isothermally crystallized at different temperatures, cooled and subsequently heated. Fig. 7 shows the normalized heat flow  $\Phi_\beta$  of the heating runs. For low crystallization temperatures two distinct melting peaks at  $T_{mo}$  and  $T_{mf}$  can be observed, similarly as for PCL. However, with increasing crystallization temperature the amplitude of the peak at  $T_{mo}$  becomes smaller. For the highest crystallization temperatures only one melting peak at  $T_{mf}$  is observed. These high crystallization temperatures are comparable to the crystallization temperatures in our SAXS analysis where no indication of melting and recrystallization was found [25]. Furthermore, in SAXS we observed a strong increase of the crystal thickness with increasing crystallization temperature in this temperature range, which explains the fact that for  $T_c = 50$   $^\circ\text{C}$  the melting temperature is higher than for the other measurements.

This different melting behavior at low and high crystallization temperatures could also be confirmed in experiments analogous to Fig. 5(B) based on the procedure in Fig. 3(B). Fig. 8(A) and (B) show the results for two representative temperatures. Whereas for low temperatures ( $T_c = -45$   $^\circ\text{C}$ ,  $T^* = 0$   $^\circ\text{C}$ ), the result is the same as in case of PCL, for higher temperatures ( $T_c = 5$   $^\circ\text{C}$ ,  $T^* = 40$   $^\circ\text{C}$ ), not only the original peak at  $T_{mo}$  is weaker, but also the peak in the final scan has become even weaker and is just barely visible above background. For both crystallization temperatures the final melting point  $T_{mf}$  is unaffected by the thermal history.

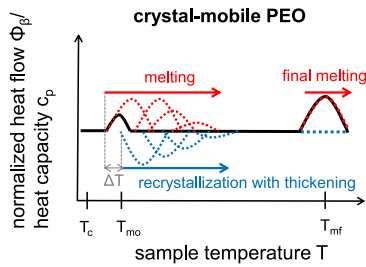


Fig. 9. Scheme of the superposition of the signals from melting (red) and recrystallization (blue) during heating after isothermal crystallization at  $T_c$  in a FSC measurement for PEO. Both signal decrease with increasing temperature due to competing lamellar thickening. The resulting signal, i.e. the sum of both contributions, is shown in black.

Based on the observations shown in Figs. 7 and 8 we conclude that at low crystallization temperatures melting and recrystallization takes place during heating in PEO as in PCL. However, with increasing temperature the amplitude of this process decreases as schematically depicted in Fig. 9. Obviously, with increasing temperature the fraction of the sample participating in the process of melting and recrystallization decreases. This observation can be understood on the basis of our combined SAXS/NMR-experiments in [25,30]. At high crystallization temperatures PEO shows fast lamellar thickening due to

the  $\alpha_c$ -relaxation. This relaxation process shows a strong Arrhenius-type temperature dependence with an activation energy of 64.5 kJ/mol, i.e. the relaxation time increases by four orders of magnitude between 50 °C and -45 °C. Hence, during (re-)crystallization at low temperatures lamellar thickening is negligible, but with increasing temperature the crystal lamellae start to thicken with a higher and higher rate to thicknesses well beyond the thermodynamic stability limit. These thickened crystals do not participate anymore in the melting and recrystallization process. At high temperatures all crystals have thickened, the process of melting and recrystallization becomes negligible and only one melting peak at  $T_{mf}$  is observed.

#### 3.4. Heating rate dependence of the melting temperatures of PCL and PEO

Having clarified the different nature of the melting processes in PCL and PEO, the question remains, which factors determine the exact positions of the melting peaks at  $T_{mo}$  and  $T_{mf}$ ? Already in the initial DSC measurements shown in Fig. 4 we saw that with increasing heating rate the final melting peaks shift in opposite direction for PCL and PEO. To further analyze how the melting peak positions depend on the heating rate we extended these measurements to lower crystallization temperatures and to larger heating rates with the FSC following the procedure in Fig. 3(C). The measurements were performed on the samples with negligible thermal lag, in order to simplify the analysis. Fig. 10 depicts the corresponding heating scans after isothermal crystallization at different temperatures  $T_c$  with the heating rate  $\beta$  varied between

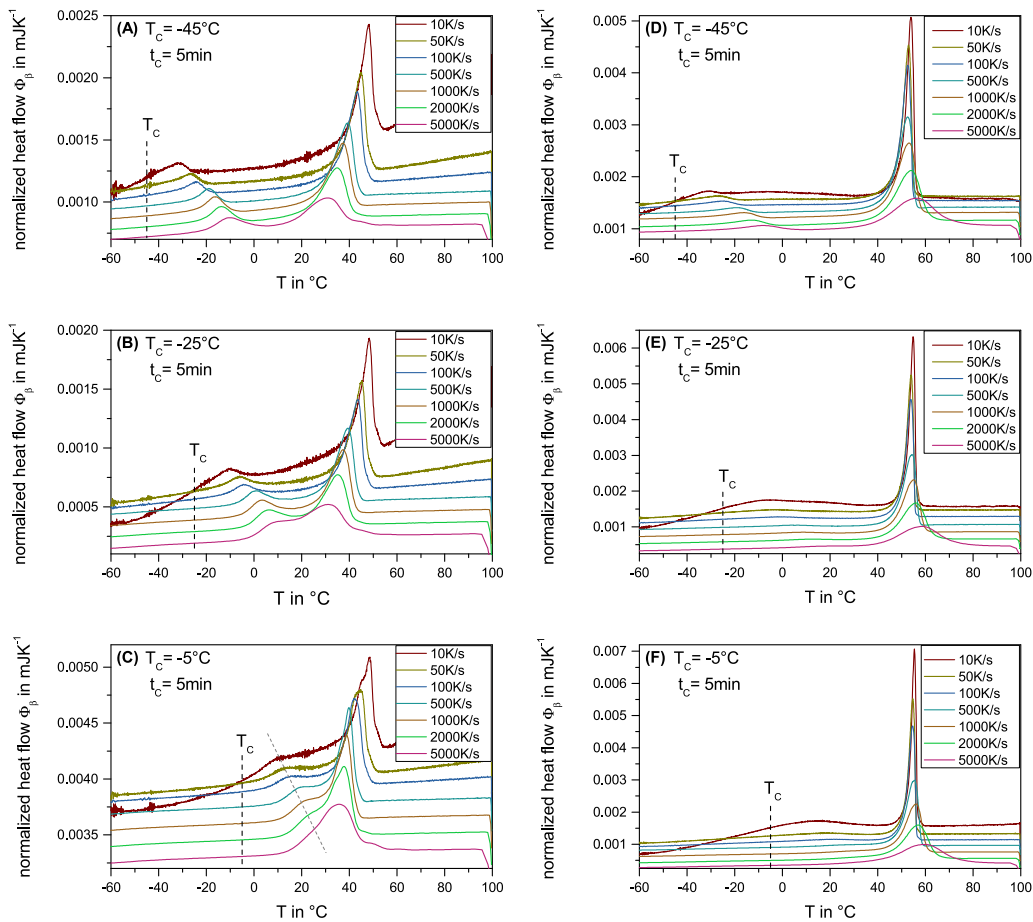


Fig. 10. Flash DSC heating scans of PCL-F0.135 (A)–(C) and PEO-V0.113 (D)–(F) following the thermal program of Fig. 3(C): Temperature dependent normalized heat flow  $\Phi_\beta$  after isothermal crystallization at  $T_c$  for different heating rates and crystallization temperature as indicated. The curves are shifted vertically for clarity.

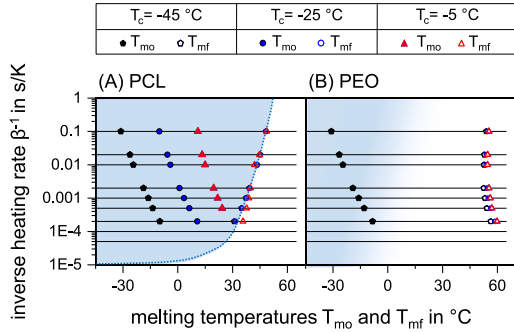


Fig. 11. Maximum positions  $T_{mo}$ ,  $T_{mf}$  of the melting peaks versus inverse heating rate taken from the measurements shown in Fig. 10(A)–(F). (A) PCL (sample PCL-F0.135), (B) PEO (sample PEO-V0.113). Each color represents heating scans with different heating rates and one common crystallization temperature. In the blue area recrystallization is possible. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

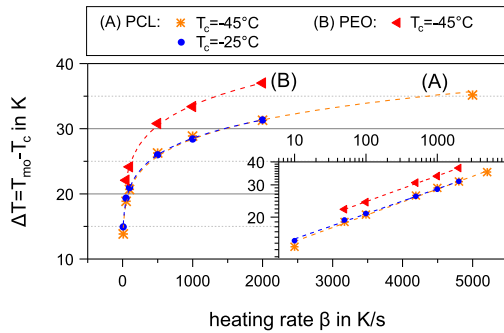


Fig. 12. Temperature shift  $\Delta T = T_{mo} - T_c$  vs. heating rate  $\beta$  for PCL ( $T_c = -45^\circ\text{C}$  and  $T_c = -25^\circ\text{C}$ ) and PEO ( $T_c = -45^\circ\text{C}$ ). Data as in Fig. 11. Inset: Log-log plot of  $\Delta T(\beta)$ . The broken lines represent model functions based on Eq. (2).

50 K/s and 5000 K/s for PCL ((A)–(C)) and for PEO ((D)–(F)). The results are summed up in Fig. 11, which shows the maximum positions of the melting peaks  $T_{mo}$  and  $T_{mf}$  in relation to the inverse heating rate  $\beta^{-1}$ .

As in the experiments discussed above the PCL sample exhibits two distinct melting peaks corresponding to the melting of the original structure at  $T_{mo}$  and the final melting at  $T_{mf}$ . Both melting temperatures depend in opposite ways on the heating rate  $\beta$ . While  $T_{mo}$  shifts to higher temperatures with increasing heating rate, the final melting temperature  $T_{mf}$  shifts to lower temperatures. This behavior is visible for all crystallization temperatures from  $T_c = -45^\circ\text{C}$  to  $T_c = -5^\circ\text{C}$ . Additionally, the position of  $T_{mf}$  is independent of  $T_c$ . With increasing  $T_c$  the temperature difference between  $T_{mo}$  and  $T_{mf}$  becomes smaller and for  $T_c = -5^\circ\text{C}$  both peaks merge at high  $\beta$ . In this regime recrystallization is suppressed.

For PEO on the other hand, the two separate melting peaks at  $T_{mo}$  and  $T_{mf}$  are only discernable at the lowest crystallization temperature of  $T_c = -45^\circ\text{C}$ .  $T_{mo}$  shifts to higher temperatures with increasing heating rate, similarly as in PCL. However, opposite to PCL, the final melting point at  $T_{mf}$  shifts weakly to higher temperatures with increasing heating rate. Upon increasing the crystallization temperature the melting peak at  $T_{mo}$  disappears, whereas  $T_{mf}$  remains nearly unaffected.

Let us first discuss the peak at  $T_{mo}$ . The relation between heating rate  $\beta$  and temperature difference between crystallization and melting temperature  $\Delta T = T_{mo} - T_c$  is shown in Fig. 12 on linear and double-logarithmic scale. As discussed in Section 2.2 for superheating a power law is expected, cf. Eq. (2). Corresponding fits are shown as broken

Table 2

Fit parameters for  $\Delta T(\beta) = A\beta^x$  obtained for the data in Fig. 12.

Sample	$T_c$	A	x
PCL-F0.137	$-45^\circ\text{C}$	$11.15 \pm 0.18$	$0.136 \pm 0.003$
	$-25^\circ\text{C}$	$10.65 \pm 0.37$	$0.142 \pm 0.005$
PEO-V0.113	$-45^\circ\text{C}$	$10.13 \pm 0.12$	$0.151 \pm 0.001$

lines, they describe the data well. The fit parameters are compiled in Table 2. As expected for superheating the exponents are smaller than 0.5. Furthermore, the exponent for PCL is in agreement with earlier results obtained by Toda et al. who found  $x = 0.12$ , but at lower heating rates [23], and the value of  $x$  for PEO is similar in value.

The result above implies that  $T_{mo}$  approaches  $T_c$  in the limit  $\beta \rightarrow 0$ , i.e. during isothermal crystallization marginally stable lamellae are formed, which melt just above  $T_c$  and undergo subsequent recrystallization until the final melting at  $T_{mf}$ . This result is in line with the observations by Minakov et al. on other polymers undergoing melting and recrystallization during heating [20]. From the comparison of PCL and PEO, we conclude that this behavior is restricted to cases without or with very slow  $\alpha_c$ -relaxation, i.e. to cases without an isothermal reorganization process leading to a stabilization of the crystalline lamellae. Therefore, for PCL melting and recrystallization happens at all temperatures, but it is restricted to low temperatures for PEO.

The position of the final melting peak of PCL at  $T_{mf}$  on the other hand is independent of the crystallization temperature and depends only on the heating rate  $\beta$ .  $T_{mf}$  is determined by the competition between the time needed for recrystallization and the time available, which is indirectly proportional to the heating rate. Here we assume that recrystallization like crystallization becomes slower at higher temperatures [11]. Due to the opposite shift of  $T_c$  and  $T_{mo}$  the two temperatures merge at some high heating rate, at which recrystallization is completely suppressed with only a single melting point remaining. The area, inside of which the process of melting and recrystallization exists is schematically sketched in blue in Fig. 11. With increasing crystallization temperature the two peaks merge already at lower heating rates. This fact limits the range in  $T_c$ , for which the two peaks can be separated in FSC. Further measurements at higher  $T_c$  are shown for illustration in the SI.

The fact that the peak at  $T_{mf}$  shifts to lower temperature with increasing  $\beta$  seems to indicate, that there is no superheating effect present for this peak. Although difficult to measure directly, such a behavior is consistent with the explanation, that the peak position is determined by the temperature, at which recrystallization cedes to exist, whereas the melting signal during heating is basically constant and at all temperatures present, as illustrated in Fig. 6.

The effect of the heating rate on the final melting point at  $T_{mf}$  is different for PEO. Here the peak broadens and shifts to higher temperatures with increasing heating rate. In this case the peak position is determined by the thickness distribution of the crystalline lamellae, as it results from the thickening process taking place either during heating for low  $T_c$  or directly during crystallization at higher  $T_c$ . Obviously this thickening process is so fast, that it results in a very similar structure independent of the heating rate. In our SAXS analysis [25] we found the semicrystalline morphology at high temperatures is characterized by a well-defined thickness of the remaining amorphous regions. The shift of  $T_{mf}$  to higher temperatures on the other hand is smaller than for the peak at  $T_{mo}$  either for PEO or for PCL, apparently the superheating effect is stronger for the crystal-fixed case. This observation is in line with a result by Toda et al., who suggested based on experiments on PE and iPP, that polymers with high chain mobility show only weak superheating [23].

#### 4. Conclusions and outlook

Using FSC experiments we confirmed that PCL and PEO, used as crystal-fixed and crystal-mobile model polymers, show a different lamellar stability after isothermal crystallization and a different melting behavior as suggested by our previous SAXS-experiments [25]. In experiments with large supercooling and large heating rates we are able to separate the melting of the original crystals, isothermally crystallized at a certain  $T_c$ , from the final melting of recrystallized or reorganized lamellae.

Extrapolation to zero heating rate of the melting temperature of the original crystals in crystal-fixed PCL showed that crystals with marginal stability form, i.e. crystallization requires only a minimal thermodynamic driving force. These crystals undergo continuous melting and recrystallization during heating. If crystallized at low temperatures PEO essentially behaves like a crystal-fixed polymer due to the strong temperature dependence of the  $\alpha_c$ -mobility resulting in long relaxation times at low temperatures.

At higher temperatures the existence of a fast  $\alpha_c$ -relaxation in the PEO-crystals leads to different melting characteristics in the two polymers. In PCL final melting results from a competition between the time available for recrystallization, set by the inverse heating rate, and the time necessary for recrystallization, which increases with increasing temperature. This competition leads to a decrease of the final melting temperature with increasing heating rate. On the contrary, in PEO the first melting peak as well as the shift of the final melting towards lower temperature is absent. We attribute this result to the formation of more stable thickened lamellae formed during heating by an increasingly faster  $\alpha_c$ -relaxation. The position of the final melting peak reflects the thickness distribution of these thickened lamellae.

Concerning the relation between  $T_c$  and  $T_m$ , our results on the one hand confirm that FSC allows a much extended and more meaningful analysis than DSC as previously already shown for a number of other polymers, but without explicit consideration of role of the  $\alpha_c$ -process. On the other hand our results shed new light on the Hoffman–Weeks extrapolation procedure, which is based on assumptions obviously not confirmed by our experiments. Hoffman and Weeks assumed that the crystals formed at a certain crystallization temperature are thicker by a certain factor than the minimum thickness required for thermodynamic stability [3]. Later it is often assumed that immediate thickening takes place during or after crystallization [24,37]. Our observation for PCL, namely that the melting temperature of the crystals formed at  $T_c$  approaches  $T_c$  in the extrapolation for small heating rates as previously observed for other polymers by Minakov et al. [20], suggests that the crystal thickness is basically at the stability limit. In such a case the extrapolation procedure suggested by Hoffman and Weeks to determine the equilibrium melting point is not viable. Admittedly, our data points were taken at relatively low crystallization temperatures, which might be a relevant restriction. It has e.g. been observed that for very low crystallization temperatures some polymers form a nodular morphology, which transforms to a lamellar morphology only upon heating at higher temperatures [38,39]. On the other hand our arguments do not depend on the exact morphology. Concerning the results on PEO, Hoffman and Weeks explicitly state that they assume the crystal thickness after crystallization remains unchanged. This is obviously not the case for crystal-mobile polymers like PEO, as there is thickening and stabilization by the  $\alpha_c$ -relaxation. Interestingly, the Hoffmann–Weeks extrapolation procedure has been recently successfully applied to some crystal-mobile polymers as for example for PE [24] and PVDF [37] using carefully designed FSC-experiments. Perhaps it is exactly the thickening by the  $\alpha_c$ -relaxation, which leads to the difference between  $T_c$  and  $T_m$ , and which disappears in the limit of  $T_c \rightarrow T_m^\infty$  allowing the application of the Hoffman–Weeks extrapolation procedure. The constant thickening factor would then be just an approximative assumption. We assume that these remaining questions could be addressed by comparing samples with different crystallization times at a certain  $T_c$ .

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### CRediT authorship contribution statement

**Martha Schulz:** Investigation, Methodology, Formal analysis, Visualization, Writing - original draft. **Anne Seidlitz:** Supervision. **Albrecht Petzold:** Formal analysis, Writing - review & editing. **Thomas Thurn-Albrecht:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

#### Acknowledgments

We thank Kay Saalwächter for discussions and Katrin Herfurt for technical help with calorimetric measurements. Funding was provided by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)-Projektnummer 189853844-TRR 102, project A1.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122441>.

#### References

- [1] X. Tang, W. Chen, L. Li, The tough journey of polymer crystallization: Battling with chain flexibility and connectivity, *Macromolecules* 52 (10) (2019) 3575–3591, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02725>.
- [2] G. Strobl, *The Physics of Polymers. Concepts for understanding their structures and behavior*, 3rd ed., Springer, Berlin, 2007, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68411-4>.
- [3] J.D. Hoffman, J.J. Weeks, Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 66 (1) (1962) 13–28.
- [4] B. Heck, S. Siegenführ, G. Strobl, R. Thomann, A law controlling polymer recrystallization showing up in experiments on s-polypropylene, *Polymer* 48 (5) (2007) 1352–1359, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.025>.
- [5] C. Schick, Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (6) (2009) 1589–1611, <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>.
- [6] C. Schick, V. Mathot, *Fast Scanning Calorimetry*, Springer, 2016, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-31329-0>.
- [7] Y. Furushima, C. Schick, A. Toda, Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry, *Polym. Cryst.* 1 (2) (2018) e10005, <http://dx.doi.org/10.1002/pcr.2.10005>.
- [8] G. Qiu, Z. Tang, N. Huang, L. Gerking, Dual melting endotherms in the thermal analysis of poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (4) (1998) 729–742, [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980725\)69:4<729::AID-APP11>3.0.CO;2-K](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980725)69:4<729::AID-APP11>3.0.CO;2-K).
- [9] A. Minakov, D. Mordvintsev, C. Schick, Isothermal reorganization of poly(ethylene terephthalate) revealed by fast calorimetry (1000 K s<sup>-1</sup>); 5 ms, *Faraday Discuss.* 128 (2005) 261–270, <http://dx.doi.org/10.1039/B403441D>.
- [10] A. Minakov, D. Mordvintsev, C. Schick, Melting and reorganization of poly(ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s), *Polymer* 45 (11) (2004) 3755–3763, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.072>.
- [11] A. Minakov, D. Mordvintsev, R. Tol, C. Schick, Melting and reorganization of the crystalline fraction and relaxation of the rigid amorphous fraction of isotactic polystyrene on fast heating (30,000 K/min), *Thermochim. Acta* 442 (1–2) (2006) 25–30, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.032>.
- [12] M. Pyda, E. Nowak-Pyda, J. Heeg, H. Huth, A. Minakov, M. Di Lorenzo, C. Schick, B. Wunderlich, Melting and crystallization of poly(butylene terephthalate) by temperature-modulated and superfast calorimetry, *J. Polym. Sci. Part B* 44 (9) (2006) 1364–1377, <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20789>.
- [13] Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, C. Schick, Melting and recrystallization kinetics of poly(butylene terephthalate), *Polymer* 109 (2017) 307–314, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.053>.
- [14] X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J.W.P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, C. Schick, Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter, *Polym. Test.* 36 (2014) 10–19, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.013>.

- [15] J. Balko, B. Fernandez-d'Arlas, E. Pösel, R. Dabbous, A. Müller, T. Thurn-Albrecht, Clarifying the origin of multiple melting of segmented thermoplastic polyurethanes by fast scanning calorimetry, *Macromolecules* 50 (19) (2017) 7672–7680, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00871>.
- [16] K. Illers, Die Ermittlung des Schmelzpunktes von kristallinen Polymeren mittels Wärmeflusskalorimetrie (DSC), *Eur. Polym. J.* 10 (10) (1974) 911–916, [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(74\)90027-5](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(74)90027-5).
- [17] S.M. Sarge, G.W. Höhne, H.K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode, *Thermochim. Acta* 361 (1–2) (2000) 1–20, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00543-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00543-8).
- [18] G. Poel, V. Mathot, High-speed/high performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): Temperature calibration in the heating and cooling mode and minimization of thermal lag, *Thermochim. Acta* 446 (1–2) (2006) 41–54, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.022>.
- [19] A. Toda, M. Konishi, An evaluation of thermal lags of fast-scan microchip DSC with polymer film samples, *Thermochim. Acta* 589 (2014) 262–269, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.038>.
- [20] A. Minakov, A. Wurm, C. Schick, Superheating in linear polymers studied by ultrafast nanocalorimetry, *Eur. Phys. J. E* 23 (1) (2007) 43–53, <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2007-10173-8>.
- [21] B. Wunderlich, One hundred years research on supercooling and superheating, *Thermochim. Acta* 461 (1–2) (2007) 4–13, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.015>.
- [22] H. Gao, J. Wang, C. Schick, A. Toda, D. Zhou, W. Hu, Combining fast-scan chip-calorimeter with molecular simulations to investigate superheating behaviors of lamellar polymer crystals, *Polymer* 55 (16) (2014) 4307–4312, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.048>.
- [23] A. Toda, M. Hikosaka, K. Yamada, Superheating of the melting kinetics in polymer crystals: a possible nucleation mechanism, *Polymer* 43 (5) (2002) 1667–1679, [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00733-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00733-9).
- [24] A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, M. Konishi, Melting behaviors of polyethylene crystals: An application of fast-scan DSC, *Polymer* 55 (14) (2014) 3186–3194, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.009>.
- [25] M. Schulz, A. Seidlitz, R. Kurz, R. Bärenwald, A. Petzold, K. Saalwächter, T. Thurn-Albrecht, The underestimated effect of intracrystalline chain dynamics on the morphology and stability of semicrystalline polymers, *Macromolecules* 51 (21) (2018) 8377–8385, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01102>.
- [26] W. Hu, K. Schmidt-Rohr, Polymer ultradrawability: the crucial role of alpha-relaxation chain mobility in the crystallites, *Acta Polym.* 50 (8) (1999) 271–285, [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4044\(19990801\)50:8<271::AID-APOL271>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4044(19990801)50:8<271::AID-APOL271>3.0.CO;2-Y).
- [27] U.W. Gedde, *Polymer Physics*, 1st ed., Chapman & Hall, London, 1995.
- [28] R.H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers: Molecular interpretation - a review, *Polymer* 26 (8) (1985) 1123–1133, [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90240-X](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(85)90240-X).
- [29] T. Miyoshi, A. Mamun, Critical roles of molecular dynamics in the superior mechanical properties of isotactic-poly(1-butene) elucidated by solid-state NMR, *Polym. J.* 44 (1) (2012) 65–71, <http://dx.doi.org/10.1038/pj.2011.66>.
- [30] R. Kurz, A. Achilles, W. Chen, M. Schäfer, A. Seidlitz, Y. Golitsyn, J. Kressler, W. Paul, G. Hempel, T. Miyoshi, T. Thurn-Albrecht, K. Saalwächter, Intracrystalline jump motion in poly(ethylene oxide) lamellae of variable thickness: A comparison of NMR methods, *Macromolecules* 50 (10) (2017) 3890–3902, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00843>.
- [31] J. Schawe, G. Strobl, Superheating effects during the melting of crystallites of syndiotactic polypropylene analysed by temperature-modulated differential scanning calorimetry, *Polymer* 39 (16) (1998) 3745–3751, [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10330-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10330-5).
- [32] S. van Herwaarden, E. Iervolino, F. van Herwaarden, T. Wiffels, A. Leenaers, V. Mathot, Design, performance and analysis of thermal lag of the UFS1 twin-calorimeter chip for fast scanning calorimetry using the Mettler-Toledo flash DSC 1, *Thermochim. Acta* 522 (1–2) (2011) 46–52, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.05.025>.
- [33] B. Wunderlich, The ATHAS database on heat capacities of polymers, *Pure Appl. Chem.* 67 (6) (1995) 1019–1026, <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567061019>.
- [34] A. Wurm, D. Lellinger, A. Minakov, T. Skipa, P. Pötschke, R. Nicula, I. Alig, C. Schick, Crystallization of poly(epsilon-caprolactone)/MWCNT composites: A combined SAXS/WAXS, electrical and thermal conductivity study, *Polymer* 55 (9) (2014) 2220–2232, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.069>.
- [35] J. Balko, A. Rinscheid, A. Wurm, C. Schick, R. Lohwasser, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, Crystallinity of poly(3-hexylthiophene) in thin films determined by fast scanning calorimetry, *J. Polym. Sci. Part B* 54 (18) (2016) 1791–1801, <http://dx.doi.org/10.1002/polb.24092>.
- [36] E. Zhuravlev, C. Schick, Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 2. Heat capacity analysis, *Thermochim. Acta* 505 (1–2) (2010) 14–21, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.019>.
- [37] A. Toda, K. Taguchi, G. Kono, K. Nozaki, Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots, *Polymer* 169 (2019) 11–20, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.017>.
- [38] Q. Zia, R. Androsch, H. Radusch, S. Piccarolo, Morphology, reorganization and stability of mesomorphic nanocrystals in isotactic polypropylene, *Polymer* 47 (24) (2006) 8163–8172, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.038>.
- [39] D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, Morphology of mesophase and crystals of polyamide 6 prepared in a fast scanning chip calorimeter, *Polymer* 53 (18) (2012) 3994–4001, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.06.045>.

### 5.3.3. Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers

Im Folgenden wird das Manuskript "*Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers*" gezeigt.

Die zugehörigen *Supplementary Information* befinden sich im Anhang ab Seite A-5.

#### **Inhalt:**

Aus den beiden vorangegangenen Publikationen [Schulz et. al, *Macromolecules* 2018, 51, 8377-8385] und [Schulz et. al, *Polymer* 196 (2020) 122441] ist herausgearbeitet worden, dass die Dimension der kristallinen Dicke verschiedener Polymersysteme durch das Zusammenspiel zwischen der Kinetik des lamellaren Wachstums und den Reorganisationsprozessen basierend auf intrakristalliner Kettendynamik definiert wird. Diese Annahme wird in der folgenden Publikation weiter getestet, verfeinert und verifiziert. In einem ersten Ansatz wird das Probenspektrum auf Polyoxymethylen erweitert, welchem eine intermediäre kristalline Kettendynamik (ICD) zugeschrieben wird. Die ICD wird mittels NMR detailliert in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur bestimmt, was analog zu PCL und PEO einen Zeitskalen-Vergleich zwischen lamellarem Wachstum und intrakristalliner Kettendynamik ermöglicht. Im erweiterten Probenspektrum schließt POM die Lücke zwischen PCL und PEO. In einem zweiten Ansatz erfolgen zeitaufgelöste Strukturuntersuchungen (SAXS), welche eine Unterscheidung von Primärkristallisation und *lamellar thickening* durch ICD ermöglichen. Es kann die Entwicklung der charakteristischen *crystal-fixed* oder *crystal-mobile* Morphologie beobachtet werden. Die Lamellendicke steigt systematisch Polymersystem-übergreifend mit dem Zeitskalenverhältnis an. Anhand dieser Beobachtung lassen sich große Unterschiede bezüglich der Lamellendicke für verschiedene Polymersysteme erklären. Ebenso lässt sich die starke Kristallisationstemperaturabhängigkeit der Lamellendicke für viele *crystal-mobile* Polymere erklären.

Mit Bezug auf die Ergebnisse der vorangegangenen Publikationen ergibt sich ein einheitliches qualitatives Bild des Kristallisationsprozesses in Abhängigkeit des Zeitskalenvergleiches, welches zusammenfassend dargestellt wird. Der Kristallisationsprozess beginnt mit initialen dünnen, thermodynamisch marginal stabilen Lamellen. In Abhängigkeit des Zeitskalenverhältnisses erfolgt ein entsprechend kinetisch kontrollierter Verdickungsprozess, welcher zu einer thermodynamischen Stabilisierung der Lamellen führt. Zusätzlich ergeben sich Hinweise auf eine Beschränkung des Verdickungsprozesses durch *entanglements*.

#### **Autorenbeiträge:**

*Investigation, Methodology, Conceptualization, Formal analysis, Data analysis, Visualization, Writing*

# Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers

Martha Schulz, Mareen Schäfer, Kay Saalwächter,<sup>\*</sup> and Thomas Thurn-Albrecht<sup>\*</sup>

*Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle, Germany*

E-mail: kay.saalwaechter@physik.uni-halle.de; thurn-albrecht@physik.uni-halle.de

## Abstract

The non-equilibrium thickness of lamellar crystals in semicrystalline polymers varies largely between different polymer systems and depends to a variable degree on the crystallization temperature  $T_c$ . It has a strong influence on the mechanical properties. Addressing the still highly debated mechanism for thickness selection we prove a general classification based on the interplay between kinetics of lamellar growth and reorganisation processes enabled by intracrystalline chain dynamics (ICD). Using polarization microscopy and solid-state NMR the timescale of both processes can be determined. Three polymer systems, poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly(oxyethylene), and poly(ethylene oxide) with different timescales of ICD were compared. Depending on the ratio of the timescale of crystal growth and ICD we observed a systematic increase of the crystal thickness determined by small angle X-ray scattering. We thus conclude that the crystal thickness of semicrystalline polymers is mainly determined by the competition of these two processes, including the commonly observed strong  $T_c$ -dependence for polymer systems with fast ICD.

## Introduction

The characteristic morphological feature of semicrystalline polymers crystallized from the melt is a nanoscopic two-phase structure of thin lamellar crystals separated by disordered amorphous layers, which contain the entanglements retained during crystallization. This morphology is to a large extent responsible for the advantageous mechanical properties of semicrystalline polymers<sup>1</sup>. It has been a classical question in polymer physics, which factors control the thickness of the crystalline layers resulting in a number of crystallization models without reaching final consensus<sup>2,3</sup>. Most crystallization models start from the assumption that the semicrystalline morphology is a metastable non-equilibrium structure, which is experimentally supported by the observation of a melting point depression depending on crystal thickness<sup>1</sup>. In consequence, for a given crystallization temperature  $T_c$  there is a minimal stable crystal thickness. To explain the selection of a relatively well-defined crystal thickness during crystallization, a second criterion defining an upper limit for the thickness is required. At this point the assumptions made by different models diverge. The classical approach assumes that the crystal thickness is kinetically selected. The crystals with the thickness that grow the fastest, dominate<sup>4-8</sup>, and once a stable crys-



tal has formed, it is assumed that no further structural changes will take place. Multistage models on the other hand assume that crystal growth happens in several stages and is coupled to crystal reorganization processes. Different mechanisms have been suggested to limit reorganization to a certain thickness, as thickness dependent stability of different crystal phases<sup>9</sup> or mesophases<sup>10,11</sup> or thickness dependent intracrystalline chain dynamics<sup>3,12,13</sup>. All these models primarily aimed at an explanation of the temperature dependence of the crystal thickness of a given semicrystalline polymer. They disregard to the most part variations of crystal thickness between different polymers as well as the question what determines the thickness of the amorphous layers and therefore the overall crystallinity.

We recently started a series of investigations with the aim to approach this unsolved problem from a new perspective. Our starting point was an old observation by Boyd<sup>14,15</sup> that relates the crystallinity of polymers to the existence of a so-called  $\alpha_c$ -relaxation process. These relaxation processes are a unique feature of crystalline polymers and originate from conformational defects moving through the crystals. They enable intracrystalline chain dynamics (ICD), as shown later directly by NMR<sup>16</sup>. Generally, polymers with ICD (crystal-mobile) show a higher crystallinity ( $> 50\%$ ) than polymers without ICD (crystal-fixed). Miyoshi specifically related the high crystallinity of poly(1-butene) to the existence of a fast  $\alpha_c$ -relaxation in this material<sup>17</sup>. We therefore systematically compared a set of crystal-fixed and crystal-mobile model polymers making use of new experimental developments in SAXS, NMR and DSC. Our experiments led us to the hypothesis that generally, the morphology of semicrystalline polymers results from the interplay between kinetics of crystal growth and ICD leading to different morphological characteristics of crystal-fixed and crystal-mobile polymers<sup>18</sup>. The crystallization of a crystal-fixed polymer like PCL results in the formation of marginally stable crystallites of well-defined thickness, which reorganize constantly during heating. We could later on confirm this result

by fast scanning calorimetry<sup>19</sup>. In addition, special NMR experiments indicated that the entanglements are indeed retained during crystallization in the amorphous regions leading to a higher entanglement concentration in the amorphous regions of a semicrystalline polymer than in the melt<sup>20</sup>. A crystal-mobile polymer like PEO on the other hand shows a well-defined thickness of the amorphous regions and crystalline lamellae that are stable over a large temperature range. Detailed analysis of NMR data reflecting the time-scale of ICD in the temperature range of crystallization showed that indeed, for PEO the ICD is so fast that it can cause reorganization practically simultaneously with crystal growth<sup>18</sup>. From these results we concluded that in crystal-mobile polymers the morphology is determined by a minimum value of the amorphous thickness related to the entanglement density in the amorphous regions.

In order to enable a more quantitative description of the competition between crystal growth and ICD we introduced three parameters describing the typical timescales. As depicted in Figure 2(A) below and in the TOC figure, we describe the timescale of crystallization by the layer crystallization time  $\tau_{lc}$ , the time during which the crystal grows on average by one molecular layer.  $\langle\tau_c\rangle$  and  $\tau_{stem}$  on the other hand are the characteristic timescales of the ICD. Here  $\langle\tau_c\rangle$  is the so-called jump correlation time as probed by NMR, i.e. the average time between two helical defect jumps, whereas  $\tau_{stem}$  represents the time, during which a defect diffuses over a distance equal to the crystal thickness  $d_c$  by successive helical jumps. Our previous experiments on PCL and PEO correspond to the cases of non-existing (or very slow) and very fast ICD, i.e.  $\langle\tau_c\rangle \gg \tau_{lc}$  and  $\langle\tau_c\rangle \ll \tau_{lc}$  respectively.

Here, we put our approach to a critical test by extending our studies to a polymer with ICD on an intermediate timescale, namely polyoxymethylene (POM). In such a case the opposite temperature dependence of  $\langle\tau_c\rangle(T)$  and  $\tau_{lc}(T)$  should play an important role. On the methodological side we extend our SAXS experiments to time-dependent measurements using a position dependent detector, which enables

us to observe thickening of lamellar crystals directly during different stages of crystallization. The timescales of crystal growth and ICD are characterized by solid state NMR and optical microscopy.

The results confirm our unifying picture for the formation of the semicrystalline morphology during crystallization. As sketched in Figure 2(A) below the resulting crystal thickness is determined by competing growth processes, whose relative weight depends on the timescales of crystal growth and intracrystalline chain dynamics. This explains the large differences in crystal thicknesses  $d_c$  for different polymer systems and for varying crystallization temperatures  $T_c$  in case of crystal-mobile polymers.

## Experimental section

### Samples

As model systems we chose poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL), polyoxymethylene (POM) and polyethylenoxide (PEO). PEO with a very fast and PCL without or very slow  $\alpha_c$ -relaxation<sup>16,23,24</sup> were already investigated in detail in previous publications.<sup>18,19</sup> POM shows a comparably slow  $\alpha_c$ -relaxation.<sup>16</sup> The sample characteristics are given in Table 1. The samples were named after the molecular weight  $M_w$ , which was determined by GPC-analysis. For PCL a polystyrene calibration and THF as solvent was used. For PEO a polystyrene calibration and H<sub>2</sub>O with 0.5 g/l NaN<sub>3</sub> as solvent was used. The polyoxymethylenes are industrial samples, containing a not further specified amount of stabilizers to avoid degradation by the mechanism observed by Kern and Stohler.<sup>25,26</sup> The molecular weight was determined using poly(methylmethacrylate) calibration and HFIP/ 0.05 M KTFAC as solvent. All polymers have a molecular weight  $M_w$  well above the entanglement molecular weight  $M_e$  and the contour length  $R_{max}$  is much larger than the typical size of the semicrystalline structure. Hence, the chosen polymers are representative for crystallization from an entangled polymer melt. Melting temperatures

$T_m$  and crystallinity  $X_c$  given in Table 1 were determined by DSC;  $X_c = \Delta H / \Delta H_{100}$ . Here,  $\Delta H$  is the measured melting enthalpy and  $\Delta H_{100}$  the extrapolated melting enthalpy for a 100 % crystalline sample (POM:  $\Delta H_{100} = 326 \text{ J/g}^{27}$ ; PCL:  $\Delta H_{100} = 157 \text{ J/g}^{28}$ ; PEO:  $\Delta H_{100} = 196.6 \text{ J/g}^{29}$ ). As POM is sensitive for degradation at high temperatures, the isothermal crystallization step during sample preparation was performed either under nitrogen atmosphere (NMR and DSC) or under vacuum (SAXS).

## Instruments and data analysis

### Small angle X-ray scattering

SAXS measurements were performed on a Kratky compact camera from AntonPaar GmbH equipped with a focusing X-ray optics from AXO Dresden GmbH and with a 1D detector Mythen2 R 1K from Dectris. A temperature-controlled sample holder enabled in-situ isothermal crystallization experiments at different crystallization temperatures  $T_c$ .

The data were analyzed using a quantitative approach based on modeling the interface distribution function. A short account of the method is given in the SI, further details can be found in in refs.<sup>18,30</sup>. The analysis provides the mean thicknesses of the crystalline ( $d_c$ ) and amorphous ( $d_a$ ) domains together with their distribution widths  $\sigma_c$  and  $\sigma_a$  in terms of assumed Gaussian distributions as well the Porod parameter  $P$ . The width of the window function used to smooth the interface distribution functions was 1.0 nm for PCL, 0.8 nm for POM and 1.4 nm for PEO.

### <sup>13</sup>C MAS CODEX

Rotor-synchronized CODEX (centerband-only detection of exchange) experiments were performed on a 400 MHz Bruker Avance system with a <sup>13</sup>C Larmor frequency of 100.6 MHz using double and triple resonance probes at a spinning rate of 5000 ± 3 Hz. During the evolution and the acquisition of the <sup>13</sup>C signal high power proton decoupling (SPINAL64) was used. The  $\pi/2$ -pulses of the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C were set

Table 1: Sample characteristics. The molecular weights and therefore also  $R_{max}$  are nominal values based on the GPC calibrations given in the text. Only for PCL a correction factor of 0.56 is known, which would reduce  $R_{max}$  to a value of 413 nm.<sup>22</sup> The melting temperatures (peak maxima) and crystallinities were obtained by DSC heating scans. The samples were cooled from the melt and heated with a rate of 10 K/min.

Sample	supplier/ industry name	$M_w$ [kg/mol]	$M_n$ [kg/mol]	$R_{max}$ [nm]	$M_e$ [kg/mol]	$T_m$ [ ° C]	$X_c$ [%]
POM130	DuPont/ Delrin <sup>®</sup> 500P NC010	130	39.9	255	2.64 <sup>21</sup>	177	61
POM212	DuPont/ Delrin <sup>®</sup> 100P NC010	212	62.8	402		179	59
PCL138	Sc. Polym. Products, Inc./-	138	97.4	738	2.5 ± 0.5 <sup>20</sup>	58	40
PEO180	PSS Polymer Standards Service/-	180	148	936	2.00 <sup>21</sup>	69	74

to 3.0 and 3.3  $\mu$ s, respectively. The recoupled evolution time  $N\tau_R$  was set to 1.2 ms with a MAS rotor period  $\tau_R=200 \mu$ s and  $N$  as an even integer number. The recycle delay  $d_1$  (time between successive scans) and cross polarization (CP) time were 8–16 s and 900  $\mu$ s, respectively.

The <sup>13</sup>C MAS CODEX technique<sup>31</sup> probes slow reorientations of the <sup>13</sup>C chemical shift anisotropy (CSA) tensor and has often been used to investigate slow dynamics in semicrystalline polymers.<sup>24</sup> In the CODEX experiment<sup>31</sup> the CSA is refocused by rotor-synchronized  $\pi$ -pulses during an evolution and a reconversion period which are separated by a mixing time  $t_{mix}$ . If no reorientation of the CSA tensor occurs during the mixing time, the signal will be completely recoupled. Molecular motions during the  $t_{mix}$  lead to a signal decay of the exchange intensity  $S_{ex}$ . A reference signal  $S_0$  is acquired with a short  $t_{mix}$  to compensate for signal losses caused by relaxation effects. In Figure 1(A) the effect of the mixing time on the exchange and reference signal is shown. The crystalline exchange signal is reduced by relaxation effects and signal losses caused by the reorientation of the CSA tensor, the difference between reference and exchange signal increases for longer  $t_{mix}$  and higher temperatures (faster intracrystalline dynamics). The area under the amorphous peak (green area in Figure 1) is similar for both signals  $S_{ex}$  and  $S_0$  and is only affected by relaxation effects.

To analyse the correlation time  $\langle\tau_c\rangle$  describing

the intracrystalline dynamics the signal decay  $S_{ex}/S_0$  is fitted via

$$S_{ex}(t_{mix})/S_0(t_{mix}) = p \cdot (1-p) \cdot \exp[-(t_{mix}/\tau_c)] \quad (1)$$

with  $p = 1/M$  with  $M$  distinguishable sites ( $M = 9$  for the  $9_5$ -helix in POM) as shown in Figure 1 (B). Additionally we assume a lognormal distribution of the helical jump correlation time. The distribution width  $\sigma$  attains values between 1.3 and 2.0, corresponding to a distribution extending over 1-2 decades.

### Polarisation microscopy

Polarization microscopy experiments were performed on an Olympus BX51 equipped with a Linkam hot stage to determine the velocity of the spherulite growth front during isothermal crystallization in dependence of the crystallization temperature  $T_c$ .

## Results and Discussion

We start with the determination of the characteristic times in POM. Following ref.<sup>18</sup> the layer crystallization time can be calculated from the crystal growth velocity  $\mu$ ,

$$\tau_{lc} = \frac{5 \text{ \AA}}{\mu} \quad (2)$$

assuming a typical intermolecular distance of about 5  $\text{\AA}$ .  $\mu$  was measured by optical microscopy. Figure 2 (B) shows  $\mu$  as a function

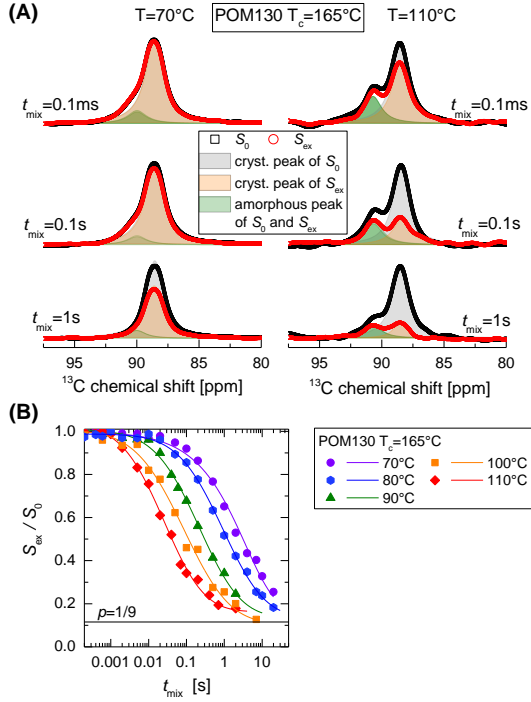


Figure 1: Exemplary NMR analysis on the POM samples. (A)  $^{13}\text{C}$  CP MAS spectra of the exchange  $S_{\text{ex}}$  (red) and reference signal  $S_0$  (black) for three different mixing times at two temperatures. The resonances are deconvoluted into the amorphous (green) and crystalline exchange (orange) and reference (gray) peak. (B) CODEX  $t_{\text{mix}}$  decay curves for four different temperatures resulting in the Arrhenius temperature dependence shown in Figure 2(C).

of  $T_c$  for POM130 and POM212 (cf. Table 1). Corresponding data for PCL and PEO were already published and can be found in the SI.

Previous investigations of relaxation processes in POM suggested that it belongs to the class of crystal-mobile polymers, and that its intracrystalline chain dynamics (ICD) is much slower than in PEO<sup>16</sup>. Most of the corresponding experiments were performed in the 1960s by mechanical and dielectric measurements, resulting in a wide range of reported activation energies from  $E_a = 88\text{ kJ/mol}$  to  $328\text{ kJ/mol}$ <sup>32–37</sup>. Schmidt-Rohr and Spiess reported the first NMR-based value of  $E_a = (83 \pm 8)\text{ kJ/mol}$  for a not further specified POM-homopolymer<sup>38</sup>. Additional investiga-

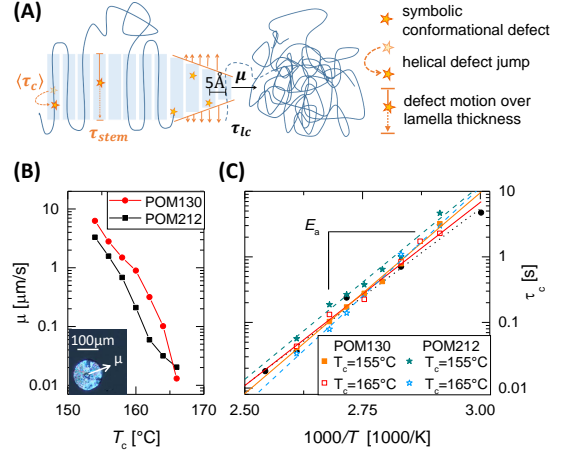


Figure 2: (A) Schematic illustration of the crystallization process depending on the competing timescales of crystal growth ( $\tau_{\text{lc}}$ ) and intracrystalline chain dynamics ( $\langle \tau_c \rangle$ ,  $\tau_{\text{stem}}$ ).  $\tau_{\text{lc}}$  is determined from the crystal growth velocity  $\mu$  measured by optical microscopy.  $\langle \tau_c \rangle$  and  $\tau_{\text{stem}}$  are measured by solid state NMR. (B)  $\mu$  of polyoxymethylene (POM) as function of crystallization temperature  $T_c$ . The inset illustrates how  $\mu$  is determined from the growth of spherulites during isothermal crystallization. (C) Arrhenius temperature dependence of the jump correlation time  $\langle \tau_c \rangle$  for two samples of POM isothermally crystallized at different  $T_c$ .

tions on the copolymer Hostaform were performed by Kentgens using 2D Exchange NMR measurements and Karahaliou using dielectric measurements. They reported values of  $E_a = (83 \pm 68)\text{ kJ/mol}$  and  $E_a = 83\text{ kJ/mol}$  to  $100\text{ kJ/mol}$ <sup>39</sup> and  $E_a = 83\text{ kJ/mol}$  to  $100\text{ kJ/mol}$ <sup>40</sup>.

To provide a detailed and reliable characterization of the ICD for the same samples as used for the structural analysis, we performed NMR experiments on isothermally crystallized POM samples, using the  $^{13}\text{C}$  MAS CODEX technique<sup>31</sup>, which probes slow segmental reorientations.

The analysis of NMR spectra measured at different temperatures (here 70 °C - 110 °C) allows the determination of  $\langle\tau_c\rangle(T)$  and of the activation energy describing its temperature dependence.

$$\langle\tau_c\rangle = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

$E_a$  and  $\tau_0$  were determined for different  $T_c$ s and both molecular weights. Exemplary results are shown in Figure 2(C), the full set of resulting values are listed in Table 1 in the SI. As the samples with different  $T_c$  have different crystal thickness  $d_c$  (see below) this analysis also reveals if  $\langle\tau_c\rangle$  depends on  $d_c$ . The activation energies vary by about 10 % from sample to sample, however we could not observe a systematic dependence of  $\langle\tau_c\rangle$  on  $d_c$ , different from the case of PEO<sup>24</sup>. Also there is no clear molecular weight effect. The average values are  $E_a = 113$  kJ/mol and  $\tau_0 = 1.4 \times 10^{-16}$  s for POM130 and  $E_a = 117$  kJ/mol and  $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-15}$  s for POM212. For consistency we cross-checked the results by dynamic mechanical measurements and found similar results. Details are given in the SI.

The typical time range of crystal reorganization can be estimated from the correlation time  $\tau_c$  measured by NMR.  $\langle\tau_c\rangle$  corresponds to the average residence time of the chain in a given helical raster.<sup>24</sup> For an  $n_m$ -helix with  $n$  monomers per  $m$  turns over a lattice distance  $c$ , the corresponding jump distance is  $\Delta z_c = c/n$  ( $\Delta z_c = 0.279$  nm for the  $7_2$  helix in PEO<sup>41</sup> and  $\Delta z_c = 0.192$  nm for the  $9_5$  helix in POM<sup>42</sup>).<sup>1</sup> We estimate the time  $\tau_{stem}$ , within which a chain in the crystal diffuses over a distance equal to the crystal thickness by successive helix jumps as

$$\tau_{stem} \approx \langle\tau_c\rangle \cdot d_c^2 / \Delta z_c^2. \quad (4)$$

For  $d_c$  we use the values of the lamellar thickness obtained by SAXS measurements after isothermal crystallization as shown below. The corresponding data are listed in the SI.

Together with previously published data for PEO with fast ICD and PCL, for which we

<sup>1</sup>The value given for PEO in ref.<sup>18</sup> contained an erroneous factor 3.5

could exclude any dynamics up to a timescale of 1 s, we can now compare the timescales for ICD (range between  $\tau_c$  and  $\tau_{stem}$ ) and crystal growth ( $\tau_{lc}$ ) in the temperature range of crystallization for all three polymers.<sup>18,23,24</sup> Figure 3 shows the result. For PCL we used the NMR detection limit for ICD as a lower limit for  $\langle\tau_c\rangle$ . Clearly it is much larger than  $\tau_{lc}$  and the timescales of crystal growth and any possible reorganization are well separated. In contrast, for POM and PEO the timescales of crystallization given by  $\tau_{lc}$  and the timescale of reorganization given by the band between  $\langle\tau_c\rangle$  and  $\tau_{stem}$  overlap. However, while for POM  $\langle\tau_c\rangle$  becomes smaller than  $\tau_{lc}$  only for the higher crystallization temperatures above 160 °C, for PEO  $\tau_{lc}$  is lying well above  $\langle\tau_c\rangle$  for the whole temperature range and even becomes comparable to  $\tau_{stem}$  for the higher crystallization temperatures. Consequently, POM fills the gap between PCL and PEO with regard to the relative difference between  $\tau_{lc}$  and  $\langle\tau_c\rangle$ , respectively  $\tau_{stem}$ , and enables us to confirm the role of the ICD for crystallization and the structure formation. Following the direction of the arrow in Figure 3 from PCL over POM to PEO, we expect an increasing effect of the ICD on crystal growth and the semicrystalline morphology.

To investigate the effects of ICD on the morphology we performed SAXS measurements during and after isothermal crystallization at different  $T_c$ . Based on a recently refined SAXS analysis<sup>30,43</sup> we obtain the Porod parameter  $P$  as measure of the inner surface between crystalline and amorphous regions, the average thicknesses  $d_{c/a}$  of the crystalline and amorphous regions together with their distribution widths  $\sigma_{c/a}$  in the lamellar stack and the long period  $L$ . For these measurements we used a PEO sample from a new batch with a slightly lower molecular weight  $M_w$  than in Figure 3.

Figure 4 shows the results. For each sample system measurements for two  $T_c$ s are exemplarily shown, corresponding to the lower (supercooling  $\Delta T \approx 20$  K) and the upper limit ( $\Delta T \approx 5$  K) of the experimentally accessible range of isothermal crystallization. The measurements are arranged in such a way that from top to bottom, following the arrow on the left

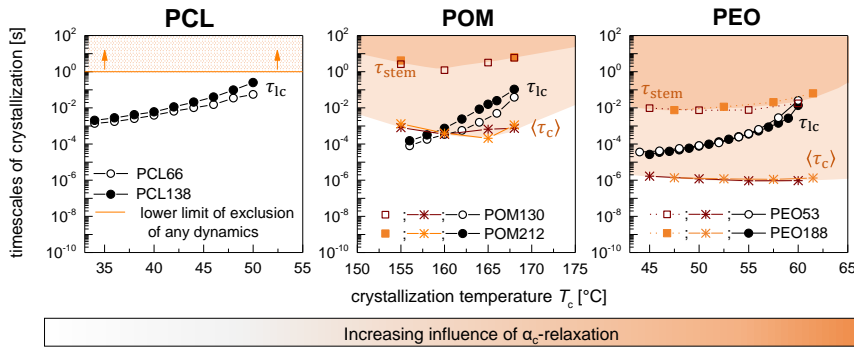


Figure 3: Comparison of the timescales of intracrystalline chain dynamics and crystal growth for (A) PCL, (B) POM, (C) PEO.  $\tau_{1c}$  corresponds to the time during which the crystal grows by one molecular layer according to eq.(2).  $\langle\tau_c\rangle$  is the average residence time between two helical jumps based on eq.(3).  $\tau_{stem}$  denotes the time during which a chain in the crystal diffuses over a distance equal to the lamellar thickness  $d_c$ , estimated by eq.(4).  $\langle\tau_c\rangle$  can be considered as lower and  $\tau_{stem}$  as an upper limit of the timescale of crystal reorganization enabled by the  $\alpha_c$ -relaxation. For PCL the solid line shows the NMR detection limit for  $\langle\tau_c\rangle$  due to a possibly undetectably slow  $\alpha_c$ -relaxation.<sup>23</sup>

hand side of Figure 4, we expect a growing influence of the ICD. As the Porod parameter  $P$  is approximately proportional to the overall crystallinity, we can follow the crystallization process and identify the end of the primary crystallization, which is marked by a vertical, dotted line. The sharp steps and oscillations of  $P$  during a measurement series are artefacts caused by slight changes in the alignment of the X-ray optics due to remaining temperature variations in the system caused by intermediate closure times of the X-ray shutter and 24 h temperature oscillations over the day.

PCL shows the already known typical structure of a crystal-fixed polymer with a linear crystallinity around 50 %, a well defined  $d_c$  (small  $\sigma_c$ ) and a broader distribution for  $d_a$ .  $d_c$  increases only slightly with increasing crystallization temperature. As a new result, observable by the long time series in these measurements, we observe a very small increase in  $d_c$  and a corresponding decrease in  $d_a$ .

In comparison, POM shows strong structural changes with time for both  $T_c$ . For the lower crystallization temperature these changes mostly take place after the primary crystallization. We observe not only an increase in  $d_c$  and a decrease in  $d_a$ , but also a decreasing distribu-

tion width for  $d_a$ , such that the relative width  $\sigma_a/d_a$  is approximately constant. With time the morphology develops the typical morphology of a crystal-mobile polymer as observed before in PEO<sup>18,43</sup> with a well defined  $d_a$  (small  $\sigma_a$ ) and a more broadly distributed  $d_c$ . Our observations are in keeping with previously observed long time lamellar thickening in POM<sup>44</sup>. The comparison with the higher  $T_c$  shows that  $d_c$  depends much more strongly on  $T_c$  than for PCL. Crystal thickening takes place to a large part during primary crystallization and slows down afterwards. Correspondingly, already during primary crystallization a crystal-mobile morphology forms. Generally the linear crystallinity  $X_c$  is higher than in case of PCL. For  $T_c = 155$  °C  $X_c$  increases from 65 % at the end of the primary crystallization to 77 % at the last measurement point and from 74 % to 81 % for  $T_c = 168$  °C.

In PEO we observe the typical crystal-mobile structure for both  $T_c$  already during primary crystallization. In contrast to POM a strong increase/decrease of  $d_{c/a}$  can take place already during primary crystallization. Afterwards the changes slow down and also the distributions widths  $\sigma_{c/a}$  show no further significant changes. The lamellar thickness  $d_c$  depends even more

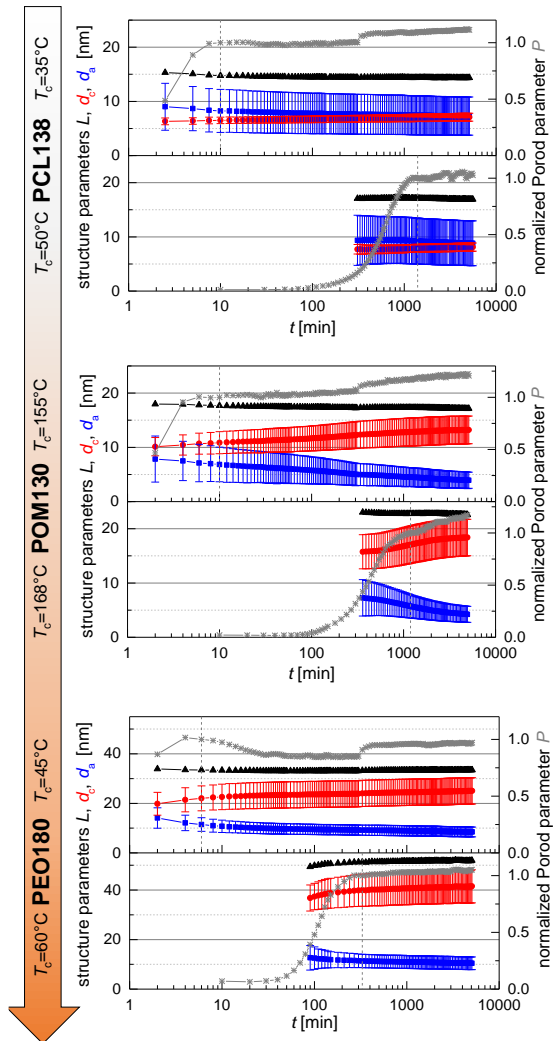


Figure 4: Structure parameters obtained by SAXS during isothermal melt crystallization depending on the crystallization time. For each sample system the isothermal crystallization was performed for a high ( $\sim 20$  K) and a low ( $\sim 5$  K) undercooling  $\Delta T$ . The arrow represents the expected influence of  $\alpha_c$ -relaxation according to Figure 3. Right y-axis: time-dependent Porod parameter  $P$  (grey) normalized to 1 at the end of primary crystallization process (dotted line). Left y-axis: time-dependent long period  $L$  (black), amorphous thickness  $d_a$  (blue) and crystalline thickness  $d_c$  (red).  $\sigma_{c/a}$  are shown as "error bars". For PEO the scale of the y-axis is increased roughly by factor 2.

strongly on  $T_c$  than for POM. After finishing the primary crystallization,  $X_c$  changes from 65% to 74% for  $T_c = 45^\circ\text{C}$  and from 78% to 80% for  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .

The observations for PCL and PEO confirm and refine our previous results.<sup>18</sup> They correspond to the limiting cases of no or very slow and very fast ICD with the corresponding characteristic morphologies. POM on the other hand shows the expected effects of ICD on an intermediate timescale comparable to crystal growth. We directly observe strong lamellar thickening, which for the higher  $T_c$  takes place mostly during primary crystallization and for the lower  $T_c$  after primary crystallization according to the relative values of the characteristic times shown in Figure 3 and represented by the arrow in Figure 4. Important is the observation that crystal thickening slows down around the end of the primary crystallization, which indicates that a certain limiting structure is reached, which is characterized by well-defined minimum value of the amorphous regions, as we concluded already from our previous measurements on PEO. We tentatively explained this limiting structure by a critical entanglement density in the amorphous phase.<sup>18,20</sup> Here the long time experiments give interesting new information. The fact that lamellar thickening still continues, shows that this limiting structure is still a non-equilibrium structure and slowly develops further if enabled by ICD. But obviously this process is considerably hindered in a fully developed semicrystalline morphology. On the other hand, the observation of longtime lamellar thickening in PCL indicates that even in this, at first sight crystal-fixed polymer, a very slow ICD undetectable by NMR might exist. A further comment concerns the slight decrease of the long period for most of the experiments, which had been observed before for POM and was taken as an indication for insertion crystallization.<sup>45</sup> Although we cannot completely exclude the existence of such an additional process, we consider it as negligible, as it would be inconsistent with the observed increase of  $d_c(t)$  and the decrease of  $\sigma_a(t)$ .

How do these observations compare with previous experimental results? Lamellar thicken-

ing as a fundamental process occurring during and after crystallization in semicrystalline polymers is well known. However, direct observations including the regime of primary crystallization has been scarce.<sup>46</sup> Common are either DSC observations, where an increase of the melting temperature is interpreted as an indication for lamellar thickening, or SAXS measurements of the long period.<sup>47,48</sup> Long time annealing experiments gave evidence for the logarithmic time dependence also observed here.<sup>49</sup> Nearly all experiments deal with polyethylene, a common crystal-mobile polymer, which however has the disadvantage that it is difficult to measure  $\langle\tau_c\rangle$  by NMR and also samples with well-defined molecular weight and low polydispersity are difficult to synthesize. A long standing discussion concerned the question if on a microscopic level chain movement is caused by a sliding motion of the whole chain or induced local defects<sup>50</sup>. Atomistic simulations for PE showed that a number of different localized conformational defects cause ICD, a result consistent with the weak thickness dependence and broad distribution of  $\langle\tau_c\rangle$  observed in our experimental results on PEO and POM.

New aspects in our data are the quantitative determination of  $\langle\tau_c\rangle$  in the relevant temperature range and its evaluation in terms of the kinetics of crystal growth, together with the quantitative analysis of the full set of structural parameters. This much broader set of experimental data makes a comparison of the semicrystalline morphology across different polymer systems as in Figure 4 meaningful, whereas typically in the literature the lamellar thickness  $d_c$  of semicrystalline polymers is discussed only for individual polymer systems in relation to the crystallization temperature  $T_c$ .

A corresponding comparison of the time-dependent value of  $d_c$  for all  $T_c$ s and all three polymer systems is shown in Figure 5(A). Additionally to the data already shown in Figure 4, data from further  $T_c$ s and a second sample (POM212) are included. We observe a systematic increase of  $d_c$  following the order induced by the ICD indicated as above by the orange arrow. The data suggest, that the value of the crystal thickness is affected from the very begin-

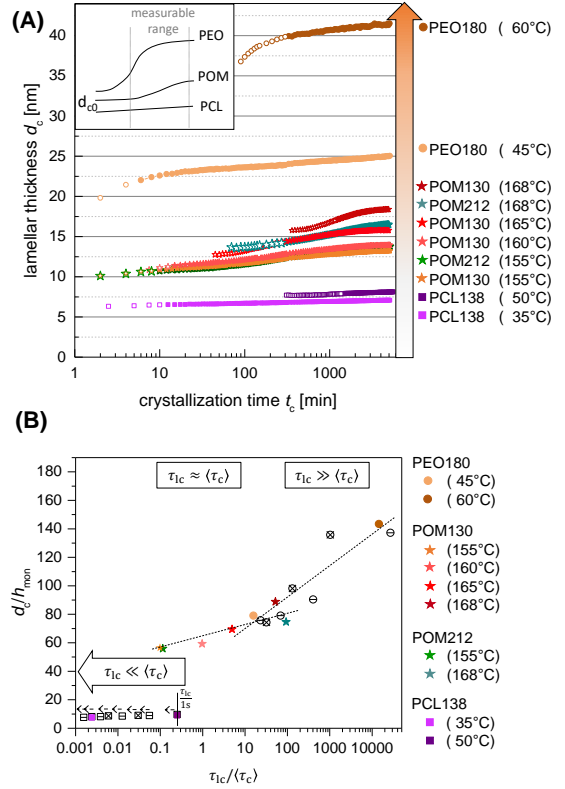


Figure 5: (A) Direct comparison of the crystalline thickness  $d_c$  during isothermal crystallization for PCL, POM and PEO for all crystallization temperatures. The orange arrow represents the increasing influence of the  $\alpha_c$ -relaxation according to Figure 3. The change from open to closed symbols indicates the completion of the primary crystallization. (B) Normalized lamellar thickness  $d_c$  at the end of primary crystallization vs. the ratio of the timescales  $\tau_{ic}/\langle\tau_c\rangle$ . Depending on the ratio  $\tau_{ic}/\langle\tau_c\rangle$  different regimes are visible. The dotted lines are guides to the eye. The closed symbols are the data from Figure 5(A), open symbols represent already published data of PEO (open circles) and PCL (open squares) for two molecular weights (cross and line) measured at different  $T_c$ .<sup>18</sup> For PCL a constant value of 1 s was taken for  $\langle\tau_c\rangle$ , corresponding to the lower limit of a possible  $\alpha_c$ -relaxation time and an upper limit of  $\tau_{ic}/\langle\tau_c\rangle$  as indicated by the broken arrow.



ning of the crystallization by the ICD to a degree which depends on the crystallization temperature as well as on the inherent polymer-dependent timescale of the ICD. The idea is illustrated in the inset of Figure 5(A), which also explains the different observed curvatures of  $d_c(t)$  for PCL, POM and PEO. In this picture the crystallization process starts with an initial crystalline thickness  $d_{c0}$ , which then increases due to reorganization enabled by ICD. Following this approach, Figure 5(B) shows the largely different values of  $d_c$  across the three different polymer systems as a function of the ratio of the characteristic times  $\langle\tau_c\rangle/\tau_{lc}$ , which depends on the polymer system as well as on the crystallization temperature. Additionally,  $d_c$  is normalized by the height of a monomer unit in direction of the stem, neglecting a possible chain tilt. The factors  $h_{mon}$  were calculated from the length of the unit cell in  $c$ -direction (PEO:  $\frac{1.95}{7}\text{nm}$ <sup>41</sup>; POM:  $\frac{1.73}{9}\text{nm}$ <sup>42</sup>; PCL:  $\frac{1.73}{2}\text{nm}$ <sup>51</sup>). A reorganisation on the timescale of the primary crystallization ( $\tau_{lc} \gg \langle\tau_c\rangle$ ), as for PEO, leads to high  $d_c$  values. A reorganisation, which is slower in comparison to crystal growth as for POM ( $\tau_{lc} \approx \langle\tau_c\rangle$ ), leads to smaller values and is eventually more restricted by neighbouring crystallites. Accordingly, there is a more or less smooth progression of the  $d_c$ -values from POM to PEO, whereas the values for PCL fall out of trend in line with the fact, that PCL has no or very slow ICD ( $\tau_{lc} \ll \langle\tau_c\rangle$ ). Reorganization plays no role during the crystallization and the crystallites keep basically the initial  $d_{c0}$ .

Combining SAXS with ultrafast scanning calorimetry we recently showed that in this latter case of PCL the crystalline lamellae are only marginally stable, i.e. they melt immediately upon heating and  $T_m \approx T_c$ .<sup>18,19</sup> In conclusion, the crystals grow obviously with very small supercooling and the initial crystal thickness is basically controlled by thermodynamics. The corresponding effect of temperature is weak, as the measurements shown here for  $T_c = 35^\circ\text{C}$  and  $T_c = 50^\circ\text{C}$  illustrate.

Our results suggest, that generally the large differences in  $d_c$  found between different polymer systems and for different  $T_c$  in case of crystal-mobile polymers are caused by a kinet-

ically controlled thickening process based on crystal reorganisation due to ICD. In accordance to this scenario, the values of the crystal thickness reported in the literature for other crystal-fixed polymers<sup>16</sup> are similar to PCL (PET<sup>52</sup>:  $d_c \sim 3\text{ nm to }6\text{ nm}$ , PBT<sup>53,54</sup>:  $d_c \sim 6\text{ nm to }7\text{ nm}$ , sPP<sup>55</sup>:  $d_c \sim 7\text{ nm to }8\text{ nm}$ ). Also in these cases time-resolved SAXS shows no lamellar thickening.<sup>52,53,55</sup> PE on the other hand, is a well studied crystal-mobile polymer; lamellar thickening is reported<sup>56-58</sup> and  $T_c$  dependent values in the range of  $d_c = 20\text{ nm to }60\text{ nm}$ <sup>59</sup> suggest, that PE behaves similar to PEO. Different NMR-studies have indeed verified a comparably fast ICD in this polymer.<sup>56,60,61</sup>

## Conclusions

In conclusion, our new experiments on Polyoxymethylene confirm our hypothesis that the morphology of semicrystalline polymers results from an interplay or competition of crystal growth and crystal thickening due to intracrystalline chain dynamics (ICD). NMR measurements showed that in this polymer the ICD takes place on a timescale comparable or slower than crystal growth. These results complement our previous experiments on PCL and PEO, which correspond to the cases where the ICD is either very slow or fast in comparison to crystal growth. Across all three polymer systems we observed a systematic increase of the lamellar thickness following the increasing ratio of the characteristic times  $\tau_{lc}/\langle\tau_c\rangle$ . These findings explain on the one hand the large differences in crystal thickness of different sample systems, on the other hand the well established strong dependence of  $d_c$  on the crystallization temperature for many common polymers, which are crystal-mobile. Thus, a unifying picture of the crystallization process emerges, in which crystallization starts with an initial thin crystal, whose thickness corresponds to marginal thermodynamic stability and continues by a kinetically controlled lamellar thickening, resulting in a further thermodynamic stabilization. The thickening is enabled by the existence of ICD, which is a typical property of polymer crys-

tals. Depending on the timescale of ICD this reorganization process can take place either simultaneously with crystallization, directly afterwards or on a very long timescale. An important observation is the fact that the initially fast thickening of POM at high  $T_c$  strongly slowed down during crystallization ending up in the known very slow logarithmic growth. This fact together with the observation, that reorganization always led to a well-defined, narrowly distributed amorphous thickness, indicates that crystal thickening is increasingly restrained or suppressed by constraints in the amorphous regions, namely the entanglements. Previous explanations based on an assumed significant slowing down of the ICD due to increasing crystal thickness are inconsistent with our experimental result, that  $\langle \tau_c \rangle$  is either very weakly dependent on  $d_c$  (PEO) or independent of  $d_c$  (POM). While we could already show in a previous publication that the selected thickness of the amorphous regions in crystal-fixed polymers goes along with an increase of the entanglement concentration by about a factor of two,<sup>20</sup> a more detailed investigation of entanglement effects on the morphology is still lacking.

Generally our results highlight the fact that the semicrystalline morphology is a non-equilibrium structure and to a large extent controlled by reorganization. Specifically for crystal-mobile polymers it will in general not be possible to separate crystal growth and crystal reorganization, which makes the observation of the initial crystal thickness difficult if not impossible. Theoretical predictions for the crystal thickness which do not take into account crystal thickening can therefore not be applied to crystal-mobile polymers, although it has often been done in the past. Furthermore it is important to not only consider the crystal thickness but also the thickness of the amorphous regions, which is the better defined parameter especially for crystal-mobile polymers. It seems that, opposite to existing views, it is the internal structure of the amorphous regions which limits the crystal thickness and therefore the crystallinity of crystal-mobile polymers. Crystal-fixed polymers without or with very slow ICD allow to determine the crystal thick-

ness as a function of supercooling, but the dependence is surprisingly weak. The crystals in these systems display only a marginal thermodynamic stability directly after crystallization, which takes away one of the main observations taken as evidence for a postulated intermediate mesophase, whose stability with respect to the crystal phase was assumed to determine the crystal thickness. On the other hand, in line with the multistage models reorganization plays a large role in polymer crystallization, but in the model systems we investigated it takes place in the crystal phase itself and is based on intracrystalline chain dynamics (ICD). From our results one would expect that entanglements are partially dissolved during thickening by ICD, a prediction which would be interesting to demonstrate directly in future. Such studies would also take up results from simulations<sup>62</sup> and analytical theoretical work<sup>63</sup>, in which the role of entanglements is considered.

## Appendix

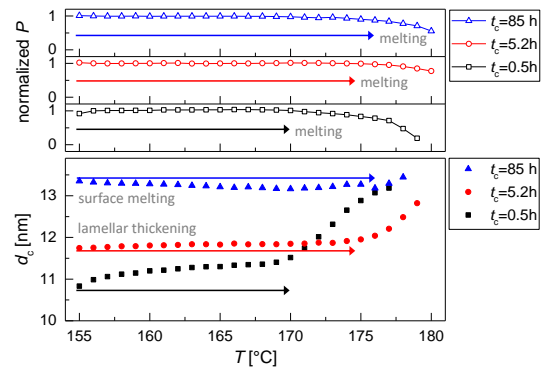


Figure 6: Porod parameter  $P$  and crystal thickness  $d_c$  of POM130 during stepwise heating after isothermal crystallization at 155 °C for different crystallization times:  $t_c = 0.5$  h (black),  $t_c = 5.2$  h (red) and  $t_c = 85$  h (blue)

Thickening should always lead to further thermodynamic stabilization and an increased melting temperature. We observed such effects previously in PEO<sup>18</sup>, however for POM it can be demonstrated directly as we follow the thickening process at the higher crystallization temper-

ature. Figure 6 shows the Porod parameter  $P$  and lamellar thickness  $d_c$  as resulting from in-situ SAXS experiments during stepwise heating after isothermal crystallization at  $T_c = 155^\circ\text{C}$  for different crystallization times  $t_c$ . Generally, the melting process goes along with a strong decrease of  $P$  and an increase of the average value  $d_c$ , due to the melting of thinner lamellae. The dominating processes affecting  $d_c$  during heating before final melting are indicated in Figure 6. Indeed with increasing crystallization time  $t_c$  the the melting process shifts to higher temperatures. For crystallization times of 0.5 h and 5.2 h the lamellar thickening process continues also during heating. Only for the longest crystallization time of 85 h (30 600 min) the trend is inverted. Now heating leads to a decrease of  $d_c$  in the temperature range below final melting, an effect well-known for PE<sup>64</sup> and PEO<sup>18</sup>, which is called surface melting and caused by a local equilibrium between the crystals and the adjacent amorphous phase. These observations are in keeping with the hypothesis that crystal thickening is restricted by the constraints in the amorphous phase.

**Acknowledgement** We thank Katrin Herfurt for technical help with calorimetric measurements and Anika Wurl for performing the rheological measurements. Funding was provided by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)-Projektnummer 189853844-TRR 102, project A1.

## References

- (1) Strobl, G. *The physics of polymers. Concepts for understanding their structures and behavior*, 3rd ed.; Springer: Berlin, 2007; DOI: 10.1007/978-3-540-68411-4.
- (2) Tang, X.; Chen, W.; Li, L. The Tough Journey of Polymer Crystallization: Battling with Chain Flexibility and Connectivity. *Macromolecules* **2019**, *52*, 3575–3591, DOI: 10.1021/acs.macromol.8b02725.
- (3) Jiang, X.; Reiter, G.; Hu, W. How Chain-Folding Crystal Growth Determines the Thermodynamic Stability of Polymer Crystals. *Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 566–571, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09324.
- (4) Hoffman, J.; Lauritzen, J. Crystallization of Bulk Polymers with Chain Folding: Theory of Growth of Lamellar Spherulites. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1961**, *A 65*, 297–336, DOI: 10.6028/jres.065A.035.
- (5) Gedde, U. W. *Polymer physics*, 1st ed.; Chapman and Hall: London, 1995.
- (6) Sadler, D.; Gilmer, G. Rate-Theory Model of Polymer Crystallization. *Physical Review Letters* **1986**, *56*, 2708–2711, DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.2708.
- (7) Sadler, D. M. New explanation for chain folding in polymers. *Nature* **1987**, *326*, 174–177, DOI: 10.1038/326174a0.
- (8) Stepanow, S. Kinetic mechanism of chain folding in polymer crystallization. *Physical Review E* **2014**, *90*, 032601, DOI: 10.1103/PhysRevE.90.032601.
- (9) Keller, A.; Hikosaka, M.; Rastogi, S.; Toda, A.; Barham, P.; Goldbeck-Wood, G. An Approach to the Formation and Growth of New Phases with Application to Polymer Crystallization - Effect of Finite-Size, Metastability, and Ostwald Rule of Stages. *Journal of Materials Science* **1994**, *29*, 2579–2604, DOI: 10.1007/BF00356806.
- (10) Strobl, G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *European Physical Journal E* **2000**, *3*, 165–183, DOI: 10.1007/s101890070030.
- (11) Strobl, G. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers. *Reviews of Modern*

- Physics* **2009**, *81*, 1287–1300, DOI: 10.1103/RevModPhys.81.1287.
- (12) Robelin-Souffache, E.; Rault, J. Origin of the Long Period and Crystallinity in Quenched Semicrystalline Polymers 1. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3581–3594.
- (13) Hikosaka, M. Unified theory of nucleation of folded-chain crystals and extended-chain crystals of linear-chain polymers. *Polymer* **1987**, *28*, 1257–1264, DOI: 10.1016/0032-3861(87)90434-4.
- (14) Boyd, R. H. Relaxation processes in crystalline polymers: Molecular interpretation - a review. *Polymer* **1985**, *26*, 1123–1133, DOI: 10.1016/0032-3861(85)90240-X.
- (15) Boyd, R. H. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour - a review. *Polymer* **1985**, *26*, 323–347, DOI: 10.1016/0032-3861(85)90192-2.
- (16) Hu, W.; Schmidt-Rohr, K. Polymer ultradrawability: the crucial role of alpha-relaxation chain mobility in the crystallites. *Acta Polymerica* **1999**, *50*, 271–285.
- (17) Miyoshi, T.; Mamun, A. Critical roles of molecular dynamics in the superior mechanical properties of isotactic-poly(1-butene) elucidated by solid-state NMR. *Polymer Journal* **2012**, *44*, 65–71, DOI: 10.1038/pj.2011.66.
- (18) Schulz, M.; Seidlitz, A.; Kurz, R.; Barenwald, R.; Petzold, A.; Saalwachter, K.; Thurn-Albrecht, T. The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers. *Macromolecules* **2018**, *51*, 8377–8385, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01102.
- (19) Schulz, M.; Seidlitz, A.; Petzold, A.; Thurn-Albrecht, T. The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers. *Polymer* **2020**, *196*, 122441, DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122441.
- (20) Kurz, R.; Schulz, M.; Scheliga, F.; Men, Y.; Seidlitz, A.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwachter, K. Interplay between Crystallization and Entanglements in the Amorphous Phase of the Crystal-Fixed Polymer Poly(epsilon-caprolactone). *Macromolecules* **2018**, *51*, 5831–5841, DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00809.
- (21) Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*; Springer: New York, 2007; DOI: 10.1007/978-0-387-69002-5.
- (22) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide, 1. General Aspects and Kinetics. *Macromol. Chem. Phys* **2002**, *203*, 889–899.
- (23) Schäler, K.; Achilles, A.; Bärenwald, R.; Hackel, C.; Saalwachter, K. Dynamics in Crystallites of Poly(epsilon-caprolactone) As Investigated by Solid-State NMR. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7818–7825, DOI: 10.1021/ma401532v.
- (24) Kurz, R.; Achilles, A.; Chen, W.; Schäfer, M.; Seidlitz, A.; Golitsyn, Y.; Kressler, J.; Paul, W.; Hempel, G.; Miyoshi, T.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwachter, K. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3890–3902, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00843.
- (25) Kern, W.; Baader, H.; Cherdron, H.; Hohr, L.; Deibig, H.; Giefer, A.; Jaacks, V.; Wildenau, A. Polyoxymethylene. *Angewandte Chemie-International Edition* **1961**, *73*, 177–224.
- (26) Stohler, F.; Berger, K. Stabilization of Polyacetals. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1990**, *176*, 323–332, DOI: 10.1002/apmc.1990.051760125.

- (27) Polyoxymethylene (POM) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy: Datasheet from “The Advanced THERmal Analysis System (ATHAS) Databank – Polymer Thermodynamics” Release 2014 in SpringerMaterials. [https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas\\_0069](https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas_0069), Copyright 2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Marek Pyda, Part of SpringerMaterials accessed 2020-07-21.
- (28) Poly(epsilon-caprolactone) (PCL) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy: Datasheet from “The Advanced THERmal Analysis System (ATHAS) Databank – Polymer Thermodynamics” Release 2014 in SpringerMaterials. [https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas\\_0049](https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas_0049), Copyright 2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Marek Pyda, Part of SpringerMaterials accessed 2020-07-21.
- (29) Polyoxyethylene (POE) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy: Datasheet from “The Advanced THERmal Analysis System (ATHAS) Databank – Polymer Thermodynamics” Release 2014 in SpringerMaterials. [https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas\\_0068](https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas_0068), Copyright 2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Marek Pyda, Part of SpringerMaterials accessed 2020-07-21.
- (30) Seidlitz, A.; Thurn-Albrecht, T. In *Polymer Morphology*; Guo, Q., Ed.; 2016; pp 151–164, DOI: 10.1002/9781118892756.ch9.
- (31) DeAzevedo, E.; HU, W.; Bonagamba, T.; Schmidt-Rohr, K. Centerband-only Detection of Exchange: Efficient Analysis of Dynamics in Solids by NMR. *J. Am. Chem. Soc* **1999**, *121*, 8411–8412, DOI: 10.1021/ja992022v.
- (32) Ishida, Y.; Matsuo, M.; Ito, H.; Yoshino, M.; Irie, F.; Takayanagi, M. Dielectric behavior and visco-elastic behavior of polyoxymethylene (Delrin). *Kolloid-Zeitschrift* **1961**, *174*, 162–163, DOI: 10.1007/BF01559381.
- (33) McCrum, N. G. Internal friction in polyoxymethylene. *Journal of Polymer Science* **1961**, *54*, 561–568, DOI: 10.1002/pol.1961.1205416019.
- (34) Read, B.; Williams, G. The Dielectric and Dynamic Mechanical Properties of Polyoxymethylene (Delrin). *Polymer* **1961**, *2*, 239–255, DOI: 10.1016/0032-3861(61)90028-3.
- (35) Arisawa, K.; Tsuge, K.; Wada, Y. Dielectric Relaxations in Polyoxymethylene and Polyethylene Oxide. *Japanese Journal of Applied Physics* **1965**, *4*, 138–147, DOI: 10.1143/JJAP.4.138.
- (36) Miki, K.; Hikichi, K.; Kaneko, M. Dynamic Mechanical Properties of Polyoxymethylene .2. *Japanese Journal of Applied Physics* **1967**, *6*, 931–937.
- (37) Gray, R. On the a-Relaxation in Bulk Polyoxymethylene. *Journal of Materials Science* **1973**, *8*, 1673–1689, DOI: 10.1007/BF02403516.
- (38) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Multidimensional solid-state NMR and polymers*; Acad. Press: London, 1994.
- (39) Kentgens, A. P. M.; de Boer, E.; Vee-man, W. S. Ultraslow molecular motions in crystalline polyoxymethylene. A complete elucidation using two-dimensional solid state NMR. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 6859–6866, DOI: 10.1063/1.453730.
- (40) Karahaliou, P.; Kerasidou, A.; Georga, S.; Psarras, G.; Krontiras, C.; Karger-Kocsis, J. Dielectric relaxations in polyoxymethylene and in related nanocomposites: Identification and molecular dynamics. *Polymer* **2014**, *55*, 6819–6826, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.10.056.

- (41) Takahashi, Y.; Tadokoro, H. Structural Studies of Polyethers,  $-(\text{CH}_2)_m\text{-O-})_n$  X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **1973**, *6*, 672–675.
- (42) Tadokoro, H.; Chatani, Y.; Yoshihara, T.; Tahara, S.; Murahashi, S. Structural studies on polyethers,  $[(\text{CH}_2)_m\text{-O-}]_n$ . II. Molecular structure of polyethylene oxide. *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, *73*, 109–127, DOI: 10.1002/macp.1964.020730109.
- (43) Qiao, Y.; Schulz, M.; Wang, H.; Chen, R.; Schäfer, M.; Thurn-Albrecht, T.; Men, Y. Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering. *Polymer* **2020**, *195*, 122425, DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122425.
- (44) Sauer, B.; Mclean, R.; Londono, J.; Hsiao, B. Morphological changes during crystallization and melting of polyoxymethylene studied by synchrotron X-ray scattering and modulated differential scanning calorimetry. *Journal of Macromolecular Science-Physics* **2000**, *B39*, 519–543, DOI: 10.1081/MB-100100402.
- (45) Hama, H.; Tashiro, K. Structural changes in isothermal crystallization process of polyoxymethylene investigated by time-resolved FTIR, SAXS and WAXS measurements. *Polymer* **2003**, *44*, 6973–6988, DOI: 10.1016/j.polymer.2003.08.019.
- (46) Albrecht, T.; Strobl, G. Observation of the early stages of crystallization in polyethylene by time-dependent SAXS: Transition from individual crystals to stacks of lamellae. *Macromolecules* **1996**, *29*, 783–785, DOI: 10.1021/ma9503524.
- (47) Weeks, J. J. Melting Temperature and Change of Lamellar Thickness with Time for Bulk Polyethylene. *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem* **1963**, *67A*, 441–451, DOI: 10.6028/jres.067A.046.
- (48) Barham, P.; Keller, A. The Initial-Stages of Crystallization of Polyethylene from the Melt. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1989**, *27*, 1029–1042.
- (49) Fischer, E. Zusammenhänge zwischen der Kolloidstruktur kristalliner Hochpolymerer und ihrem Schmelz- und Rekristallisationsverhalten. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere* **1969**, *231*, 458–503.
- (50) Mowry, S. W.; Rutledge, G. C. Atomistic Simulation of the  $\alpha$ -Relaxation in Crystalline Polyethylene. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4539–4549, DOI: 10.1021/ma0118668.
- (51) Bittiger, H.; Marchess, R. H.; Niegisch, W. D. Crystal Structure of Poly-Eta-Caprolactone. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1970**, *B 26*, 1923–1927, DOI: 10.1107/S0567740870005198.
- (52) Lee, B.; Shin, T. J.; Lee, S. W.; Yoon, J.; Kim, J.; Youn, H. S.; Ree, M. Time-resolved X-ray scattering and calorimetric studies on the crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers containing isophthalate units. *Polymer* **2003**, *44*, 2509–2518, DOI: 10.1016/s0032-3861(03)00130-7.
- (53) Hsiao, B.; Wang, Z.-g.; Yeh, F.; Gao, Y.; Sheth, K. Time-resolved X-ray studies of structure development in poly(butylene terephthalate) during isothermal crystallization. *Polymer* **1999**, *40*, 3515–3523, DOI: 10.1016/s0032-3861(98)00573-4.
- (54) Toda, A.; Taguchi, K.; Nozaki, K.; Guan, X.; Hu, W.; Furushima, Y.; Schick, C. Crystallization and melting of poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate) investigated by fast-scan chip calorimetry and small angle X-ray scattering. *Polymer* **2020**, *192*, 122303, DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122303.

- (55) Wang, Z.-G.; Wang, X.-H.; Hsiao, B. S.; Phillips, R. A.; Medellin-Rodriguez, F. J.; Srinivas, S.; Wang, H.; Han, C. C. Structure and morphology development in syndiotactic polypropylene during isothermal crystallization and subsequent melting. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2001**, *39*, 2982–2995, DOI: 10.1002/polb.10055.
- (56) Gedde, U.; Mattozzi, A. Polyethylene morphology. *Advances in Polymer Science* **2004**, *169*, 29–73.
- (57) Marand, H.; Huang, Z. Isothermal Lamellar Thickening in Linear Polyethylene: Correlation between the Evolution of the Degree of Crystallinity and the Melting Temperature. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6492–6497, DOI: 10.1021/ma0497198.
- (58) el Maaty, M.; Bassett, D. Evidence for isothermal lamellar thickening at and behind the growth front as polyethylene crystallizes from the melt. *Polymer* **2005**, *46*, 8682–8688.
- (59) Kavesh, S.; Schultz, J. Lamellar and Interlamellar Structure in Melt-Crystallized Polyethylene .2. Lamellar Spacing, Interlamellar Thickness, Interlamellar Density, and Stacking Disorder. *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* **1971**, *9*, 85–114.
- (60) Bärenwald, R.; Goerlitz, S.; Godehardt, R.; Osichow, A.; Tong, Q.; Krumova, M.; Mecking, S.; Saalwächter, K. Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5163–5173, DOI: 10.1021/ma500691k.
- (61) Bärenwald, R.; Goerlitz, S.; Godehardt, R.; Osichow, A.; Tong, Q.; Krumova, M.; Mecking, S.; Saalwächter, K. Correction to Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals (vol 47, pg 5163, 2014). *Macromolecules* **2014**, *47*, 7677–7678, DOI: 10.1021/ma5020963.
- (62) Luo, C.; Sommer, J. Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization. *ACS Macro Letters* **2016**, *5*, 30–34, DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00668.
- (63) Iwata, K. Role of entanglement in crystalline polymers 1. Basic theory. *Polymer* **2002**, *43*, 6609–6626, DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00524-4.
- (64) Albrecht, T.; Strobl, G. Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene - Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5827–5833.

### 5.3.4. Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering

Im Folgenden wird ein Nachdruck der Publikation [Qiao & Schulz et. al, *Polymer* 195 (2020) 122425] gezeigt. Die zugehörigen *Supplementary Information* befinden sich im Anhang ab Seite A-15.

#### **Inhalt:**

Die nachfolgende Publikation steht thematisch etwas außerhalb der voran gegangenen Publikationsreihe. Der Fokus liegt auf der morphologischen Untersuchung der *solid-solid* Phasentransformation von aus der Schmelze kristallisiertem *i*PB-1 mittels SAXS. Dennoch kann auch hier die intrakristalline Kettendynamik als wesentlicher Einflussfaktor beobachtet werden. Die Schmelzkristallisation in der *crystal-mobile* Form II von *i*PB-1 führt zu einer charakteristischen *crystal-mobile* Morphologie analog zu den Beobachtungen an PEO und POM. Mit der Phasentransformation erfolgt der Übergang zur *crystal-fixed* Form I. Die *crystal-mobile* Morphologie bleibt jedoch weitestgehend erhalten. Die lamellare Dicke steigt minimal an. Die erhöhte Packungsdichte in Form I führt zu Brüchen in der lateralen Lamellenstruktur, was sich ebenfalls in den SAXS-Messungen widerspiegelt. Die Kombination der SAXS-Kristallinitäten mit weiteren DSC-Messungen erlaubt eine Abschätzung der Schmelzenthalpien für beide Kristallformen, welche in der existierenden Literatur auffallend weit gestreut sind.

#### **Autorenbeiträge:**

*Conceptualization, Validation, Investigation, Data analysis, Visualization, Writing – original draft*

Die Publikation ist im Rahmen einer Kooperation mit der Gruppe von Prof. Yongfen Men, *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, China* entstanden. Die Publikation beinhaltet eine geteilte Erstautorschaft von Dr. Yongna Qiao und Martha Schulz. Beide Autoren haben zu gleichen Teilen an der gezeigten Publikation beigetragen.

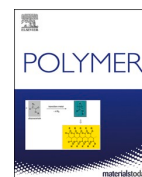
Der nachfolgende Artikel wurde in *Polymer (Elsevier)* publiziert.

Link zur Website des Herausgebers:

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122425>

Es wurden keine Änderungen vorgenommen. Für eine weitere Verwendung des Materials ist eine Genehmigung durch Elsevier notwendig.





# Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering

Yongna Qiao<sup>a,b,1</sup>, Martha Schulz<sup>c,1</sup>, Hai Wang<sup>d</sup>, Ran Chen<sup>a</sup>, Mareen Schäfer<sup>c</sup>, Thomas Thurn-Albrecht<sup>c,\*\*</sup>, Yongfeng Men<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Renmin Street 5625, 130022, Changchun, PR China

<sup>b</sup> School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, PR China

<sup>c</sup> Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, 06120, Halle, Germany

<sup>d</sup> Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, No.2 Linggong Rd, Dalian, 116024, PR China

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Polybutene-1  
Hierarchical structure  
Phase transition  
Small-angle X-ray scattering

## ABSTRACT

Polybutene-1 (PB-1) exhibits excellent mechanical properties, while an unavoidable polymorphic transition from a metastable form II to the stable form I occurs after solidification from the molten state. This transition goes along with a deformation of the crystal lattice corresponding to a lateral shrinkage and normal elongation of about 20% and 12%, respectively. Here we study the semicrystalline morphology before and after the transition using small-angle X-ray scattering (SAXS) and differential scanning calorimeter (DSC). Scattering curves of samples with form II crystals could be well described by a model of layer-like stacked lamellar crystals. However, the scattering signal of form I samples showed additional scattering contributions at higher scattering vectors, indicating the generation of fine structures during the transition, much smaller than lamellar long spacing. The lamellar thickness increased less than the factor of 1.12, expected from the elongation of the lattice. The results indicate that the large lamellar crystals split up into blocks during the transition creating new interstitial spaces within the lamellae. This process is caused by the fact that the laterally extended lamella of form II cannot shrink as a whole due to the connectivity of the chains emanating from the crystals and due to possible overcrowding of the chain segments at the crystalline/amorphous interfaces.

## 1. Introduction

Polymers containing regular chemical constitution and linear architecture usually crystallize at lower temperatures and form a semicrystalline morphology consisting of alternating, nanoscopic crystalline and amorphous layers. Within the crystalline lamellae the chains assume a helical conformation and pack parallel to each other in a regular manner [1]. In many cases, the crystallites show polymorphism. For the different polymorphic states, the crystal structures differ in helical conformation and lateral packing. They can be either stable in different temperature ranges, or they show up as metastable states during

crystallization. Ostwald's stage rule formulated that the transformation of an unstable state into a stable state prefers to pass through a metastable transition stage being closer to the original state, instead of reaching the most stable conformation directly [2]. The metastable states are likely to transform into more stable states and can exist only for a certain time because they are thermodynamically stable but not at the lowest free energy for a certain temperature and pressure [3]. Metastable states often occur in polymers with multiple polymorphs, as e.g. in isotactic polypropylene [4–8], syndiotactic polystyrene [9–17], poly(vinylidene fluoride) [18–24], or isotactic polybutene-1 (PB-1) [25–28].

\* Corresponding author. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Renmin Street 5625, 130022, Changchun, PR China.

\*\* Corresponding author. Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, 06120, Halle, Germany.

E-mail addresses: [thurn-albrecht@physik.uni-halle.de](mailto:thurn-albrecht@physik.uni-halle.de) (T. Thurn-Albrecht), [men@ciac.ac.cn](mailto:men@ciac.ac.cn) (Y. Men).

<sup>1</sup> Y.Q. and M.S. contributed equally to this work.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122425>

Received 19 December 2019; Received in revised form 25 March 2020; Accepted 28 March 2020

Available online 30 March 2020

0032-3861/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Industrial products of PB-1 in form I show very high resistance towards creep at high temperatures but the material is not widely-used in the industry or our daily life [29]. It passes through a metastable form II during the transformation from the melt into stable form I, because the nucleation barrier of form II crystals for crystallization from the melt is much lower than that of form I [29,30]. The crystal-to-crystal transition from form II to form I occurs spontaneously and irreversibly at room temperature, going along with deformation of the samples and significant improvement of physical properties [31–33]. It takes weeks to complete, thus the production cost is significantly increased due to the long-time storage. This transition is of special interest as it was suggested to be responsible for the excellent mechanical properties of PB-1 [34]. Chains in form II crystal display a fast intracrystalline relaxation process, the so-called  $\alpha_c$ -relaxation, which is absent in form I [34,35]. Polymer chains in both crystalline and amorphous phase are significantly immobilized by the form II to I transition [36]. Much attention has been paid to the acceleration of this phase transition [37–49] and the direct formation of form I [30,50–57]. However, there is a relative dearth of research on changes of the semicrystalline morphology during the transition. Gohil et al. observed the morphology of thin PB-1 film using transmission electron microscopy, and found that metastable form II has a high degree of crystal perfection but form I crystals are full of defects [58]. The form II to I transition was suggested to be a solid-to-solid transition as the (110) crystal plane of the two forms were parallel and the helical hands were preserved during transition [59–61]. The chain conformation changes from a 11/3 helix in the tetragonal form II to a 3/1 helix in the hexagonal form I [25,32,62]. As detailed below, at the same time the lattice shrinks by about 20% laterally and elongates by about 12% in the c-direction. It is not known how the lamellar crystals can accommodate these relatively large changes, which should lead to larger changes of the shape of the crystals and also deformations of the connected amorphous layers. To follow the changes in semicrystalline morphology during the transition by small angle X-ray scattering (SAXS) is not straightforward, as the scattering signal for form II is very low at room temperature due to a small density contrast with the amorphous phase [62,63]. Recent studies on the other hand revealed that the SAXS signal is sufficiently strong around the typical crystallization temperatures of PB-1 [48]. By performing SAXS measurements at elevated temperatures we were therefore able to make a detailed comparison of the semicrystalline morphology before and after the transition from form II to form I using in addition a recently developed extended approach for the quantitative analysis of SAXS data.

As we will show, during crystallization in form II, the typical crystal-mobile morphology of a polymer with fast intracrystalline chain dynamics develops, which is characterized by a high crystallinity [34,64]. Furthermore, during the transformation to form I, an additional scattering signal in the region of large scattering vectors appears, which we interpret as indication for a small lateral structures caused by breakup of the original lamellar crystals. The presence of a blocky structure of the final form I crystals together with the high crystallinity resulting from the crystallization in the crystal-mobile form II, with subsequent transformation to the crystal-fixed form I [34] makes PB-1 a rather special polymer.

## 2. Experimental section

### 2.1. Sample

In this study, we used the commercial *isotactic* PB-1 sample PB0800 from LyondellBasell, whose weight-averaged molecular weight is 77 kg/mol and whose polydispersity ( $M_w/M_n$ ) is 3.0. It has a melt flow rate (MFR) of 200 g/10 min (190 °C/2.16 kg). The PB-1 samples were melted at 180 °C to erase the thermal history and compressed into 0.5 mm slices. After about 10 min at 180 °C, they were transferred into water baths with different preset temperatures for isothermal crystallization of form II as shown in Fig. 1. After crystallization the samples were

immediately transferred to the SAXS sample holder preset to the same temperature. After SAXS measurements of the form II samples, the corresponding form I samples were obtained from the isothermally crystallized form II by two-stage aging: –10 °C for 1 h and 40 °C for 3 days, as illustrated in Fig. 1 [46].

### 2.2. SAXS experiments

SAXS experiments were first conducted at Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF), beamline BL16B1 [65], equipped with a portable hot-stage (TST350 Linkam, UK) to keep the samples at the identical temperature as during crystallization. The X-ray wavelength was 0.124 nm, and the sample-to-detector distance was 1880 mm. Each sample was measured for 60 s and 30 s in form II and in form I respectively. The electron density difference between crystalline and amorphous phase for form II is small, thus a longer exposure time is needed than for form I. The effective  $q$ -range of the intensity measurements was 0.082–1.935 nm<sup>-1</sup> ( $s$ -range: 0.013–0.308 nm<sup>-1</sup>).

To extend the available range of scattering vectors for the measurements of form I samples, further X-ray scattering experiments were performed using a Retro-F laboratory setup (SAXSLAB, Massachusetts) equipped with a microfocus X-ray source (AXO Dresden GmbH, Germany) and an ASTIX multilayer X-ray optic (AXO Dresden GmbH, Germany) as monochromator for Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm). As sample holders aluminum discs with a central hole of 2 mm diameter were used. Measurements were recorded in vacuum using a PILATUS3 R 300K detector (Dectris Ltd., Switzerland) at two samples-to-detector distances to cover a larger effective  $q$ -range from  $q = 0.1$  nm<sup>-1</sup> ( $s = 0.016$  nm<sup>-1</sup>) up to about 4.4 nm<sup>-1</sup> ( $s = 0.7$  nm<sup>-1</sup>). We used a measurement time of 600 s for the SAXS range and 300 s for the middle angle X-ray scattering (MAXS) range. The data were merged at  $q = 0.63$  nm<sup>-1</sup> ( $s = 0.10$  nm<sup>-1</sup>). For the measurements, the samples were heated to the corresponding crystallization temperature using a hotstage with a TMS 94 temperature controller (Linkam, UK) and a LNP liquid nitrogen controller (Linkam, UK). All scattering patterns were background corrected and azimuthally averaged to give one-dimensional scattering intensity curves.

### 2.3. SAXS analysis

The small angle X-ray scattering signal of a semicrystalline polymer is related to the semicrystalline morphology, which can in most cases be described approximately by a one-dimensional stack of alternating lamellar crystals and amorphous regions in between [1,66]. A common way to determine the structure parameters like the thicknesses  $d_c$  and  $d_a$  of the crystalline and amorphous domains is either the calculation and analysis of the correlation function  $K(z)$  or of the interface distribution

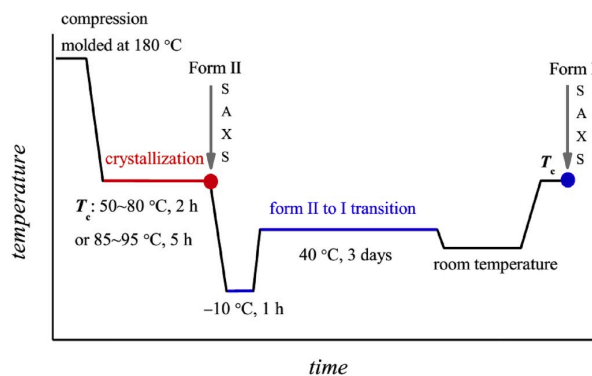


Fig. 1. Thermal treatment applied to PB0800 samples before running SAXS experiments.

function  $K(z)$  [67] from the scattering data. Although both approaches are in principle equivalent, the interface distribution function (IDF) can be interpreted more easily and intuitively.  $K(z)$  consists of a series of distance distributions, representing the semicrystalline structure of the sample.

$$K''(z) = \frac{O_s}{2} \Delta\rho^2 [h_a(z) + h_c(z) - 2h_{ac}(z) + h_{aca}(z) + \dots] \quad (1)$$

Here  $h_{a,c}(z)$  are distributions of the amorphous and crystalline layer thickness,  $d_a$  and  $d_c$ .  $h_{ac}(z)$  is the thickness distribution of the long period  $d_{ac} = d_a + d_c$ , and so on.  $O_s$  is the specific inner surface and  $\Delta\rho$  the electron density difference between crystalline and amorphous phase. If well separated, positions and shape of the individual distributions can just be read off from  $K''(z)$ . The SAXS intensity of an isotropic sample  $I(s)$  is related to the IDF  $K''(z)$  by

$$K''(z) = 16\pi^3 \int_0^\infty [\lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4] \cos(2\pi sz) ds \quad (2)$$

Here  $s = (2\sin\theta)/\lambda$  is the scattering vector. For a one dimensional two-phase-system with sharp boundaries  $I(s)$  generally oscillates around  $s^{-4}$  and becomes directly proportional to  $s^{-4}$  at large  $s$  (Porod law) [68].  $\lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4$  is the so-called Porod-constant  $P$ . For absolute intensities, the Porod parameter  $P = (O_s \Delta\rho^2)/(8\pi^3)$ .

To calculate the IDF from real measured data affected by noise, the following procedure has been developed [69]. In addition to the scattering signal from the semicrystalline structure, there is a constant background contribution  $c$  caused by thermal density fluctuations within the liquid phase, which has to be subtracted beforehand. i.e. before application of eq. (2),  $P$  and  $c$  need to be determined. This is achieved by a so-called Porod fit, using  $I(s) \approx Ps^{-4} + c$  as a model function for  $I(s)$  in the range of high  $s$ , as exemplary shown in the top panel of Fig. 2. Typically in such a fit, the parameters  $P$  and  $c$  are correlated. Well defined optimal values can be obtained by using the condition  $K''(z=0) = 0$  as an additional constraint, as it is a necessary condition for a one-dimensional stack system [70]. To suppress the influence of noise in the calculation of  $K''(z)$  from eq. (2), which becomes more relevant at high scattering vectors due to lower intensities, it is common to multiply the data in the integrand of eq. (2) with a smoothing function  $G(s) = \exp(-4\pi^2 s^2 \sigma^2)$ . In effect, this procedure corresponds to a convolution of  $K''(z)$  with the Fourier transform of  $G(s)$ , a Gaussian with width  $\sigma$ . Here it is important to choose a value for  $\sigma$ , which is smaller than the structures of interest, i.e. the thickness of the crystalline and amorphous regions, whichever is smaller. For this work  $\sigma$  was kept constant at a value of 1.4 nm.

Furthermore, the contributions from different distributions in eq. (1) in practice often overlap, we therefore used a refined method analysis based on quantitative modeling of the IDF, giving more complete structure information. To model the IDF  $K''(z)$ , we assume  $h_{a,c}(z)$  to be Gaussian distribution functions.

$$h_{a,c}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{a,c}} \exp\left(-\frac{(z-d_{a,c})^2}{2\sigma_{a,c}^2}\right) \quad (3)$$

Higher order distributions  $h_{aca\dots}(z)$  are convolutions of  $h_a(z)$  and  $h_c(z)$ . Taking the reverse transform of eq. (2), an analytical model function for the integrand of eq. (2) can be obtained from eq. (1). Of course, the model function also has to be multiplied by the smoothing function  $G(s)$ . The integrand and the corresponding model function are exemplarily shown in the middle panel of Fig. 2. Deviations in the range of small  $s$ , beyond the resolution of the instrument are irrelevant for the determination of the structure parameters. The illustrated analysis provides a complete set of structure parameters, namely the distances  $d_a$ ,  $d_c$ , and the corresponding thickness distributions  $\sigma_a$ ,  $\sigma_c$ , in addition to the Porod parameter  $P$  either in relative or absolute units. In this way it is

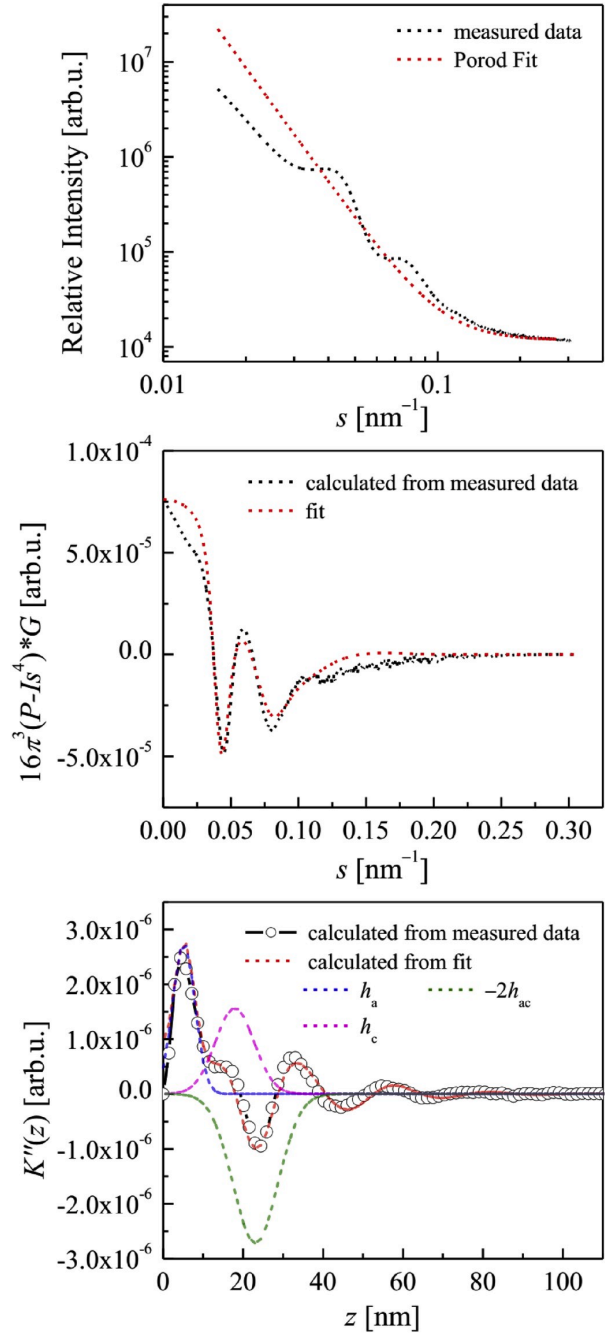


Fig. 2. Exemplary analysis of SAXS data for the sample crystallized at 60 °C in form II. Top: original scattering curve measured directly after crystallization and the fit describing Porod behavior and contribution due to density fluctuations. Middle: the function  $16\pi^3[P-I(s)s^4]G$  as calculated from  $I(s)$  after subtraction of the contribution due to density fluctuations. Bottom: IDF as calculated from the original scattering data and from the fit. The first three contributions to the IDF,  $h_a$ ,  $h_c$ , and  $-2h_{ac}$  are shown separately in addition.

not only possible to calculate the IDF  $K''(z)$  directly from the measured data, following eq. (2) but also from the model function eq. (1). The result is exemplarily shown in the bottom panel of Fig. 2. Here in addition to the complete IDF and the corresponding fit function, the

individual contributions from crystalline and amorphous thicknesses and the long period are shown. Further details of the above analysis, especially the fitting procedure including effects of limited instrumental resolution and possible limitations following from the assumed shape of the model function are described in Ref. [71].

The analysis procedure outlined above has several advantages in comparison to the analysis of the correlation function often used in the literature. Generally it is obviously very important, to start with a large enough range in scattering vector  $s$ , such that the data cover the Porod-region. Otherwise, information about small scale structures is lost. Based on a representation of the data as in the upper panel of Fig. 2 it can be easily judged if this requirement is fulfilled. If this requirement is neglected, it can lead to wrong values of the structure parameters, typically in such a way that the resulting crystallinity is closer to 0.5 than the correct value. Furthermore, the double-logarithmic representation shows, if it is necessary to take into account a transition zone between crystalline and amorphous regions. The transition zone would lead to a decay stronger the  $s^{-4}$  in the Porod-region [72], which is seldom found and obviously also not the case in the example in Fig. 2. In addition to leading to unique fit values, the applicability of the constraint  $K'(z=0) = 0$  is an internal test criterion for the assumption of a one-dimensional stack structure. As already mentioned the values of  $d_a$ ,  $d_c$  and  $d_{ac}$  can be directly determined, together with the corresponding distribution widths even in cases where the individual contributions overlap. From consideration of the correlation function alone it is often not easy to find out, to which degree the distributions overlap, which may lead to a wrong value for  $d_c$  and  $d_a$  read off from the correlation function.

#### 2.4. DSC experiments

The melting curves of form II and form I samples prepared by the same thermal processes as in Fig. 1 were recorded with a DSC1 Star<sup>c</sup> system (Mettler Toledo, Swiss). The cooling and heating rates were 50 and 10 K/min respectively. High purity nitrogen (50 mL/min) was used as a purge gas. The STARe software system was used to calculate the melting enthalpy  $\Delta H$  by integration of the melting peaks.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Theoretical estimation of structure change from form II to I in lamella dimension

The crystal structures of form II and form I of PB-1 were refined by Tashiro and coworkers [32]. The unit cell parameters measured at room temperature and the physical properties of the two crystalline phases are listed in Table 1 [32]. One can calculate the deformation of the unit cell induced by the transition from form II to form I from the different chain packing modes [73]. In lateral direction of lamella, the area occupied by one unit cell in  $ab$ -plane can be obtained:

$$S_{ab} = a_0 b_0 \sin \gamma \quad (4)$$

The average transverse area occupied by one chain in  $ab$  plane can be calculated by:

$$S_{0,ab} = \frac{S_{ab}}{N_{\text{chain}}} \quad (5)$$

where  $N_{\text{chain}}$  is the number of chain stems in each crystal unit cell. In tetragonal form II crystals, there are four stems containing two sets of upward and downward chains [32]. After the transformation into hexagonal form I, six equivalent stems are included in a unit cell. Accordingly, the  $S_{0,ab}$  values of form II and form I are 55.5 and 44.2  $\text{\AA}^2$ , respectively, i.e. the average cross-sectional area per chain stem decreases by about 20% during the transition.

The distance between two contiguous butene-1 repeating units in crystalline chains along  $c$  axis can be obtained similarly:

$$c_{\text{unit}} = \frac{c_0}{N_{\text{unit}}} \quad (6)$$

where  $N_{\text{unit}}$  is the number of repeating units for one chain in a unit cell, relating to the helical conformation. Eleven repeating units spirally arranged for three turns in form II crystal correspond to  $c_0 = 21.3 \text{ \AA}$ , thus  $c_{\text{unit, II}} = 1.94 \text{ \AA}$ . Likewise, we can get  $c_{\text{unit, I}} = 2.17 \text{ \AA}$  in form I. Therefore, the form II stems undergo an 12% elongation during phase transition to form I along  $c$  axis. Thus, assuming an orientation of the chains parallel to the lamellar normal one would expect an increase of the lamellar thickness by 12% and a lateral contraction of the crystals by 20% during the transition from form II to form I.

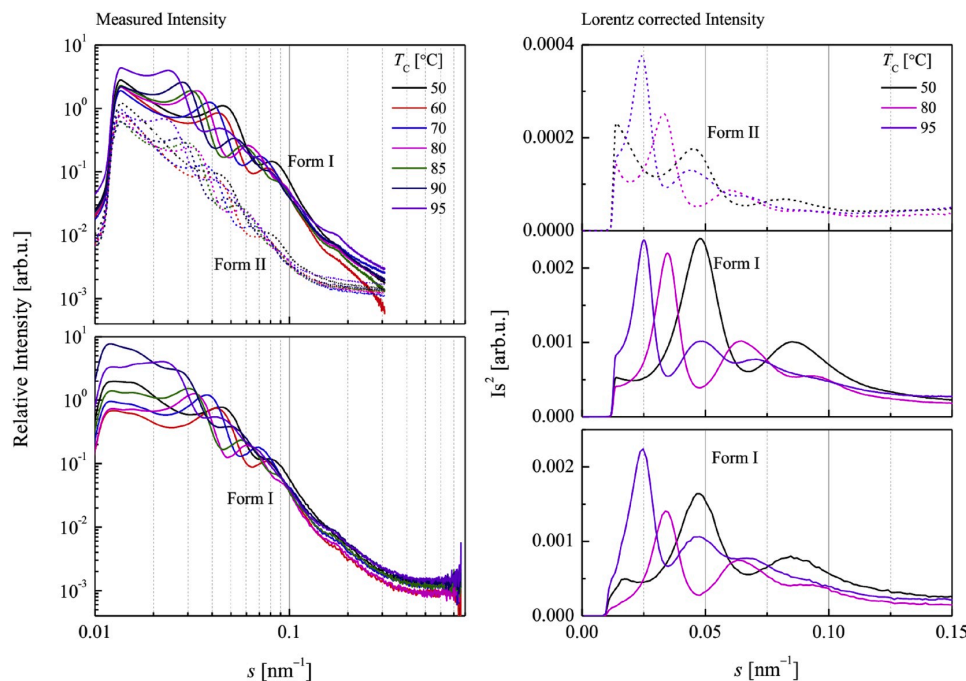
#### 3.2. SAXS results of form II and corresponding form I samples

The left column of Fig. 3 shows the scattering intensities of PB-1 in form II crystallized at different crystallization temperatures and in the corresponding form I obtained after annealing as shown in Fig. 1. With increasing crystallization temperature the position of the first maximum in the scattering intensity moved to significantly lower values of the scattering vector as observed before [48], corresponding to an increase of the long period. The scattering maxima of samples crystallized at the different temperatures kept almost unchanged after the phase transition, which is additionally illustrated in the right column of Fig. 3 showing the Lorentz corrected intensities for three exemplary crystallization temperatures. Therefore, the long period does not change during the solid-to-solid transformation (cf. also Fig. 6). The scattering intensity on the other hand strongly increased due to the increased density of form I. Additionally, the shape of the scattering intensities in the range of larger values of the scattering vector changed. While for form II a plateau corresponding to the background due to density fluctuations of the liquid phase is reached, there seems to be an additional scattering contribution for form I. The plateau is obviously not reached in the given range of scattering vectors. To extend the range of  $s$ , additional SAXS and MAXS measurement were performed in a laboratory based micro-focus setup at the same temperature as the synchrotron measurements. The combined scattering data are shown at the bottom panels of Fig. 3.

With the IDF analysis described above, we are now able to determine the thickness of crystalline lamellae and amorphous regions of PB-1 samples from the two data sets in Fig. 3 reaching the plateau at high  $s$ . In Fig. 4, the measured scattering intensity and the corresponding Porod fit for the sample crystallized at 85 °C in form II and form I are exemplarily shown. While for form II data the measured curve oscillates symmetrically around the extrapolated Porod law as expected, the procedure described above obviously leads to an overestimation of the Porod constant for form I, as the measured curve is lying below the extrapolated curve in the range of the first maximum of the scattering

**Table 1**  
Physical properties and unit cell parameters of PB-1 in form II and form I modifications [32].

	space group	unit cell				density [g/cm <sup>3</sup> ]	chain conformation	
		$a_0$ [Å]	$b_0$ [Å]	$c_0$ [Å]	$\gamma$ [deg]			
Form II	$P\bar{4}b2$	14.9	14.9	21.3	90	4	0.89	11/3
Form I	$P\bar{3}$	17.5	17.5	6.5	120	6	0.96	3/1



**Fig. 3.** Left column-top: SAXS intensity of PB-1 in form II (dashed lines) after isothermal crystallization at different temperatures and of the corresponding form I (solid lines) obtained by the crystal-to-crystal transition from form II measured at the synchrotron. Left column-bottom: scattering intensities of form I samples measured with the microfocuss setup with extended range of scattering vectors. For reasons of comparison the measured intensities in the top panel were multiplied with a constant factor. Right column: Exemplary Lorentz corrected scattering intensities based on the data shown in the left column. Analogously to the left column, the bottom panel shows data measured on the microfocuss setup.

data. This deviation is caused by the additional scattering signal at larger  $s$ , indicative of smaller scale structures which are present in addition to the one-dimensional stack of alternating crystalline and amorphous layers [70]. Nevertheless, in a good approximation, these deviations can be neglected for the normal analysis. That this procedure gives consistent results is illustrated in Fig. 5.

Fig. 5 shows a comparison of the original scattering intensities  $I(s)$  and a recalculated scattering intensity based on the optimized model  $K''(z)$  for the sample with  $T_c = 85^{\circ}\text{C}$  using the inverse transform of eq. (2). There is a perfect agreement between the measured and recalculated intensity for form II and a certain discrepancy for form I, but only in the range of higher  $s$ , as originally assumed. This result indicates that our model captures the main features of the semicrystalline morphology while the additional signal at high  $s$  is not reflected in the model and will therefore not influence the results of the analysis to any larger degree. To further prove, that the fitting result of Fig. 5 already captures the main features of the semicrystalline morphology, while the additional signal at high  $s$  is not reflected in the model, in the SI Fig. S1 and Table S1 the results are compared with the results of a manually chosen Porod fit. The differences between the data evaluation based on the automatic Porod fit and the manual Porod fit are insignificant and we therefore used the automatic fit procedure for the analysis for all crystallization temperatures.

### 3.3. Structure parameters and crystallinities

The resulting structural parameters  $d_c$  and  $d_a$  for both phases together with the long period  $d_{ac}$  and the linear crystallinities  $\Phi_l = d_c/d_{ac}$  are shown in Fig. 6. The data points correspond to the mean values of crystal and amorphous thicknesses, the error bars shown in the figure denote the widths of the corresponding thickness distributions. There are only small differences between the two phases. Furthermore,  $d_c$

increases strongly with temperature. With regard to the small and well-defined amorphous thickness and the larger values and broad distribution of the crystalline thickness, the parameters show the typical structure of crystal-mobile polymers, in which the  $\alpha_c$ -relaxation leads to a fast reorganization or thickening process, taking place on the same time scale as crystal growth [33,56,64]. Obviously, the semicrystalline morphology is largely determined by the formation of the crystal-mobile form II crystals. Deviations between the values of the structure parameters  $d_c$  and  $d_a$  obtained here and partially in previous publications [48, 74,75] are caused by different thermal treatments during the SAXS measurement and due to the application of an improved analysis method, as discussed above in the experimental section. We cross-checked the high values of the crystallinity by an independent NMR measurement on the sample with  $T_c = 85^{\circ}\text{C}$ , as shown in Fig. S2, which gave a consistent high crystallinity along the lines of previous work demonstrating good agreement between crystallinities measured by SAXS and NMR [64].

Let us now compare the structural parameters of form I and II. While as already mentioned above, the long period remained nearly unchanged after transition from form II to form I, there are slight changes in the other two parameters,  $d_a$  and  $d_c$ , which become stronger with increasing crystallization temperature.  $d_c$  increases and  $d_a$  decreases. At the highest temperatures these changes are in between about 5% and 10%, which still does not reach the expected value  $1.12d_{c,II}$ . At first, these observations seem contradictory. The fact that  $d_c$  increases less than the value expected from the lattice elongation suggests that some repeating units near the surface of form II lamellae are released into the amorphous phase during the phase transition. However,  $d_a$  decreases during the form II to I transition. On the other hand, one would also expect a 20% lateral shrinkage of the crystallites. Obviously, such a lateral shrinkage of a thin lamellar crystal cannot occur homogeneously over the full lateral size, as the crystals are built into a complex

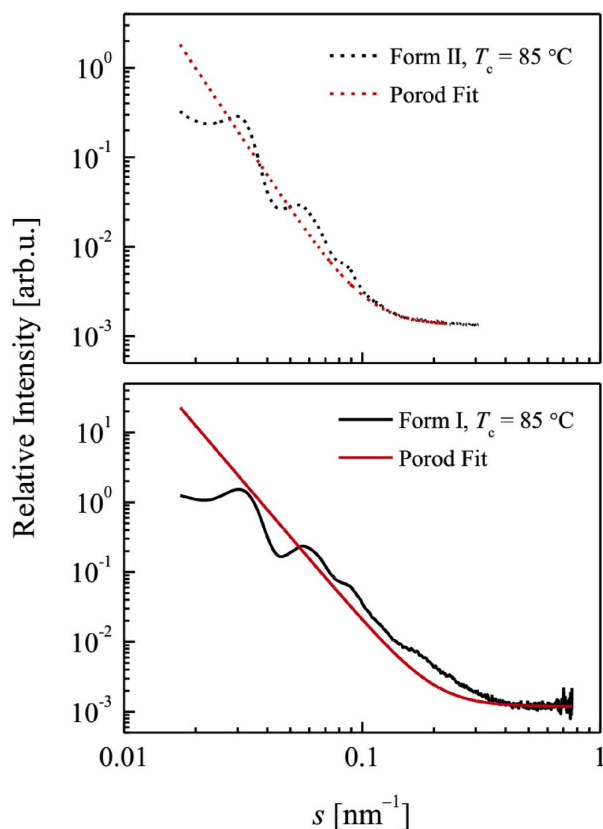


Fig. 4. Scattering intensities for PB-1 samples crystallized at 85 °C in form II (top) and the corresponding form I (bottom) with fit of Porod behavior.

spherulitic microstructure. Furthermore, lateral shrinking of large contiguous crystals would lead to a crowding in the amorphous regions at the interface between crystals and amorphous layers where the chains emanate from the crystals. These considerations suggest a lateral breakup of the crystals to allow for a closer-packed arrangement of the chains in form I crystals and to reduce the crowding in the interface. Such a scenario would indeed be consistent with our results. The resulting smaller scale lateral substructure of the crystals would explain the additional scattering of form I at high  $s$ . Part of the amorphous material would go into the interstitial spaces in between the broken up crystals. Additionally one would expect that such a lateral breakup would introduce defects and additional internal surface into the sample leading to a decrease of the crystallinity.

As visible in Fig. 6 the linear crystallinity  $\Phi_l$  increased only slightly with the transition to form I, but much more significant is the change of  $\Phi_l$  with the crystallization temperature. It is interesting to compare these results to DSC measurements. Corresponding data are shown in Fig. 7. Samples in form II and form I were prepared with the same procedure as the samples used in SAXS experiment. After 10 min in the melt at 180 °C, PB0800 samples were cooled with a rate of 50 K/min to different crystallization temperatures. From II and form I samples were then prepared by following the steps illustrated in Fig. 1. In our previous study on the kinetics of the transition from form II to I we showed, that with the given thermal program, a nearly complete transformation to form I of 97.0%–99.9% is achieved [74]. Any remaining melting signal of the residual form II is negligible.

The melting enthalpy was determined in a final heating run (10 K/min) shown in the top panel of Fig. 7. The measured enthalpy  $\Delta H$  as a function of  $T_c$  for form II and form I is shown in the bottom panel of

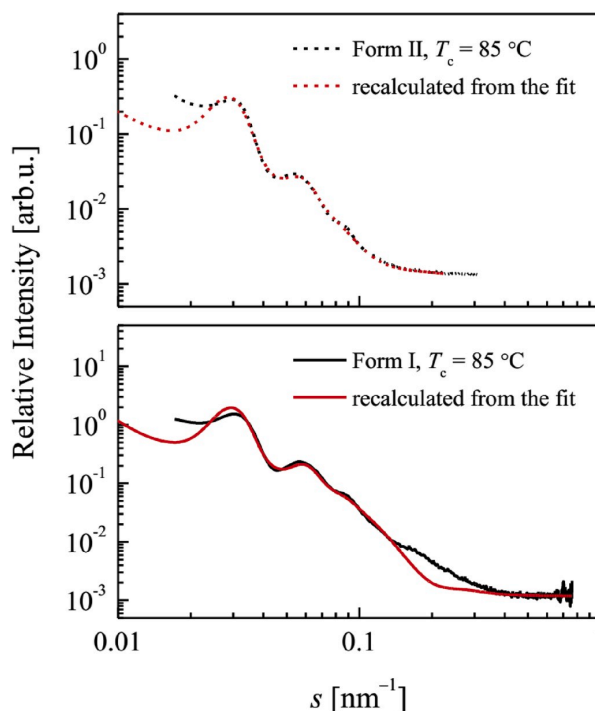


Fig. 5. Comparison between the measured scattering intensity and the recalculated intensity based on the model IDF for the sample crystallized at 85 °C, form II (top) and form I (bottom).

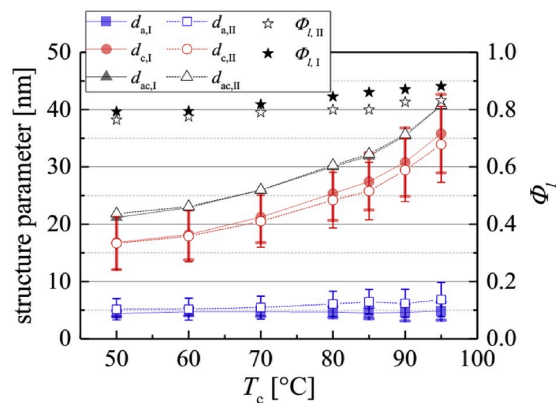
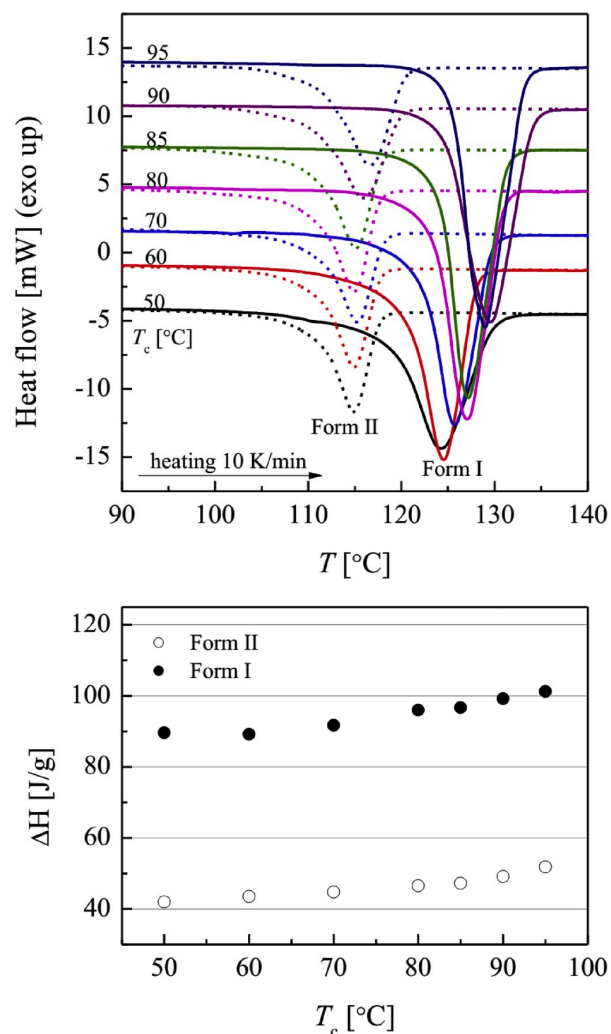


Fig. 6. The structural parameters of form II crystallized at the indicated temperatures and the corresponding structural parameters of form I after phase transition.

Fig. 7. As expected from SAXS,  $\Delta H$  increases with increasing  $T_c$ . Due to the wide range of values reported in the literature for  $\Delta H_{ideal}$  of form I and especially form II (compare to SI, Table S2) a reliable direct calculation of the weight fraction crystallinity  $\Phi_w = \Delta H / \Delta H_{ideal}$  from DSC data is not possible. However, our data allow a new estimation of  $\Delta H_{ideal}$  of form I and form II based on the combination of DSC and SAXS data. We analyzed the dependence of the melting enthalpy on the length (number of monomers) of crystalline sequence,  $l = d_c / c_{unit}$ , according to the following expression [76].

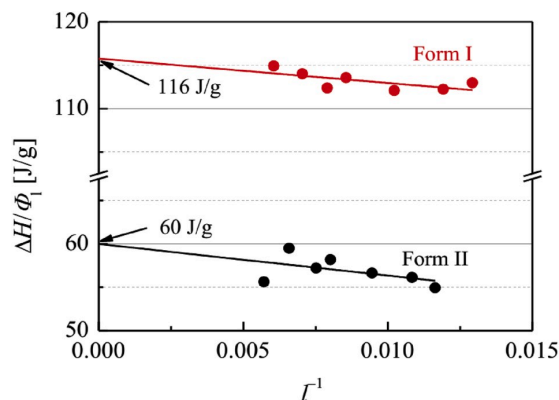


**Fig. 7.** Top: DSC melting curves of isothermally crystallized PB-1 in form II and corresponding form I as prepared by the procedure shown in Fig. 1. Heating rate is 10 K/min. The curves were shifted for better comparison. The curve of  $T_c = 50$  °C shows the original heat flow. Bottom: Measured enthalpy  $\Delta H$  of PB-1 samples in form II and form I derived from DSC heating curves (shown above) as a function of crystallization temperature  $T_c$ .

$$\frac{\Delta H}{\phi_w} = \Delta H_{ideal} - \frac{\Delta H_e}{l} - \alpha \Delta H_d \quad (7)$$

Here  $c_{unit}$  is the distance between two contiguous butene-1 repeating units in crystalline chains along  $c$  axis calculated as above according to eq. (6).  $\Delta H_e$  is the enthalpy deficiency at the surface of crystals and  $\alpha \Delta H_d$  denotes the enthalpy decrease due to the internal defects of crystals [76].

For the analysis with eq. (7) we approximate  $\phi_w$  by  $\phi_l$ . The data are shown in Fig. 8. The approximately linear dependence shows that the approach is reasonable. The extrapolated values of the melting enthalpy for infinite thickness are  $60 \pm 4$  J/g for form II and  $116 \pm 1$  J/g for form I.  $116 \pm 1$  J/g fits well in the range of reported values of form I  $\Delta H_{ideal} = 107 \dots 143$  J/g in the literature [38,77–82]. Nevertheless, there might be a systematic error due to the approximation of  $\phi_w$  with  $\phi_l$ , and there might be additional amorphous material in the interstitial spaces between the broken up crystals. Along the same line of argument the



**Fig. 8.** Melting enthalpy divided by linear crystallinity as a function of inverse of the length of the crystalline sequence.

defects and additional internal surface of the crystals caused by the break up of the lamellae during the transformation should show up in the defect term of eq. (7), whose magnitude we cannot determine. The literature values  $\Delta H_{ideal}$  of form II are spread over an even large range, starting with 60 J/g [78], 58–65 J/g [82] over 72 J/g [79] up to similar or even higher values (112–145 J/g) [77,80,81,83] than form I. Our results from Fig. 8 strongly support the values of [78,82]. Additional contributions due to internal defects should be much smaller than for form I.

Based on the discussion of the experimental results, we schematically illustrated the structural changes during the transition from form II to form I in Fig. 9. The transition goes along with a slight increase in crystal thickness, while laterally extended crystals break up in smaller blocks.

#### 4. Conclusions

In this work, we performed a direct comparison of the semi-crystalline morphology in Polybutene-1 before and after the transformation from form II to form I by a combination of SAXS and DSC experiments. The detailed analysis of the structural parameters obtained from SAXS confirms that the large lamellar thickness of PB1 in form I is a consequence of crystallization in the crystal-mobile form II and the subsequent transformation. The increase in crystal thickness during the transition is smaller than expected from an estimate based on the change of the crystal structure. While the scattering signal of form II perfectly fits to the characteristic signal of a one-dimensional stack of laterally extended lamellae, form I exhibits an additional scattering contribution, which we attribute to crevices within the lamellar crystals caused by a lateral breakup during the transition due to the lateral contraction. The combination of DSC data with the structural data allows an improved estimate of the melting enthalpies of form II and form I.

#### Notes

The authors declare no competing financial interests.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### CRediT authorship contribution statement

**Yongna Qiao:** Conceptualization, Validation, Investigation, Data curation, Writing - original draft. **Martha Schulz:** Conceptualization,

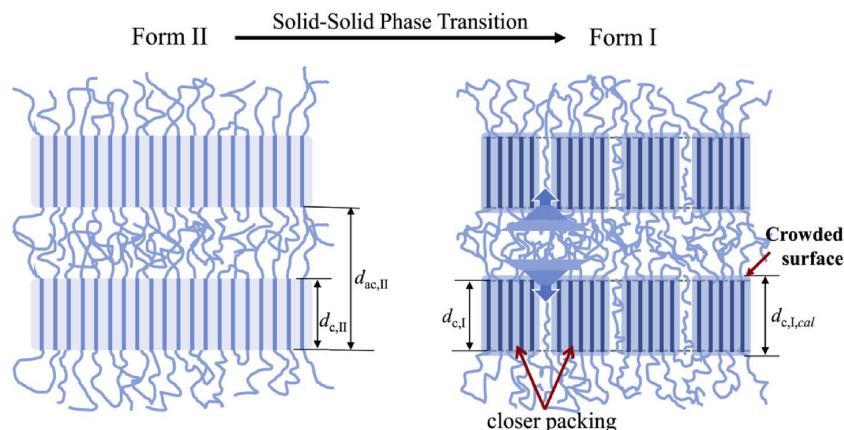


Fig. 9. Schematic of the structure change of lamella during the form II to form I transition, where  $d_{c,I,cal}$  represents the theoretically estimated lamellar thickness of form I based on unit cell parameters of the two crystal forms.

Validation, Investigation, Data curation, Writing - original draft. **Hai Wang:** Formal analysis, Investigation. **Ran Chen:** Formal analysis, Investigation. **Mareen Schäfer:** Data curation, Formal analysis, Investigation. **Thomas Thurn-Albrecht:** Conceptualization, Resources, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Yongfeng Men:** Conceptualization, Resources, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

#### Acknowledgement

This work is supported by the National Natural Science Foundation of China (51525305). We thank Dr. Jinyou Lin for his supports during SAXS measurements at beamline BL16B1, Shanghai Synchrotron Radiation Facilities (SSRF). The work is further funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) – project number 189853844 – SFB TRR 102.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122425>.

#### References

- G. Strobl, *The Semicrystalline State, the Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, Springer, Berlin, 2007, pp. 165–222.
- W. Ostwald, *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*. 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung, *Z. Phys. Chem.* 22 (1897) 289–330.
- S.Z.D. Cheng, Chapter 3 - Concepts of Metastable States, *Phase Transitions in Polymers*, Elsevier Science, Amsterdam, Boston, 2008, pp. 61–76.
- R.L. Miller, On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes, *Polymer* 1 (1960) 135–143.
- K.D. Pae, D.R. Morrow, J.A. Sauer, Interior morphology of bulk polypropylene, *Nature* 211 (5048) (1966) 514–515.
- A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, Crystalline forms of isotactic polypropylene, *Makromol. Chem.* 75 (1964) 134–158.
- S. Brückner, S.V. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi, Polymorphism in isotactic polypropylene, *Prog. Polym. Sci.* 16 (2–3) (1991) 361–404.
- G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Chain conformation of polypropylenes having a regular structure, *Makromol. Chem.* 39 (1) (1960) 238–242.
- L. Cartier, T. Okihara, B. Lotz, The  $\alpha$  "superstructure" of syndiotactic polystyrene: a frustrated structure, *Macromolecules* 31 (10) (1998) 3303–3310.
- C. De Rosa, Crystal structure of the trigonal modification ( $\alpha$  form) of syndiotactic polystyrene, *Macromolecules* 29 (26) (1996) 8460–8465.
- C. De Rosa, M. Rapacciuolo, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, On the crystal structure of the orthorhombic form of syndiotactic polystyrene, *Polymer* 33 (7) (1992) 1423–1428.
- G. Guerra, V.M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini, Polymorphism in melt crystallized syndiotactic polystyrene samples, *Macromolecules* 23 (5) (1990) 1539–1544.
- G. Guerra, C. De Rosa, V.M. Vitagliano, V. Petraccone, P. Corradini, Effects of blending on the polymorphic behavior of melt-crystallized syndiotactic polystyrene, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 29 (3) (1991) 265–271.
- P. Pradere, E.L. Thomas, Antiphase boundaries and ordering defects in syndiotactic polystyrene crystals, *Macromolecules* 23 (23) (1990) 4954–4958.
- M. Tosaka, M. Tsuji, S. Kohjiya, L. Cartier, B. Lotz, Crystallization of syndiotactic polystyrene in  $\beta$ -form. 4. Crystal structure of melt-grown modification, *Macromolecules* 32 (15) (1999) 4905–4911.
- H. Wang, C. Wu, D. Cui, Y. Men, Lamellar thickness dependence of crystal modification selection in the syndiotactic polystyrene  $\gamma$ -to- $\alpha/\beta$  phase transition process, *Macromolecules* 51 (2) (2018) 497–503.
- H. Wang, C.-J. Wu, D.-M. Cui, Y.-F. Men, Equilibrium crystallization temperature of syndiotactic polystyrene  $\gamma$  form, *Chin. J. Polym. Sci.* 36 (6) (2018) 749–755.
- G.T. Davis, J.E. McKinney, M.G. Broadhurst, S.C. Roth, Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride), *J. Appl. Phys.* 49 (10) (1978) 4998–5002.
- R. Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokoro, Molecular conformation and packing of poly(vinylidene fluoride). Stability of three crystalline forms and the effect of high pressure, *Polym. J.* 3 (5) (1972) 591–599.
- R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, Crystal-structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride), *Polym. J.* 3 (5) (1972) 600–610.
- A.J. Lovinger, Crystallization of the  $\beta$  phase of poly(vinylidene fluoride) from the melt, *Polymer* 22 (3) (1981) 412–413.
- A.J. Lovinger, Molecular mechanism for  $\alpha$ .  $\beta$  transformation in electrically poled poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules* 14 (1) (1981) 225–227.
- S. Weinhold, M.H. Litt, J.B. Lando, Oriented phase III poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci. C Polym. Lett.* 17 (9) (1979) 585–589.
- S. Weinhold, M.H. Litt, J.B. Lando, The crystal structure of the  $\gamma$  phase of poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules* 13 (5) (1980) 1178–1183.
- G. Natta, P. Corradini, I.W. Bassi, Crystal structure of isotactic poly- $\alpha$ -butene, *Il Nuovo Cimento* 15 (Suppl. 1) (1960) 52–67.
- V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Frasci, P. Corradini, Polymorphism of isotactic poly- $\alpha$ -butene: conformational analysis of the chain and crystalline structure of form 2, *Eur. Polym. J.* 12 (5) (1976) 323–327.
- G. Cojazzi, V. Malta, G. Celotti, R. Zannetti, Crystal structure of form III of isotactic poly-1-butene, *Makromol. Chem.-Macromol. Chem. Phys.* 177 (3) (1976) 915–926.
- D.L. Dorset, M.P. McCourt, S. Kopp, J.C. Wittmann, B. Lotz, Direct determination of polymer crystal structures by electron crystallography – isotactic poly(1-butene), form (III), *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 50 (2) (1994) 201–208.
- L. Luciani, J. Seppälä, B. Löfgren, Poly-1-butene: its preparation, properties and challenges, *Prog. Polym. Sci.* 13 (1) (1988) 37–62.
- Y.T. Wang, P.R. Liu, Y. Lu, Y.F. Men, Mechanism of polymorph selection during crystallization of random butene-1/ethylene copolymer, *Chin. J. Polym. Sci.* 34 (8) (2016) 1014–1020.
- L. Chvátalová, L. Beníček, K. Berková, R. Čermák, M. Obadal, V. Verney, S. Commereuc, Effect of annealing temperature on phase composition and tensile properties in isotactic poly(1-butene), *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (4) (2012) 3407–3412.
- K. Tashiro, J. Hu, H. Wang, M. Hanesaka, A. Saiani, Refinement of the crystal structures of forms I and II of isotactic polybutene-1 and a proposal of phase transition mechanism between them, *Macromolecules* 49 (4) (2016) 1392–1404.
- M. Cocca, R. Androsch, M.C. Righetti, M. Malinconico, M.L. Di Lorenzo, Conformationally disordered crystals and their influence on material properties: the cases of isotactic polypropylene, isotactic poly(1-butene), and poly(l-lactic acid), *J. Mol. Struct.* 1078 (2014) 114–132.
- T. Miyoshi, A. Mamun, Critical roles of molecular dynamics in the superior mechanical properties of isotactic-poly(1-butene) elucidated by solid-state NMR, *Polym. J.* 44 (1) (2012) 65–71.



- [35] T. Miyoshi, A. Mamun, D. Reichert, Fast dynamics and conformations of polymer in a conformational disordered crystal characterized by  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  WISE NMR, *Macromolecules* 43 (8) (2010) 3986–3989.
- [36] Y. Qin, Y. Qiao, W. Chasse, V. Litvinov, Y. Men, Crystallinity of polyolefins with large side groups by low-field ( $^1\text{H}$ ) NMR T2 relaxometry: isotactic Polybutene-1 with form II and I crystals, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 105 (2020) 101637.
- [37] A. Turner Jones, Cocrystallization in copolymers of alpha-olefins II-Butene-1 copolymers and polybutene type II/I crystal phase transition, *Polymer* 7 (1) (1966) 23–59.
- [38] C.D. Armeniades, E. Baer, Effect of pressure on the polymorphism of melt crystallized polybutene-1, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 1 (2) (1967) 309–334.
- [39] V.G. Goldbach, Zur Umwandlung der polymorphen Struktur von Polybuten-1 unter der Wirkung mechanischer Spannungen, *Angew. Macromol. Chem.* 29 (1) (1973) 213–227.
- [40] V.G. Goldbach, Spannungsinduzierte modifikationsumwandlung II nach I von Polybuten-1, *Angew. Macromol. Chem.* 39 (1) (1974) 175–188.
- [41] L. Li, T. Liu, L. Zhao, W.-k. Yuan, CO<sub>2</sub>-Induced crystal phase transition from form II to I in isotactic poly-1-butene, *Macromolecules* 42 (6) (2009) 2286–2290.
- [42] J. Shi, P. Wu, L. Li, T. Liu, L. Zhao, Crystalline transformation of isotactic polybutene-1 in supercritical CO<sub>2</sub> studied by in-situ fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer* 50 (23) (2009) 5598–5604.
- [43] Y. Liu, K. Cui, N. Tian, W. Zhou, L. Meng, L. Li, Z. Ma, X. Wang, Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering study, *Macromolecules* 45 (6) (2012) 2764–2772.
- [44] W. Chen, X. Li, H. Li, F. Su, W. Zhou, L. Li, Deformation-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ FTIR imaging study, *J. Mater. Sci.* 48 (14) (2013) 4925–4933.
- [45] D. Cavallo, M.J.W. Kanters, H.J.M. Caelers, G. Portale, L.E. Govaert, Kinetics of the polymorphic transition in isotactic poly(1-butene) under uniaxial extension. New insights from designed mechanical histories, *Macromolecules* 47 (9) (2014) 3033–3040.
- [46] Y.N. Qiao, Q. Wang, Y.F. Men, Kinetics of nucleation and growth of form II to I polymorphic transition in polybutene-1 as revealed by stepwise annealing, *Macromolecules* 49 (14) (2016) 5126–5136.
- [47] H. Shao, Y. Ma, H. Nie, A. He, Solvent vapor annealing induced polymorphic transformation of polybutene-1, *Chin. J. Polym. Sci.* 34 (9) (2016) 1141–1149.
- [48] Y.N. Qiao, Y.F. Men, Intercrystalline links determined kinetics of form II to I polymorphic transition in polybutene-1, *Macromolecules* 50 (14) (2017) 5490–5497.
- [49] Y. Lou, Y. Liao, L. Pan, B. Wang, Y. Li, Z. Ma, Effect of linear and ring-like Co-units on the temperature dependence of nucleation and growth in II-I phase transition of butene-1 copolymers, *Chin. J. Polym. Sci.* 36 (11) (2018) 1269–1276.
- [50] B. Zhang, D. Yang, S. Yan, direct formation of form I poly(1-butene) single crystals from melt crystallization in ultrathin films, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 40 (23) (2002) 2641–2645.
- [51] M. Yamashita, A. Hoshino, M. Kato, Isotactic poly(butene-1) trigonal crystal growth in the melt, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 45 (6) (2007) 684–697.
- [52] C. De Rosa, F. Auriemma, L. Resconi, Metalloorganic polymerization catalysis as a tool to probe crystallization properties of polymers: the case of isotactic poly(1-butene), *Angew. Chem.* 48 (52) (2009) 9871–9874.
- [53] C. De Rosa, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, F. Esposito, D. Laguzza, R. Di Girolamo, L. Resconi, Crystallization properties and polymorphic behavior of isotactic poly(1-butene) from metallocene catalysts: the crystallization of form I from the melt, *Macromolecules* 42 (21) (2009) 8286–8297.
- [54] D. Cavallo, L. Gardella, G. Portale, A.J. Müller, G.C. Alfonso, Self-nucleation of isotactic poly(1-butene) in the trigonal modification, *Polymer* 55 (1) (2014) 137–142.
- [55] Y.T. Wang, Y. Lu, J.Y. Zhao, Z.Y. Jiang, Y.F. Men, direct formation of different crystalline forms in butene-1/ethylene copolymer via manipulating melt temperature, *Macromolecules* 47 (24) (2014) 8653–8662.
- [56] Z. Wang, X. Dong, G. Liu, Q. Xing, D. Cavallo, Q. Jiang, A.J. Müller, D. Wang, Interfacial nucleation in iPP/PB-1 blends promotes the formation of polybutene-1 trigonal crystals, *Polymer* 138 (2018) 396–406.
- [57] Y. Lai, Y. Men, Polymorph selection during crystallization of random copolymers, *Eur. Polym. J.* 101 (2018) 218–224.
- [58] R.M. Gohil, M.J. Miles, J. Petermann, On the molecular mechanism of the crystal transformation (Tetragonal-Hexagonal) in polybutene-1, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 21 (2) (1982) 189–201.
- [59] Y. Fujiwara, II-I-Phase transformation of melt-crystallized oriented lamellae of polybutene-1 by shear deformation, *Polym. Bull.* 13 (3) (1985) 253–258.
- [60] S. Kopp, J.C. Wittmann, B. Lotz, Phase-II to phase-I crystal transformation in polybutene-1 single-crystals - a reinvestigation, *J. Mater. Sci.* 29 (23) (1994) 6159–6166.
- [61] B. Lotz, C. Mathieu, A. Thierry, A.J. Lovinger, C. De Rosa, O. Ruiz de Ballesteros, F. Auriemma, Chirality constraints in Crystal–Crystal transformations: isotactic poly(1-butene) versus syndiotactic polypropylene, *Macromolecules* 31 (26) (1998) 9253–9257.
- [62] A. Turner Jones, Polybutene-1 - type II crystalline form, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* 1 (8) (1963) 455–456.
- [63] F. Azzurri, A. Flores, G.C. Alfonso, I. Sics, B.S. Hsiao, F.J. Baltá Calleja, Polymorphism of isotactic polybutene-1 as revealed by microindentation hardness. Part II: correlations to microstructure, *Polymer* 44 (5) (2003) 1641–1645.
- [64] M. Schulz, A. Seidlitz, R. Kurz, R. Barenwald, A. Petzold, K. Saalwachter, T. Thurn-Albrecht, The underestimated effect of intracrystalline chain dynamics on the morphology and stability of semicrystalline polymers, *Macromolecules* 51 (21) (2018) 8377–8385.
- [65] J. Zeng, F. Bian, J. Wang, X. Li, Y. Wang, F. Tian, P. Zhou, Performance on absolute scattering intensity calibration and protein molecular weight determination at BL16B1, a dedicated SAXS beamline at SSRF, *J. Synchrotron Radiat.* 24 (Pt 2) (2017) 509–520.
- [66] B.S. Hsiao, F. Zuo, Y. Mao, C. Schick, Experimental techniques, in: E. Piorowska, G.C. Rutledge (Eds.), *Handbook of Polymer Crystallization*, 2013, pp. 1–29.
- [67] W. Ruland, The evaluation of the small-angle scattering of lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions, *Colloid Polym. Sci.* 255 (5) (1977) 417–427.
- [68] G. Porod, Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. I. Teil, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 124 (2) (1951) 83–114.
- [69] T. Albrecht, G. Strobl, Temperature-dependent crystalline-amorphous structures in linear polyethylene - surface melting and the thickness of the amorphous layers, *Macromolecules* 28 (17) (1995) 5827–5833.
- [70] T. Albrecht, G. Strobl, Temperature-dependent crystalline-amorphous structures in isotactic polypropylene - small-angle X-ray-scattering analysis of edge-bounded 2-phase systems, *Macromolecules* 28 (15) (1995) 5267–5273.
- [71] A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, Small-angle X-ray scattering for morphological analysis of semicrystalline polymers, in: Q. Guo (Ed.), *Polymer Morphology*, 2016, pp. 151–164.
- [72] R.J. Roe, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*/Ryong-Joon Roe, Oxford Univ. Press, New York, 2000.
- [73] Y. Qiao, F. Yang, Y. Lu, P. Liu, Y. Li, Y. Men, Spontaneous form II to I transition in low molar mass polybutene-1 at crystallization temperature reveals stabilization role of intercrystalline links and entanglements for metastable form II crystals, *Macromolecules* 51 (20) (2018) 8298–8305.
- [74] Y. Qiao, H. Wang, Y. Men, Retardance of form II to form I transition in polybutene-1 at late stage: a proposal of a new mechanism, *Macromolecules* 51 (6) (2018) 2232–2239.
- [75] Y.T. Wang, Y. Lu, Z.Y. Jiang, Y.F. Men, Molecular weight dependency of crystallization line, recrystallization line, and melting line of polybutene-1, *Macromolecules* 47 (18) (2014) 6401–6407.
- [76] L. Mandelkern, A.L. Allou, M.R. Gopalan, Enthalpy of fusion of linear polyethylene, *J. Phys. Chem.* 72 (1) (1968) 309–318.
- [77] F. Danusso, G. Gianotti, The three polymorphs of isotactic polybutene-1: dilatometric and thermodynamic fusion properties, *Makromol. Chem.* 61 (1) (1963) 139–156.
- [78] I.D. Rubin, Relative stabilities of polymorphs of polybutene-1 obtained from the melt, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* 2 (7) (1964) 747–749.
- [79] H. Wilski, T. Grever, The specific heat of poly-1-butene, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* 6 (1) (1964) 33–41.
- [80] U. Leute, W. Dollhopf, High pressure dilatometry on polybutene-1, *Colloid Polym. Sci.* 261 (4) (1983) 299–305.
- [81] H.W. Starkweather Jr., G.A. Jones, The heat of fusion of polybutene-1, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 24 (7) (1986) 1509–1514.
- [82] G.C. Alfonso, F. Azzurri, M. Castellano, Analysis of calorimetric curves detected during the polymorphic transformation of isotactic polybutene-1, *J. Therm. Anal. Calorim.* 66 (1) (2001) 197–207.
- [83] J. Powers, J.D. Hoffman, J.J. Weeks, F.A. Quinn Jr., Crystallization kinetics and polymorphic transformations in polybutene-1, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* 69A (4) (1965) 335–345.



## 6. Zusammenfassung

Es bestätigt sich der Projektansatz beziehungsweise die Anfangshypothese der Arbeit: Die Morphologie teilkristalliner Polymere resultiert aus einem Zusammenspiel von lateralem Lamellenwachstum und einer Lamellenverdickung basierend auf Reorganisationsprozessen, welche durch intrakristalline Kettendynamik ermöglicht werden. Die untersuchten Modellsysteme Polycaprolacton, Polyoxymethylen und Polyethylenoxid decken die Bandbreite von nicht existenter oder nicht detektierbar langsamer intrakristalliner Kettendynamik über moderater bis hin zu sehr schneller intrakristalliner Kettendynamik (ICD) ab. Es ergibt sich ein einheitliches qualitatives Bild des Zusammenspiels von Lamellenwachstum und Reorganisationsprozessen im Kristallisationsprozess und des kombinierten Einflusses auf die teilkristalline Morphologie, auf die Lamellendicke eines Polymersystems und auf die thermische Stabilität der Lamellen.

Die Verwendung von Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und Polarisationsmikroskopie erlaubt eine detaillierte, temperaturabhängige Analyse der Kettendynamik im Kristall sowie des lateralen Lamellenwachstums. Eine Kombination der Ergebnisse ermöglicht die Einführung eines Zeitskalenvergleichs von intrakristalliner Kettendynamik (ICD) und lateralem Lamellenwachstum, aus welchen der Einfluss der ICD im Kristallisationsgeschehen ersichtlich wird. Der Zeitskalenvergleich fungiert als neue Klassifizierungsmöglichkeit, welche polymerspezifische Eigenarten, wie auch die Temperaturabhängigkeit der beschriebenen Prozesse berücksichtigt und somit einen direkten Vergleich der verschiedenen Polymersysteme ermöglicht.

Mit Bezug auf die Zeitskalen-Klassifizierung von PCL, POM und PEO wurde eine Strukturanalyse mittels Röntgenkleinwinkelstreuung durchgeführt, welche einen detaillierten Vergleich der Morphologie ermöglicht. Die Verwendung einer neuen Analysemethode führt hierbei zu einem erweiterten Set an Parametern. Neben den üblichen Parametern wie Porod-Parameter, Langperiode, Lamellendicke und amorpher Dicke sind nun auch die zugehörigen Dickenverteilungen zugänglich.

Die Morphologie der *crystal-fixed* Polymere (nicht existente oder nicht detektierbar langsame intrakristalline Kettendynamik) wird durch die Ausbildung marginal stabiler Lamellen ( $T_c \approx T_m$ ) in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur bestimmt. Es entsteht eine charakteristische Morphologie aus scharf definierten Lamellen, einer breit verteilten amorphen Dicke und einer Kristallinität von etwa 50%. Die marginale Stabilität der Lamellen zeigt sich in Heizexperimenten mittels SAXS.

Die *Ultra Fast Scanning Calorimetry* (FSC) lieferte hierbei eine zusätzliche Bestätigung und Analyse des Schmelzverhaltens. Mittels der hohen Heizraten kann der Schmelzprozess der ursprünglich kristallisierten Struktur vom Schmelzprozess einer

## 6. Zusammenfassung

rekristallisierten Struktur unterschieden werden. Es ergibt sich das Bild eines kontinuierlichen Schmelz- und Rekristallisationsprozesses im Heizlauf, welcher unmittelbar nach Überschreitung der Kristallisationstemperatur beginnt.

Dagegen wird die Morphologie der *crystal-mobile* Polymere durch eine scharf definierte, minimale amorphe Dicke bestimmt. Die Lamellen verdicken im Kristallisationsprozess, was zu hohen Kristallinitätswerten und einer breit verteilten Lamellendicke führt. In Abhängigkeit des polymer- und temperaturspezifischen Zeitskalenverhältnisses findet der Verdickungsprozess unterschiedlich schnell und stark statt. Der größte Effekt kann bei einer Verdickung auf Zeitskala der Primärkristallisation, ohne Einschränkungen durch benachbarte Lamellen, erzielt werden.

Konsequenterweise ergibt sich eine polymersystemübergreifende Dickenabhängigkeit in Bezug auf die eingeführte Zeitskalen-Klassifizierung. Beginnend beim *crystal-fixed* Fall wird mit steigendem Einfluss der intrakristallinen Kettendynamik ein systematischer Anstieg der Lamellendicke beobachtet. Mit Anstieg der Lamellendicke erfolgt zudem eine thermische Stabilisierung der Lamellen, was sich ebenfalls durch Heizexperimente mittels SAXS und FSC nachweisen lässt. Zusätzlich ermöglichen die mittels FSC zugänglichen tiefen Kristallisationstemperaturen die Beobachtung eines *crystal-fixed* Verhaltens bei vernachlässigbar langsamer intrakristalliner Kettendynamik auch für sonst *crystal-mobile* Polymere.

Ebenso das etwas abseits der Untersuchungsreihe stehende Polybutylen fügt sich, wie zu erwarten, in das morphologische Bild für *crystal-mobile* Polymere ein.

Durch Berücksichtigung von Lamellenwachstum und intrakristalliner Reorganisationsprozessen ergibt sich ein generelles Verständnis der teilkristallinen Morphologie und des zugehörigen Kristallisationsprozesses für ein breites Spektrum an Polymersystemen. Beginnend mit einer initialen, marginalen, thermodynamisch bestimmten Lamellendicke führt das kinetisch kontrollierte lamellare Verdicken zu einer fortlaufenden thermodynamischen Stabilisierung der Lamellen. Der Verdickungsprozess wird durch das Zeitskalenverhältnis von intrakristalliner Kettendynamik und lateralem Lamellenwachstum bestimmt und vermutlich durch Beschränkungen der amorphen Phase (*entanglements*) limitiert.

# Literatur

- [1] M. SCHULZ u. a. „The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers“. In: *Macromolecules* 51.21 (2018), S. 8377–8385. DOI: [10.1021/acs.macromol.8b01102](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01102).
- [2] M. SCHULZ u. a. „The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers“. In: *Polymer* 196 (2020), S. 122441. DOI: [10.1016/j.polymer.2020.122441](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122441).
- [3] Y. QIAO u. a. „Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering“. In: *Polymer* 195 (2020), S. 122425. DOI: [10.1016/j.polymer.2020.122425](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122425).
- [4] M. SCHULZ u. a. „Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers“. In: *under revision* (2021).
- [5] X. TANG, W. CHEN und L. LI. „The Tough Journey of Polymer Crystallization: Battling with Chain Flexibility and Connectivity“. In: *Macromolecules* 52.10 (2019), S. 3575–3591. DOI: [10.1021/acs.macromol.8b02725](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02725).
- [6] X. JIANG, G. REITER und W. HU. „How Chain-Folding Crystal Growth Determines the Thermodynamic Stability of Polymer Crystals“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 120.3 (2016), S. 566–571. DOI: [10.1021/acs.jpccb.5b09324](https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b09324).
- [7] G. STROBL. *The physics of polymers. Concepts for understanding their structures and behavior*. 3., rev. and expanded ed. Berlin: Springer, 2007. DOI: [10.1007/978-3-540-68411-4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-68411-4).
- [8] J. HOFFMAN und J. LAURITZEN. „Crystallization of Bulk Polymers with Chain Folding: Theory of Growth of Lamellar Spherulites“. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards A* 65.4 (1961), S. 297–336. DOI: [10.6028/jres.065A.035](https://doi.org/10.6028/jres.065A.035).
- [9] D. SADLER und G. GILMER. „Rate-Theory Model of Polymer Crystallization“. In: *Physical Review Letters* 56.25 (1986), S. 2708–2711. DOI: [10.1103/PhysRevLett.56.2708](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2708).
- [10] D. M. SADLER. „New explanation for chain folding in polymers“. In: *Nature* 326 (1987), S. 174–177. DOI: [10.1038/326174a0](https://doi.org/10.1038/326174a0).
- [11] S. STEPANOW. „Kinetic mechanism of chain folding in polymer crystallization“. In: *Physical Review e* 90.3 (2014), S. 032601. DOI: [10.1103/PhysRevE.90.032601](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.032601).

- [12] E. FISCHER. „Zusammenhänge zwischen der Kolloidstruktur kristalliner Hochpolymerer und ihrem Schmelz- und Rekristallisationsverhalten“. In: *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere* 231.1-2 (1969), S. 458–503. DOI: [10.1007/BF01500012](https://doi.org/10.1007/BF01500012).
- [13] E. FISCHER. „Effect of annealing and temperature on the morphological structure of polymers“. In: *Pure & Appl. Chem* 31.1 (1972), S. 113–131. DOI: [10.1351/pac197231010113](https://doi.org/10.1351/pac197231010113).
- [14] T. ALBRECHT und G. STROBL. „Observation of the early stages of crystallization in polyethylene by time-dependent SAXS: Transition from individual crystals to stacks of lamellae“. In: *Macromolecules* 29.2 (1996), S. 783–785. DOI: [10.1021/ma9503524](https://doi.org/10.1021/ma9503524).
- [15] M. HIKOSAKA u. a. „Lamellar thickening growth of an extended chain single crystal of polyethylene (II) :  $\Delta T$  dependence of lamellar thickening growth rate and comparison with lamellar thickening“. In: *Journal of Materials Science* 35.20 (2000), S. 5157–5168. DOI: [10.1023/A:1004804420369](https://doi.org/10.1023/A:1004804420369).
- [16] H. HAMA und K. TASHIRO. „Structural changes in isothermal crystallization process of polyoxymethylene investigated by time-resolved FTIR, SAXS and WAXS measurements“. In: *Polymer* 44.22 (2003), S. 6973–6988. DOI: [10.1016/j.polymer.2003.08.019](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.08.019).
- [17] G. REITER. „Some unique features of polymer crystallisation“. In: *Chemical Society Reviews* 43.7 (2014), S. 2055–2065. DOI: [10.1039/c3cs60306g](https://doi.org/10.1039/c3cs60306g).
- [18] A. KELLER u. a. „An Approach to the Formation and Growth of New Phases with Application to Polymer Crystallization - Effect of Finite-Size, Metastability, and Ostwald Rule of Stages“. In: *Journal of Materials Science* 29.10 (1994), S. 2579–2604. DOI: [10.1007/BF00356806](https://doi.org/10.1007/BF00356806).
- [19] G. STROBL. „From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization?“ In: *European Physical Journal e* 3.2 (2000), S. 165–183. DOI: [10.1007/s101890070030](https://doi.org/10.1007/s101890070030).
- [20] G. STROBL. „Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers“. In: *Reviews of Modern Physics* 81.3 (2009), S. 1287–1300. DOI: [10.1103/RevModPhys.81.1287](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.1287).
- [21] E. ROBELIN-SOUFFACHE und J. RAULT. „Origin of the Long Period and Crystallinity in Quenched Semicrystalline Polymers 1.“ In: *Macromolecules* 22.9 (1989), S. 3581–3594. DOI: [10.1021/ma00199a015](https://doi.org/10.1021/ma00199a015).
- [22] M. HIKOSAKA. „Unified theory of nucleation of folded-chain crystals and extended-chain crystals of linear-chain polymers“. In: *Polymer* 28.8 (1987), S. 1257–1264. DOI: [10.1016/0032-3861\(87\)90434-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90434-4).
- [23] S. KAVESH und J. SCHULTZ. „Lamellar and Interlamellar Structure in Melt-Crystallized Polyethylene. II. Lamellar Spacing, Interlamellar Thickness, Interlamellar Density, and Stacking Disorder“. In: *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* 9.1 (1971), S. 85–114. DOI: [10.1002/po1.1970.160080205](https://doi.org/10.1002/po1.1970.160080205).

- [24] B. LEE u. a. „Time-resolved X-ray scattering and calorimetric studies on the crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers containing isophthalate units“. In: *Polymer* 44.8 (2003), S. 2509–2518. DOI: [10.1016/s0032-3861\(03\)00130-7](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00130-7).
- [25] K. IWATA. „Role of entanglement in crystalline polymers 1. Basic theory“. In: *Polymer* 43.24 (2002), S. 6609–6626. DOI: [10.1016/S0032-3861\(02\)00524-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00524-4).
- [26] C. LUO und J. SOMMER. „Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization“. In: *ACS Macro Letters* 5 (2016), S. 30–34. DOI: [10.1021/acsmacrolett.5b00668](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00668).
- [27] R. KURZ u. a. „Interplay between Crystallization and Entanglements in the Amorphous Phase of the Crystal-Fixed Polymer Poly( $\epsilon$ -caprolactone)“. In: *Macromolecules* 51.15 (2018), S. 5831–5841. DOI: [10.1021/acs.macromol.8b00809](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00809).
- [28] R. H. BOYD. „Relaxation processes in crystalline polymers: Molecular interpretation - a review“. In: *Polymer* 26.8 (1985), S. 1123–1133. DOI: [10.1016/0032-3861\(85\)90240-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90240-X).
- [29] R. H. BOYD. „Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour - a review“. In: *Polymer* 26.3 (1985), S. 323–347. DOI: [10.1016/0032-3861\(85\)90192-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90192-2).
- [30] Y. L. HONG, T. KOGA und T. MIYOSHI. „Chain Trajectory and Crystallization Mechanism of a Semicrystalline Polymer in Melt- and Solution-Grown Crystals As Studied Using  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  Double-Quantum NMR“. In: *Macromolecules* 48.10 (2015), S. 3282–3293. DOI: [10.1021/acs.macromol.5b00079](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00079).
- [31] T. MIYOSHI und A. MAMUN. „Critical roles of molecular dynamics in the superior mechanical properties of isotactic-poly(1-butene) elucidated by solid-state NMR“. In: *Polymer Journal* 44.1 (2012), S. 65–71. DOI: [10.1038/pj.2011.66](https://doi.org/10.1038/pj.2011.66).
- [32] A. SEIDLITZ und T. THURN-ALBRECHT. „Small-Angle X-ray Scattering for Morphological Analysis of Semicrystalline Polymers“. In: *Polymer Morphology*. Hrsg. von Q. GUO. 2016, S. 151–164. DOI: [10.1002/9781118892756.ch9](https://doi.org/10.1002/9781118892756.ch9).
- [33] M. RUBINSTEIN und R. H. COLBY. *Polymer Physics*. Oxford: Oxford University Press, 2004, S. 1–440.
- [34] L. MANDELKERN. *Crystallization of Polymers: Vol. 2 Kinetics and Mechanisms*. Bd. 2. Crystallization of polymers. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004, S. 1–467 I–IX.
- [35] K. FRITZSCHING, K. MAO und K. SCHMIDT-ROHR. „Avoidance of Density Anomalies as a Structural Principle for Semicrystalline Polymers: The Importance of Chain Ends and Chain Tilt“. In: *Macromolecules* 50.4 (2017), S. 1521–1540. DOI: [10.1021/acs.macromol.6b02000](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02000).
- [36] C. DE ROSA u. a. „Crystal structures and polymorphism of polymers: Influence of defects and disorder“. In: *Polymer Crystallization* 1.4 (2018), e10015. DOI: [10.1002/pcr2.10015](https://doi.org/10.1002/pcr2.10015).

- [37] C. DE ROSA u. a. „Polymorphism in polymers: A tool to tailor material’s properties“. In: *Polymer Crystallization* 3.2 (2020), e10101. DOI: [10.1002/pcr2.10101](https://doi.org/10.1002/pcr2.10101).
- [38] A. SEIDLITZ. „Einfluss von Kristallisationskinetik und Dynamik im Kristall und in der Schmelze auf die Strukturbildung teilkristalliner Polymere“. Thesis. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2016. DOI: [10.25673/1798](https://doi.org/10.25673/1798).
- [39] B. WUNDERLICH. *Macromolecular Physics. Volume I. Crystal Structure, Morphology, Defects; Volume II. Crystal Nucleation, Growth, Annealing; Volume III. Crystal Melting*. New York: Academic Press, 1973.
- [40] U. W. GEDDE. *Polymer physics*. 1. ed. London: Chapman und Hall, 1995. DOI: [10.1007/978-94-011-0543-9](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0543-9).
- [41] J. D. HOFFMAN und J. J. WEEKS. „Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene“. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 66.1 (1962), S. 13–28. DOI: [10.6028/jres.066A.003](https://doi.org/10.6028/jres.066A.003).
- [42] A. TODA u. a. „Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots“. In: *Polymer* 169 (2019), S. 11–20. DOI: [10.1016/j.polymer.2019.02.017](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.017).
- [43] K. YAMADA u. a. „Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polypropylene with High Tacticity: 1. Determination by Differential Scanning Calorimetry“. In: *Macromolecules* 36.13 (2003), S. 4790–4801. DOI: [10.1021/ma021206i](https://doi.org/10.1021/ma021206i).
- [44] B. CRIST. „SAXS Studies of Polymer Melting: Models for Surface Melting, Sequential Melting, and Stack Melting“. In: *Macromolecules* 36.13 (2003), S. 4880–4890. DOI: [10.1021/ma030113d](https://doi.org/10.1021/ma030113d).
- [45] W. HU und K. SCHMIDT-ROHR. „Polymer ultradrawability: the crucial role of  $\alpha$ -relaxation chain mobility in the crystallites“. In: *Acta Polymerica* 50.8 (1999), S. 271–285. DOI: [10.1002/\(SICI\)1521-4044\(19990801\)50:8<271::AID-APOL271>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4044(19990801)50:8<271::AID-APOL271>3.0.CO;2-Y).
- [46] Y. YAO und Q. CHEN. „From Helical Jump to Chain Diffusion: Solid-State NMR Study of Chain Dynamics in Semi-Crystalline Polymers“. In: *Annual Reports on Nmr Spectroscopy* 69 (2010), S. 199–224. DOI: [10.1016/S0066-4103\(10\)69004-7](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(10)69004-7).
- [47] R. KURZ u. a. „Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods“. In: *Macromolecules* 50.10 (2017), S. 3890–3902. DOI: [10.1021/acs.macromol.7b00843](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00843).
- [48] S. W. MOWRY und G. C. RUTLEDGE. „Atomistic Simulation of the  $\alpha_c$ -Relaxation in Crystalline Polyethylene“. In: *Macromolecules* 35.11 (2002), S. 4539–4549. ISSN: 0024-9297 1520-5835. DOI: [10.1021/ma0118668](https://doi.org/10.1021/ma0118668).
- [49] O. GLATTER und O. KRATKY. *Small Angle X-ray Scattering*. London: Academic Press, 1982.



- [50] R. ROE. *Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science / Ryong-Joon Roe*. Topics in polymer science. New York: Oxford Univ. Press, 2000.
- [51] W. RULAND. „The Evaluation of the Small-Angle Scattering of Lamellar two-Phase Systems by Means of Interface Distribution Functions“. In: *Colloid and Polymer Science* 255.5 (1977), S. 417–427. DOI: [10.1007/BF01536457](https://doi.org/10.1007/BF01536457).
- [52] G. POROD. „Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen.1. Teil“. In: *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere* 124.2 (1951), S. 83–114. DOI: [10.1007/BF01512792](https://doi.org/10.1007/BF01512792).
- [53] T. ALBRECHT und G. STROBL. „Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene - Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers“. In: *Macromolecules* 28.17 (1995), S. 5827–5833. DOI: [10.1021/ma00121a020](https://doi.org/10.1021/ma00121a020).
- [54] A. SEIDLITZ. „Die teilkristalline Struktur in Poly- $\epsilon$ -Caprolacton - Quantitative Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [55] T. HENZE. „Aufbau einer Apparatur zur Röntgenkleinwinkelstreuung mit Multilayer-Optik und Anwendung dieser für die Untersuchung von teilkristallinen Strukturen in Polymeren“. Diplomarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2006.
- [56] R. KAHL. „Upgrade and Test of a Kratky-Camera with an Array Detector for improved SAXS Measurements“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2018.
- [57] G. STROBL. „A New Method for Evaluating Slit-Smeared Small Angle X-Ray Scattering Data“. In: *Acta Crystallographica Section A-Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography A* 26 (1970), S. 367–375. DOI: [10.1107/S0567739470000888](https://doi.org/10.1107/S0567739470000888).
- [58] A. PETZOLD. „Kettendynamik in der Polymerschmelze und Kristallisation in teilkristallinem Polyethylenoxid“. Thesis. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011. DOI: [10.25673/527](https://doi.org/10.25673/527).
- [59] M. FISCHER. „Röntgenuntersuchungen an halbleitenden Blockcopolymeren und Modellsystemen: Einfluss von molekularem Aufbau und molekularer Dynamik auf Mikrophasenseparation und molekulare Ordnung“. Thesis. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2019. DOI: [10.25673/33862](https://doi.org/10.25673/33862).
- [60] G. W. H. HÖHNE, W. HEMMINGER und H.-J. FLAMMERSHEIM. *Differential scanning calorimetry. with 19 tables*. 2., revised and enl. ed. Berlin [u.a.]: Springer, 2003, XII, 298 S. URL: <https://www.springer.com/de/book/9783540004677>.
- [61] B. WUNDERLICH. *Thermal analysis of polymeric materials*. Berlin: Springer, 2005.
- [62] C. SCHICK und V. MATHOT. *Fast Scanning Calorimetry*. Springer, 2016. DOI: [10.1007/978-3-319-31329-0](https://doi.org/10.1007/978-3-319-31329-0).

## Literatur

- [63] L. C. SAWYER, D. T. GRUBB und G. F. MEYERS. *Polymer Microscopy*. 2008, S. 1–539. DOI: [10.1007/978-0-387-72628-1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-72628-1).
- [64] M. H. LEVITT. *Spin dynamics basics of nuclear magnetic resonance*. 2<sup>nd</sup>. Chichester: Wiley, 2008, S. 1–714.
- [65] M. J. DUER. *Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*. Malden, MA: Wiley-Blackwell, 2002, S. 1–567.
- [66] J. KEELER. *Understanding NMR Spectroscopy*. 2<sup>nd</sup>. Chichester: Wiley, 2004, S. 1–526.
- [67] K. SCHÄLER u. a. „Dynamics in Crystallites of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) As Investigated by Solid-State NMR“. In: *Macromolecules* 46.19 (2013), S. 7818–7825. DOI: [10.1021/ma401532v](https://doi.org/10.1021/ma401532v).
- [68] K. SCHÄLER u. a. „Basic principles of static proton low-resolution spin diffusion NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast“. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 72 (2015), S. 50–63. DOI: [10.1016/j.ssnmr.2015.09.001](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2015.09.001).
- [69] P. W. ANDERSON und P. R. WEISS. „Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance“. In: *Reviews of Modern Physics* 25.1 (1953), S. 269–276. DOI: [10.1103/RevModPhys.25.269](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.25.269).
- [70] V. D. FEDOTOV, V. M. CHERNOV und T. N. KHAZANOVICH. „Effect of slow molecular motion on damping of transverse nuclear magnetization in amorphous polymers“. In: *Polymer Science U.S.S.R.* 20.4 (1978), S. 1037–1045. DOI: [10.1016/0032-3950\(78\)90304-0](https://doi.org/10.1016/0032-3950(78)90304-0).
- [71] M. PYDA. *Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy: Datasheet from “The Advanced Thermal Analysis System (ATHAS) Databank – Polymer Thermodynamics” Release 2014 in SpringerMaterials*. Copyright 2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Marek Pyda, Part of SpringerMaterials accessed 2020-07-21. URL: [https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas\\_0049](https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas_0049).
- [72] J. E. MARK. *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York: Springer, 2007. DOI: [10.1007/978-0-387-69002-5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5).
- [73] M. PYDA. *Polyoxymethylene (POM) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy: Datasheet from “The Advanced Thermal Analysis System (ATHAS) Databank – Polymer Thermodynamics” Release 2014 in SpringerMaterials*. Copyright 2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Marek Pyda, Part of SpringerMaterials accessed 2020-07-21. URL: [https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas\\_0069](https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas_0069).

- [74] M. PYDA. *Polyoxyethylene (POE) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy: Datasheet from "The Advanced THERmal Analysis System (ATHAS) Databank – Polymer Thermodynamics" Release 2014 in SpringerMaterials*. Copyright 2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Marek Pyda, Part of SpringerMaterials accessed 2020-07-21. URL: [https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas\\_0068](https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas_0068).
- [75] M. PYDA. *Poly-1-butene (PB) Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy: Datasheet from "The Advanced THERmal Analysis System (ATHAS) Databank – Polymer Thermodynamics" Release 2014 in SpringerMaterials*. Copyright 2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Marek Pyda, Part of SpringerMaterials accessed 2020-07-21. URL: [https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas\\_0012](https://materials.springer.com/polymerthermodynamics/docs/athas_0012).
- [76] H. BITTIGER, R. H. MARCHESS und W. D. NIEGISCH. „Crystal Structure of Poly-Eta-Caprolactone“. In: *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry B* 26.DEC15 (1970), S. 1923–1927. DOI: [10.1107/S0567740870005198](https://doi.org/10.1107/S0567740870005198).
- [77] H. TADOKORO u. a. „Structural studies on polyethers,  $[-(\text{CH}_2)_m\text{-O}]_n$ . II. Molecular structure of polyethylene oxide“. In: *Die Makromolekulare Chemie* 73.1 (1964), S. 109–127. DOI: [10.1002/macp.1964.020730109](https://doi.org/10.1002/macp.1964.020730109).
- [78] R. ANDROSCH u. a. „Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene)“. In: *Polymer* 51.21 (2010), S. 4639–4662. DOI: [10.1016/j.polymer.2010.07.033](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.07.033).
- [79] Y. CHATANI u. a. „Structural Studies of Polyesters . III. Crystal Structure of Poly- $\epsilon$ -caprolactone“. In: *Polymer Journal* 1.5 (1970), S. 555–562. DOI: [10.1295/polymj.1.555](https://doi.org/10.1295/polymj.1.555).
- [80] H. KUROSU, T. KOMOTO und I. ANDO. „ $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift and crystal structure of polyoxymethylene in the solid state“. In: *Journal of Molecular Structure* 176 (1988), S. 279–283. DOI: [10.1016/0022-2860\(88\)80247-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(88)80247-3).
- [81] G. CARAZZOLO und M. MAMMI. „Crystal structure of a new form of polyoxymethylene“. In: *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1.3 (1963), S. 965–983. DOI: [10.1002/pol.1963.100010311](https://doi.org/10.1002/pol.1963.100010311).
- [82] V. ZAMBONI und G. ZERBI. „Vibrational spectrum of a new crystalline modification of polyoxymethylene“. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 7.1 (1964), S. 153–161. DOI: [10.1002/polc.5070070111](https://doi.org/10.1002/polc.5070070111).
- [83] S. LÜFTL, P. VISAKH und S. CHANDRAN. *Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and their Nanocomposites*. Wiley, 2014.
- [84] K. SCHMIDT-ROHR und H. W. SPIESS. *Multidimensional solid-state NMR and polymers*. London: Acad. Press, 1994. DOI: [10.1002/bbpc.19961000669](https://doi.org/10.1002/bbpc.19961000669).
- [85] W. KERN u. a. „Polyoxymethylene“. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 73.6 (1961), S. 177–224. DOI: [10.1002/ange.19610730602](https://doi.org/10.1002/ange.19610730602).

- [86] F. STOHLER und K. BERGER. „Stabilization of Polyacetals“. In: *Angewandte Makromolekulare Chemie* 176 (1990), S. 323–332. DOI: [10.1002/apmc.1990.051760125](https://doi.org/10.1002/apmc.1990.051760125).
- [87] Y. TAKAHASHI und H. TADOKORO. „Structural Studies of Polyethers,  $(-(\text{CH}_2)\text{m}-\text{O}-)_n$  X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide)“. In: *Macromolecules* 6.5 (1973), S. 672–675. DOI: [10.1021/ma60035a005](https://doi.org/10.1021/ma60035a005).
- [88] M. COCCA u. a. „Conformationally disordered crystals and their influence on material properties: The cases of isotactic polypropylene, isotactic poly(1-butene), and poly(l-lactic acid)“. In: *Journal of Molecular Structure* 1078 (2014), S. 114–132. DOI: [10.1016/j.molstruc.2014.02.038](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.02.038).
- [89] R. ANDROSCH, C. SCHICK und J. W. P. SCHMELZER. „Sequence of enthalpy relaxation, homogeneous crystal nucleation and crystal growth in glassy polyamide 6“. In: *European Polymer Journal* 53 (2014), S. 100–108. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2014.01.012](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.012).
- [90] K. TASHIRO u. a. „Refinement of the Crystal Structures of Forms I and II of Isotactic Polybutene-1 and a Proposal of Phase Transition Mechanism between Them“. In: *Macromolecules* 49.4 (2016), S. 1392–1404. DOI: [10.1021/acs.macromol.5b02785](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02785).
- [91] Y. N. QIAO, Q. WANG und Y. F. MEN. „Kinetics of Nucleation and Growth of Form II to I Polymorphic Transition in Polybutene-1 as Revealed by Stepwise Annealing“. In: *Macromolecules* 49.14 (2016), S. 5126–5136. DOI: [10.1021/acs.macromol.6b00862](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00862).
- [92] U. GEDDE und A. MATTOZZI. „Polyethylene morphology“. In: *Advances in Polymer Science* 169. Long Term Properties of Polyolefins (2004), S. 29–73. DOI: [10.1007/b94176](https://doi.org/10.1007/b94176).
- [93] R. BÄRENWALD u. a. „Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals“. In: *Macromolecules* 47.15 (2014), S. 5163–5173. DOI: [10.1021/ma500691k](https://doi.org/10.1021/ma500691k).
- [94] H. MARAND und Z. HUANG. „Isothermal Lamellar Thickening in Linear Polyethylene: Correlation between the Evolution of the Degree of Crystallinity and the Melting Temperature“. In: *Macromolecules* 37.17 (2004), S. 6492–6497. DOI: [10.1021/ma0497198](https://doi.org/10.1021/ma0497198).
- [95] M. el MAATY und D. BASSETT. „Evidence for isothermal lamellar thickening at and behind the growth front as polyethylene crystallizes from the melt“. In: *Polymer* 46.20 (2005), S. 8682–8688. DOI: [10.1016/j.polymer.2005.05.153](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.153).
- [96] A. TODA u. a. „Crystallization and melting of poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate) investigated by fast-scan chip calorimetry and small angle X-ray scattering“. In: *Polymer* 192 (2020), S. 122303. DOI: [10.1016/j.polymer.2020.122303](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122303).

- [97] B. HSIAO u. a. „Time-resolved X-ray studies of structure development in poly(butylene terephthalate) during isothermal crystallization“. In: *Polymer* 40.12 (1999), S. 3515–3523. DOI: [10.1016/s0032-3861\(98\)00573-4](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(98)00573-4).
- [98] Z.-G. WANG u. a. „Structure and morphology development in syndiotactic polypropylene during isothermal crystallization and subsequent melting“. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39.23 (2001), S. 2982–2995. ISSN: 0887-6266 1099-0488. DOI: [10.1002/polb.10055](https://doi.org/10.1002/polb.10055).



# A. Supplementary Information der Publikationen

**Supporting information for:**

**The Underestimated Effect of Intracrystalline  
Chain Dynamics on the Morphology and Stability  
of Semicrystalline Polymers**

Martha Schulz, Anne Seidlitz, Ricardo Kurz, Ruth Bärenwald, Albrecht Petzold,  
Kay Saalwächter, and Thomas Thurn-Albrecht\*

*Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, von-Danckelmann-Platz 3,  
06120 Halle, Germany*

E-mail: [thomas.thurn-albrecht@physik.uni-halle.de](mailto:thomas.thurn-albrecht@physik.uni-halle.de)



## Melting behavior of PEO

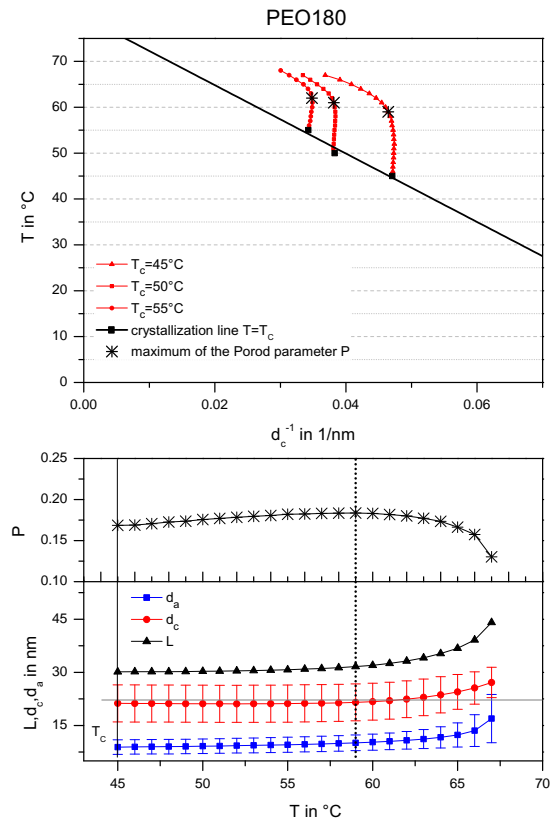


Figure S1: Structural changes during heating after isothermal crystallization as exemplarily observed by SAXS for a sample PEO180 ( $M_w = 180\text{kg/mol}$ ;  $M_w = 148\text{kg/mol}$ , from *Polymer Standards Service*). A Gibbs-Thomson plot in the upper part shows the measured values of  $d_c$  directly after crystallization (black) and during subsequent heating (red) for several crystallization temperatures  $T_c$ . In the lower part the full set of parameters is shown for the heating run with  $T_c = 45^\circ\text{C}$ . The vertical line indicates the temperature at which the Porod constant is maximal. Different from the measurement for PEO188 in Fig. 7, the sample was immediately heated after isothermal crystallization. The results show that the melting behavior of the PEO is independent of an intermediate cooling step as applied in Fig. 7.

# The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers

Martha Schulz, Anne Seidlitz, Albrecht Petzold, and Thomas Thurn-Albrecht\*

*Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle, Germany*

E-mail: thurn-albrecht@physik.uni-halle.de

**Supplementary Material:**  
**Heating rate dependence of the melting temperature of PCL at high crystallization temperatures**

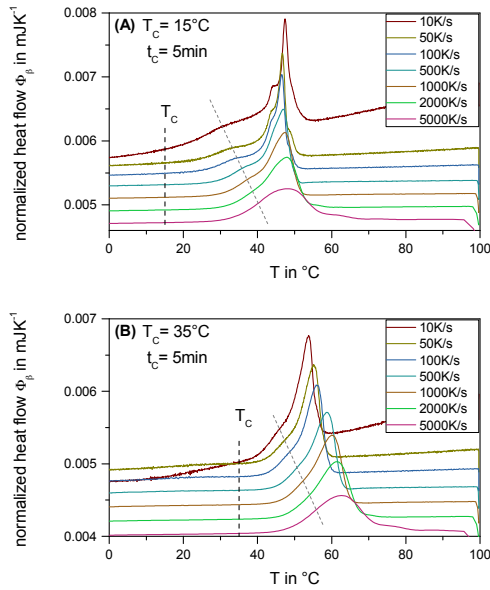


Figure 1: Flash DSC heating scans of PCL-F0.135 following the thermal program of Figure 3(C): Temperature dependent normalized heat flow  $\Phi_\beta$  after isothermal crystallization at (A)  $T_c = 15^\circ\text{C}$  and (B)  $T_c = 35^\circ\text{C}$  for different indicated heating rates. The curves are shifted vertically for clarity.

Figure 1 depicts FSC heating scans of PCL after isothermal crystallization at different temperatures  $T_c$  with the heating rate  $\beta$  varied between 50 K/s and 5000 K/s. The measurements are a continuation of the measurement shown in Figure 10 (A)-(C) towards higher crystallization temperatures. With increasing crystallization temperature the original melting peak at  $T_{mo}$  and the final melting peak at  $T_{mf}$  move closer together. Already at low heating rates the peaks start to overlap, and the peak at  $T_{mo}$  is noticeable only as a shoulder of the peak at  $T_{mf}$ . With increasing heating rate the two peaks merge and recrystallization is suppressed. The remaining peak, which represents the melting of the originally crystallized structure, is again subject to superheating (cf. Figure 1 (B)), different from the peak at  $T_{mf}$  in Figure 10 (A)-(C).

Measurements with similarly high crystallization temperatures for PEO were not possible. As visible in the optical microscope, the size of the spherulites at these high temperatures is in the range of the size of the FSC samples. Due to low nucleation probability the crystallization kinetics becomes very slow and gets a statistical character in this temperature range.

# Supplementary Information:

## Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers

Martha Schulz, Mareen Schäfer, Kay Saalwächter,\* and Thomas Thurn-Albrecht\*

*Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, von-Danckelmann-Platz 3,  
06120 Halle, Germany*

E-mail: kay.saalwaechter@physik.uni-halle.de; thurn-albrecht@physik.uni-halle.de

### Characterization of ICD in Polyoxymethylene

#### Full NMR-results

Table 1 shows the activation energies  $E_a$  and  $\tau_0$  of all samples in dependence of crystallization temperatures  $T_c$ . To give an impression on the variations of the correlation time  $\langle\tau_c\rangle$  between different samples,  $\langle\tau_c\rangle$  is given at a fixed temperature  $T = 155^\circ\text{C}$  in the range of interest. The value of  $\langle\tau_c\rangle(T_c)$  is displayed in Figure 3 and was used for the calculation of  $\tau_{stem}$ . Additionally, an injection molded sample purchased from Goodfellow, POM207 was investigated as received. As for the other POM samples the molecular weight of POM207 was determined using poly(methylmethacrylate) calibration and HFIP/ 0.05 M KTFAC as solvent:  $M_W=207\text{ kg/mol}$ ,  $M_n=61.6\text{ kg/mol}$ . This sample was used for the complementary rheological experiments.

Table 1: Activation parameters and correlation times of ICD of all POM samples. POM130 and POM212 were isothermally crystallized. POM207 was investigated as received.

Sample	$E_a$ [kJ/mol]	$\tau_0$ [s]	$\langle\tau_c\rangle$ ( $T = 155^\circ\text{C}$ ) [ms]	$\langle\tau_c\rangle$ ( $T_c$ ) [ms]
POM130				
$T_c = 155^\circ\text{C}$	$117 \pm 4$	$3.88 \cdot 10^{-18}$	0.81	0.81
$T_c = 160^\circ\text{C}$	$126 \pm 16$	$2.34 \cdot 10^{-19}$	0.52	0.35
$T_c = 165^\circ\text{C}$	$107 \pm 6$	$1.14 \cdot 10^{-16}$	1.31	0.66
$T_c = 168^\circ\text{C}$	$103 \pm 3$	$4.43 \cdot 10^{-16}$	1.74	0.74
average	113	$1.40 \cdot 10^{-16}$	-	-
POM212				
$T_c = 155^\circ\text{C}$	$115 \pm 7$	$1.27 \cdot 10^{-17}$	1.32	1.32
$T_c = 160^\circ\text{C}$	$129 \pm 6$	$1.09 \cdot 10^{-19}$	0.61	0.40
$T_c = 165^\circ\text{C}$	$127 \pm 5$	$1.50 \cdot 10^{-19}$	0.47	0.21
$T_c = 168^\circ\text{C}$	$95 \pm 10$	$6.43 \cdot 10^{-15}$	2.48	1.13
average	117	$1.61 \cdot 10^{-15}$	-	-
POM207	93	$8.41 \cdot 10^{-15}$	1.86	-

### Complementary rheological measurements

As many of the early investigations of the  $\alpha_c$ -relaxation in POM were performed by dynamic mechanical analysis and as the reported values for the activation energy vary considerably, we decided to perform some complementary rheological measurements in order to check the consistency of our NMR results with mechanical measurements. Since the preparation of samples suitable for rheology by compression moulding was difficult, we chose a commercially available injection moulded plate, POM207, from which the sample was cut out, for these studies. A rheometer ARES-G2 from TA Instruments in torsion geometry was used, sample dimensions were 30 mm x 10 mm x 1 mm. The experiments covered a range of  $\omega = 0.1$  rad/s to  $\omega = 50$  rad/s with a fixed strain of 0.1% to ensure a linear deformation.

Figure 1(A) shows a temperature sweep of the loss modulus  $G''$  measured with a frequency of 0.1Hz. Two relaxation peaks are visible. In the shown temperature range three relaxation peaks are known, often termed as  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -relaxation, from which the amplitude of the  $\beta$ -process is very low<sup>1</sup>. We can therefore attribute the low temperature peak in Figure 1(A) to the  $\gamma$ -process and the high temperature peak to the  $\alpha$ -process. A  $\beta$ -process

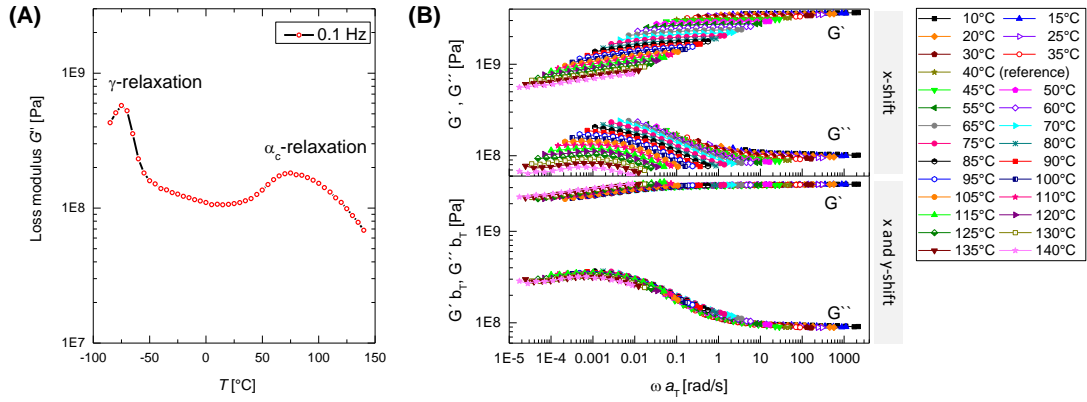


Figure 1: Rheological measurements for an injection molded plate of POM207: (A) Temperature sweep of the loss modulus  $G''$  for an angular frequency  $\omega = 0.1\text{Hz}$  (B) Mastercurve of storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  constructed from frequency sweeps measured at different temperatures using horizontal shifting (upper plot) and horizontal and vertical shifting (lower plot). The horizontal shift factor  $a_T$  was calculated using the NMR-value  $E_a = 93\text{kJ/mol}$  and the vertical shift factor  $b_T$  was determined manually. The reference temperature is  $T_{ref} = 40^\circ\text{C}$ . The measurement series was started at the low temperature.

is not clearly detectable. The  $\alpha$ -peak is generally assigned to the intracrystalline chain dynamics. Frequency sweeps across this peak measured at different temperatures allow the construction of a mastercurve and the determination of the activation energy from the shift factors. As the direct determination of the shift factor from the mechanical data was ambiguous, we used a shift factor  $a_T$  based on an Arrhenius relation with the NMR value for the activation energy ( $E_a = 93\text{kJ/mol}$ ). The mastercurve constructed in this way is shown in the upper part of Figure 1(B) and indicates that additional vertical shifting is necessary. The lower part of Figure 1(B) shows that a well-behaved mastercurve can be constructed by a manually adjusted additional vertical shift factor  $b_T$ . The vertical deviations are most likely a consequence of structural changes occurring during heating like e.g. surface melting or even partial melting of thinner lamellae. Nevertheless, the results show the consistency of mechanical measurements with NMR results and show at the same time, that NMR allows a much more reliable and precise determination of the activation energy and of the relaxation frequencies.

## Calculation of $\tau_{lc}$ , $\langle\tau_c\rangle$ and $\tau_{stem}$

The crystallization velocities  $\mu$  of growing spherulites of PCL, POM and PEO, used for the calculation of  $\tau_{lc}$  following equation (2) are given in Table 2.  $\mu$  was measured by optical microscopy during isothermal crystallization at different  $T_c$ .

Table 2: Crystallization velocity  $\mu$  for samples of PCL, POM and PEO.

PCL66		PCL138		POM130		POM212		PEO53		PEO188	
$T_c$ [°C]	$\mu$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$T_c$ [°C]	$\mu$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$T_c$ [°C]	$\mu$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$T_c$ [°C]	$\mu$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$T_c$ [°C]	$\mu$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$T_c$ [°C]	$\mu$ [ $\mu\text{m/s}$ ]
34	0.363	34	0.247	156	6.287	156	3.307	44	13.897	45	18.969
36	0.288	36	0.179	158	2.799	158	1.572	46	12.075	46	14.378
38	0.199	38	0.120	160	1.493	160	0.684	48	8.881	47	12.692
40	0.129	40	0.084	162	0.894	162	0.210	50	6.117	48	10.496
42	0.078	42	0.044	164	0.316	164	0.059	52	4.324	49	8.575
44	0.049	44	0.024	166	0.101	165	0.032	54	1.337	50	6.548
46	0.033	46	0.013	168	0.013	166	0.020	56	0.776	51	5.119
48	0.014	48	0.005			168	0.005	58	0.176	52	0.176
50	0.009	50	0.002					60	0.020	53	0.020
										54	1.991
										55	1.403
										56	0.939
										57	0.586
										58	0.348
										59	0.189
										60	0.037

Table 3: Overview of equations and parameters, used for the calculation of the timescales  $\langle\tau_c\rangle$  and  $\tau_{stem}$  for PCL, POM and PEO

	PCL	POM	PEO	
eq. $\langle\tau_c\rangle$	no hints for intra-crystalline chain dynamics by NMR; excluded up to 1s; source: ref. (3)	$\langle\tau_c\rangle = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_a}{k \cdot T}$	$\langle\tau_c\rangle = \tau_0 \cdot \left(\frac{d_c}{4.6nm} + 0.77\right) \exp \frac{E_a}{RT}$	
$E_a$ and $\tau_0$		$T_c$ - and $M_w$ - dependent; Table 1	$E_a = 64.5\text{kJ/mol}$ , $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-18}\text{s}$ source: ref. (4)	
eq. $\tau_{stem}$		$\tau_{stem} \approx \langle\tau_c\rangle \cdot d_c^2 / \Delta z_c^2$		
$\Delta z[\text{nm}]$		$c/9 = 0.192$ ( $9_5$ helix)	$c/7 = 0.279$ ( $7_2$ helix)	
$d_c[\text{nm}]$ ( $T_c[^\circ\text{C}]$ )		POM130 10.86(155) 11.34(160) 13.35(165) 17.04(168)	POM212 10.75(155)	PEO53 21.12(45) 22.04(50) 25.19(55) 38.23(60)

Table 3 shows the equations and the parameters used for the calculation of  $\langle\tau_c\rangle$  and  $\tau_{stem}$  for PCL, POM and PEO shown in Fig. 2 of the main paper. For POM the lamellar thickness at the end of the primary crystallization process was used to calculate  $\tau_{stem}$ . For PEO  $\tau_{lc}$ ,  $\langle\tau_c\rangle$  and  $\tau_{stem}$  were already published in ref. (2).  $d_c$ -values were recorded after crystallization over night. Further changes of  $d_c$  after the primary crystallization are negligible for the presentation in Figure 2 in the main paper.

## Structural analysis by SAXS - method and exemplary data

All structural data shown in the main paper (Porod parameter  $P$ , amorphous/crystalline thickness  $d_{a/c}$  with corresponding thickness distribution  $\sigma_{a/c}$  and long period  $L = d_a + d_c$ ) were determined by a quantitative analysis of SAXS data as exemplary shown in Figure 2. The analysis method is described in detail in refs. (2, 5). Here, a brief account of the approach and important steps are given.

The small angle X-ray scattering signal of a semicrystalline polymer is related to the semicrystalline morphology.<sup>6</sup> Structure parameters like  $d_c$  and  $d_a$  can be determined directly from the interface distribution function (IDF), which can be calculated from the scattering signal by a cosine transform. For a one dimensional two-phase structure the SAXS intensity  $I(s)$  of an isotropic sample is related to the IDF  $K''(z)$  by<sup>7</sup>

$$K''(z) = 16\pi^3 \int_0^{\infty} \left[ \lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4 \right] \cos(2\pi sz) ds. \quad (1)$$

Here  $s = (2 \sin \Theta)/\lambda$  is the scattering vector.  $\lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 = P$  is the so-called Porod constant.<sup>8</sup>

To calculate the IDF from real measured data affected by noise, the following procedure has been developed.<sup>9</sup> In a first step  $P$  is determined from the intensity curves using a fitting function of  $I(s) = Ps^{-4} + c_1s^2 + c_2$  for the range of large  $s$  as shown in the first column of Figure 2. Additionally to the Porod behavior ( $Ps^{-4}$ ) a contribution by the amorphous halo ( $c_1s^2$ ) and a constant background caused by thermal density fluctuations of the amorphous phase have to be taken into account and subtracted. For the fit we take the condition [ $K''(z = 0) = 0$ ] as an additional constraint.<sup>10</sup> With the value of  $P$  known, the IDF  $K''(z)$  can be calculated from the measured data according to eq. 1, and  $d_c$ ,  $d_a$  and  $L$  can be read off from the peak positions (compare to Fig.2, column 3).

To obtain more complete structural information, we here used a recently introduced refined method of analysis based on quantitative modeling of the interface distribution function



(IDF) by a series of distance distributions, representing the semicrystalline structure of the sample.

$$K''_{\text{model}}(z) = \frac{O_s \Delta \rho^2}{2} (h_a(z) + h_c(z) - 2h_{ac}(z) + h_{aca}(z) + \dots) \quad (2)$$

Here  $h_{a/c}(z)$  are distributions of the amorphous and crystalline layer thickness,  $d_a$  and  $d_c$ .  $h_{ac}(z)$  is the thickness distribution of the long period  $L = d_a + d_c$ , and so on. To model the IDF  $K''(z)$ , we assume  $h_{a/c}(z)$  to be Gaussian distribution functions.

$$h_{a/c}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{a/c}} \exp -\frac{(z - d_{a/c})^2}{2\sigma_{a/c}^2} \quad (3)$$

Higher order distributions  $h_{ac\dots}(z)$  are convolutions of  $h_a(z)$  and  $h_c(z)$ .  $O_s$  is the specific inner surface,  $\Delta\rho$  denotes the electron density difference between crystalline and amorphous phases. Taking the reverse transform of eq. 1 an analytical model function for the integrand of eq. 1 can be calculated from a given  $K''(z)$ . The second column of Figure 2 shows exemplary data sets of the calculated integrand  $16\pi^3(P - I(s)s^4)G$  together with the fitted model functions. To suppress the influence of noise at high scattering vectors, the data as well as the corresponding fit function were multiplied with a smoothing function  $G(s) = \exp -4\pi^2 s^2 \sigma^3$ .  $\sigma$  was kept constant and chosen as small as possible (PCL: 1.0 nm; POM: 0.8 nm; PEO: 1.4 nm). The corresponding IDFs  $K''(z)$  calculated from the data as well as calculated from the fits are shown in the third column of Figure 2. With the described analysis we obtain in addition to the mean values of  $d_a$  and  $d_c$  the corresponding distributions widths  $\sigma_{a/c}$ . Furthermore, the method also works for cases like the data shown for PCL, for which the distributions  $d_c$  and  $d_a$  overlap, which makes it difficult to directly read off the corresponding values from  $K''(z)$  without decomposition into the individual components.

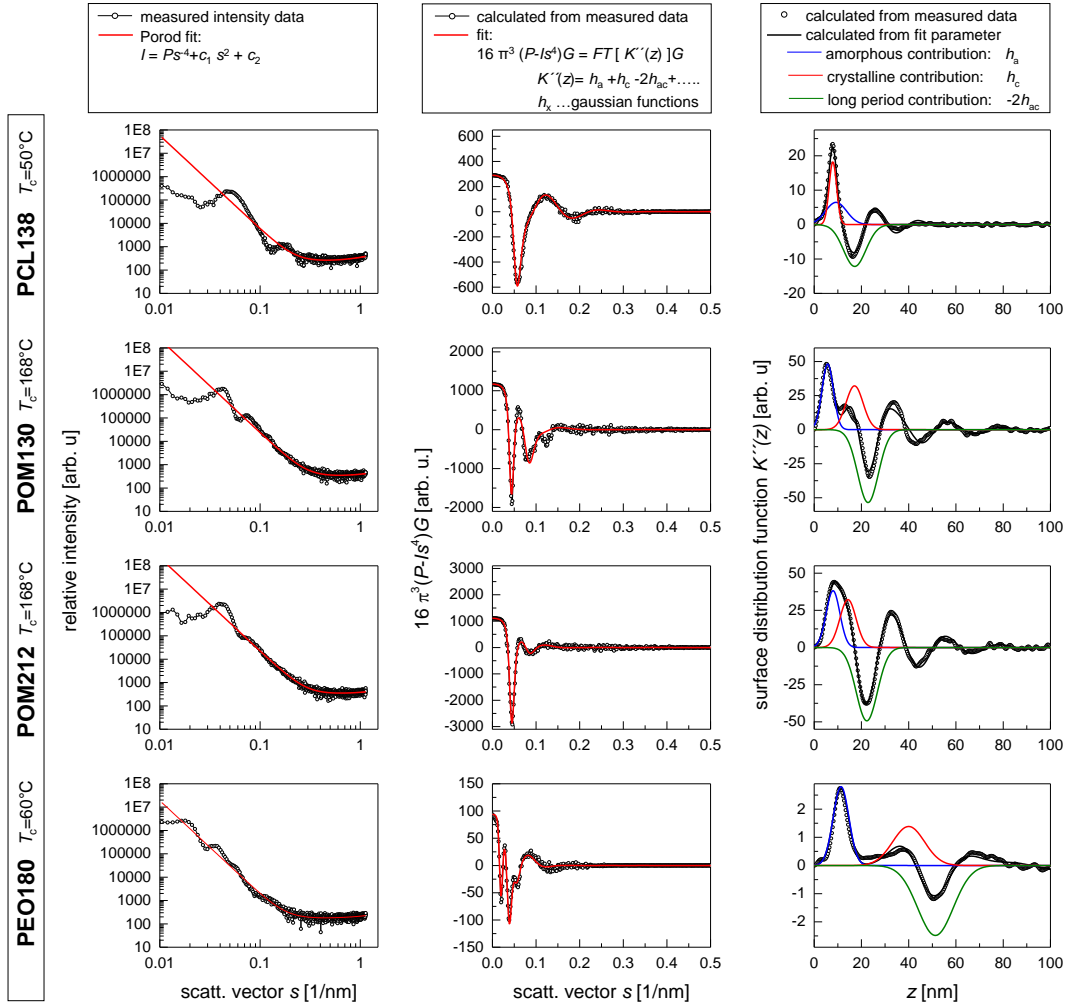


Figure 2: Quantitative analysis of SAXS data exemplarily shown for PCL138, POM130, POM212 and PEO180 after isothermal crystallization with a supercooling of about 5 K. The measurements are taken at the end of the primary crystallization process. The first column shows the measured scattering curve and the corresponding Porod fit, following the Porod behavior ( $P s^{-4}$ ) and including intensity contributions by amorphous halo ( $c_1 s^2$ ) and a constant contribution from thermal density fluctuations within the amorphous phase ( $c_2$ ). The second column shows the function  $16\pi^3(P - I s^4)G$  as calculated from column one. The fit is based on a model surface distribution function  $K''$ , described by a series of gaussian functions  $h_x$ , containing the characteristic structure parameters ( $d_a, \sigma_a, d_c, \sigma_c$ ). The third column shows the resulting  $K''$  as calculated from the data and from the fit of column two. The knowledge of the  $d_a, \sigma_a, d_c, \sigma_c$  allows the decomposition of the IDF into the individual contributions as shown.

## References

- (1) McCrum, N. G. Internal friction in polyoxymethylene. *Journal of Polymer Science* **1961**, *54*, 561–568, DOI: 10.1002/pol.1961.1205416019.
- (2) Schulz, M.; Seidlitz, A.; Kurz, R.; Barenwald, R.; Petzold, A.; Saalwächter, K.; Thurn-Albrecht, T. The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers. *Macromolecules* **2018**, *51*, 8377–8385, DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01102.
- (3) Schäler, K.; Achilles, A.; Bärenwald, R.; Hackel, C.; Saalwächter, K. Dynamics in Crystallites of Poly(epsilon-caprolactone) As Investigated by Solid-State NMR. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7818–7825, DOI: 10.1021/ma401532v.
- (4) Kurz, R.; Achilles, A.; Chen, W.; Schäfer, M.; Seidlitz, A.; Golitsyn, Y.; Kressler, J.; Paul, W.; Hempel, G.; Miyoshi, T.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwächter, K. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3890–3902, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00843.
- (5) Seidlitz, A.; Thurn-Albrecht, T. In *Polymer Morphology*; Guo, Q., Ed.; 2016; pp 151–164, DOI: 10.1002/9781118892756.ch9.
- (6) Strobl, G. *The physics of polymers. Concepts for understanding their structures and behavior*, 3rd ed.; Springer: Berlin, 2007; DOI: 10.1007/978-3-540-68411-4.
- (7) Ruland, W. The Evaluation of the Small-Angle Scattering of Lamellar two-Phase Systems by Means of Interface Distribution Functions. *Colloid and Polymer Science* **1977**, *255*, 417–427, DOI: 10.1007/BF01536457.
- (8) Porod, G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen.1. Teil. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere* **1951**, *124*, 83–114.

- (9) Albrecht, T.; Strobl, G. Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene - Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5827–5833.
- (10) Albrecht, T.; Strobl, G. Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Isotactic Polypropylene - Small-Angle X-Ray-Scattering Analysis of Edge-Bounded 2-Phase Systems. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5267–5273.

# Supporting Information

## Hierarchical Structure of Polybutene-1 in Crystal Blocks Resulting from the Form II to I Solid-to-Solid Transition as Revealed by Small-Angle X-Ray Scattering

Yongna Qiao,<sup>a,b,#</sup> Martha Schulz,<sup>c,#</sup> Hai Wang,<sup>d</sup> Ran Chen,<sup>a</sup> Mareen Schäfer,<sup>c</sup> Thomas Thurn-Albrecht,<sup>c,\*</sup> and Yongfeng Men<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Renmin Street 5625, 130022 Changchun, P. R. China;

<sup>b</sup> School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, P. R. China;

<sup>c</sup> Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle, Germany.

<sup>d</sup> Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, No.2 Linggong Rd, Dalian 116024, P. R.China

\*Corresponding Authors:

Tel: +86-431-85262907; Fax: +86-431-85262954; E-mail: men@ciac.ac.cn (Y.M.);

Tel: +49-345-5525340; Fax: +49-345-5527160; E-mail: thurn-albrecht@physik.uni-halle.de (T.T-A.).

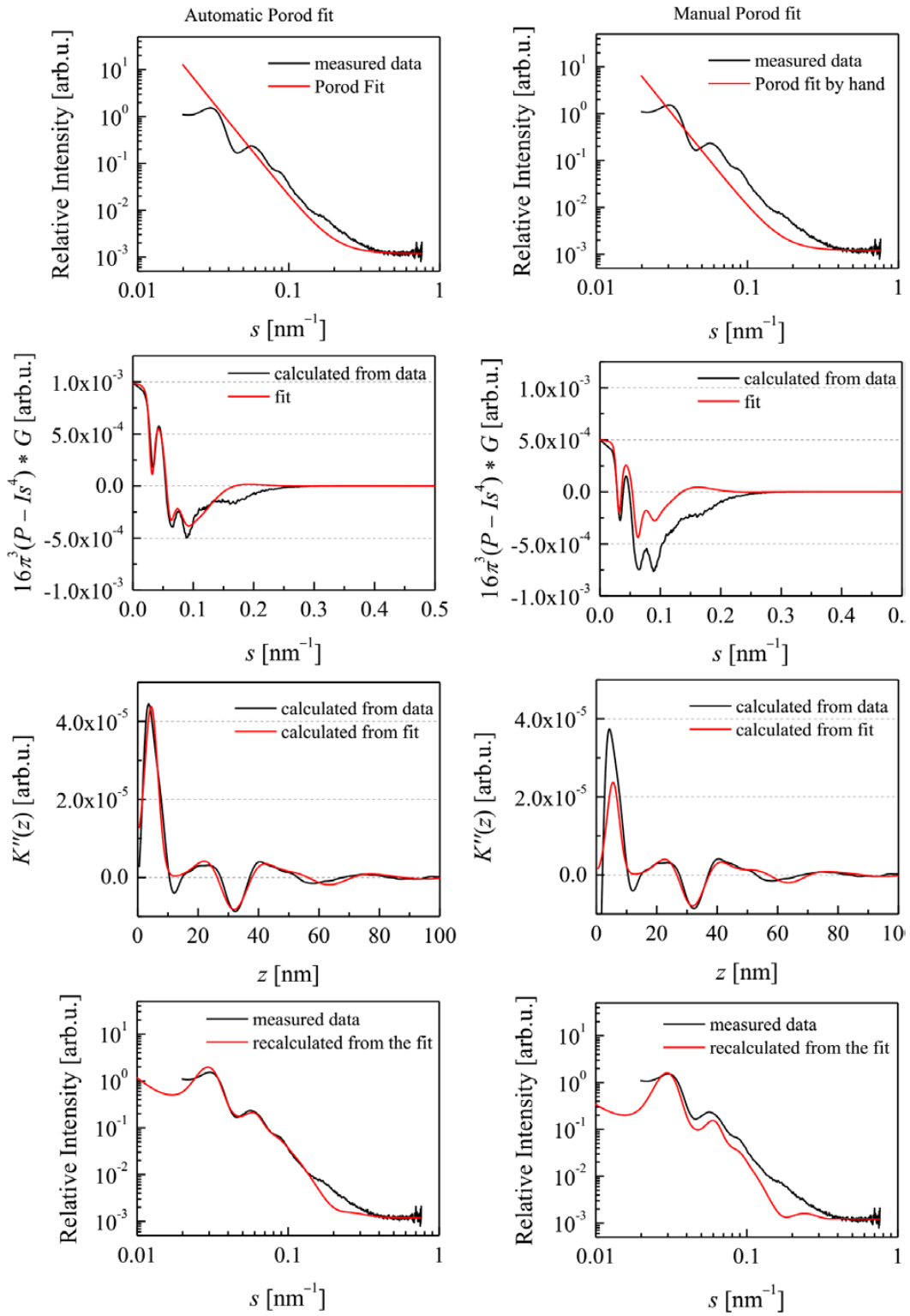
# Y.Q. and M.S. contributed equally to this work.

### **Comparison of Manual Porod Fit and Automatic Porod Fit of Form I Scattering.**

To further prove, that the fitting result of Figure 5 already captures the main features of the semicrystalline morphology, while the additional signal at high  $s$  is not reflected in the model, the results are here compared with the results of a manually chosen Porod fit. Figure S1 shows the comparison of the automatic Porod fit (left column) and the manually chosen Porod fit (right column) of the form I sample isothermally crystallized at 85 °C. The results of the automatic fit in 1st and 4th row of the left column are equal to the form I results of Figure 4 and 5, and are here repeated for a comparison with the manual fit results. The 2nd row shows the function  $16\pi^3[P - I(s)s^4]G$ , on which the fit of the structure parameters is performed and the 3rd row shows the IDF as calculated from the original scattering data and from the fit. The automatic Porod fit follows the conditions of  $[K''(0) = 0]$ , leading to an oscillation of the measured data around the extrapolated Porod law. The area between the data and the Porod fit should be equally distributed above and below the Porod line. In the top left of Figure S1 it can be seen that the automatic fit of form I leads to an overestimation of the Porod constant. Due to the additional scattering signal at high  $s$ , the extrapolated Porod law is shifted to upwards, to guarantee an equal distribution of the area. As a consequence, the intensity maxima and minima of  $I(s)$ , which are determined by the structure parameters, do not oscillate around the extrapolated Porod law, as expected from theory. With a manually chosen fit as shown in the top right of Figure S1, the fitting condition was ignored knowingly. The extrapolated Porod law was placed in the middle of the structure signals, as it would be without the additional scattering contribution. This leads to changes of the function  $16\pi^3[P - I(s)s^4]G$  calculated from intensity (compare Figure S1, 2nd row, left and right column) and to changes in the corresponding fit. Nevertheless, as visible in the IDF plots shown in 3rd row of Figure S1, the maxima and minima of  $K''(z)$  calculated from the data as well as from the fit

remain basically at the same positions for both approaches. Consequently, the resulting structure parameters show insignificant changes.  $K''(z)$  calculated from data did not start at zero, resulting from the ignored fitting condition of  $[K''(0) = 0]$ . Also the recalculated intensity, illustrated in the bottom of Figure S1, shows no significant change of the peak positions but a different shape at high  $s$ . The structural parameters resulting from the two modeling approaches are shown in Table S1.

In conclusion, the differences between the data evaluation based on the automatic Porod fit and the manual Porod fit are insignificant and we therefore used the automatic fit procedure for the analysis for all crystallization temperatures.



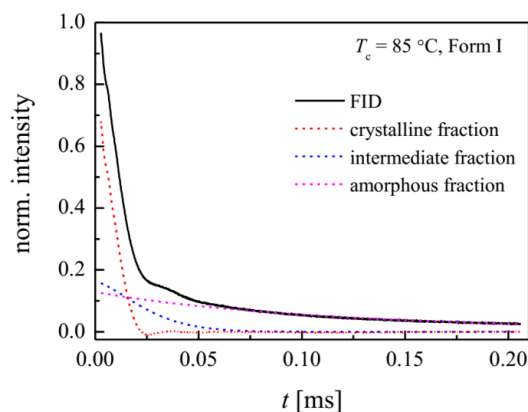


**Figure S1.** Comparison of an automatic Porod fit (left column) and a manual Porod fit (right column) of the scattering intensity of form I ( $T_c = 85$  °C). 1st row: Scattering data and Porod fit; 2nd row: function  $16\pi^3(P - Is^4) * G$  as calculated from  $I(s)$ ; 3rd row: resulting interface distribution function  $K''(z)$  after a discrete cosine transformation; 4th row: comparison between the measured scattering intensity and the recalculated intensity based on the IDF of a two phase model.

**Table S1.** The structural parameters and widths of the corresponding thickness distribution of form I isothermally crystallized at 85 °C estimated based on automatic Porod fit and manual Porod fit.

	$d_a$ [nm]	$\sigma_a$ [nm]	$d_c$ [nm]	$\sigma_c$ [nm]
automatic Porod fit	4.45	0.97	27.4	5.00
manual Porod fit	5.53	0.5	26.5	5.53

## NMR based crystallinity



**Figure S2.** <sup>1</sup>H free-induction decay (FID) for PB-1 in form I which was transformed from the 85 °C crystallized form II (solid line) and fit result of the separate relaxation components (dotted lines).

<sup>1</sup>H time-domain NMR experiments were conducted to measure the signal compositions/fractions in multi-phase PB-1 sample via recording the free-induction decay (FID). The method is described in detail in ref [1]. NMR phase composition in polymer fractions with different molecular mobility can be defined by  $T_2$  value. The FID was decomposed into three fractions: crystalline  $f_c$ , intermediate/interface  $f_i$  and amorphous  $f_a$  via fitting procedures as described previously.[2-4] The fraction of relaxation components represents the relative amount of hydrogen atoms (weight fractions) from molecular groups with different molecular mobility. We obtained  $f_c = 71\%$ ,  $f_i = 16\%$ , and  $f_a = 13\%$  from the fitting procedures. For a comparison of the three phase NMR analysis with the two phase SAXS analysis the interfacial fraction needs at least partially attributed to the SAXS crystalline fraction, resulting in a satisfactory agreement between the crystallinities obtained from NMR and SAXS.

**Literature values  $\Delta H_{ideal}$  of form I and form II**

**Table S2.** Overview of reported literature values of the melting enthalpy of an ideal crystal  $\Delta H_{ideal}$  of form I and form II.

	$\Delta H_{ideal}$	$\Delta H_{ideal}$	source	method
form	unit as given in the publication	[J/g]		
I	1430 cal/mon. unit	107	Armeniades, J. of Macromolecular Science, Part B, 1, 309 (1967)	Clapeyron equation
	(1450 +/- 150)cal/unit	108	Danusso, Makromol Chem 61, 139 (1963)	depression of the melting point by a diluent
	1675 cal/mon. unit	125*	Wilski, J. Polym Sci part C 6, 33 (1964)	calorimetry combined with dilatometry
	1576 cal/mon. unit 1730 cal/mon. unit	118 129	Wilski, J. Polym Sci part C 6, 33 (1964)	depression of the melting point by a diluent
	32,3 cal/g	135	Starkweather, J. Polym Sci. Polym Phys 24, 1509 (1986)	Clapeyron equation
	(141+/- 10) J/g	141	Alfonso, G. C. , H. of Therm. Anal. Cal. 66, 197 (2001)	calorimetry combined with density gradient method
	143 J/g	143	Leute, Colloid Polym Sci 261,299 (1983)	Clapeyron equation
II	800 cal/mon. unit	60	Rubin, Polymer Letters, Vol 2, 747 (1964)	calorimetry; based on rounded value * (1700 cal/mon unit) of Wilski
	58-65 J/g	62	Alfonso, G. C. , H. of Therm. Anal. Cal. 66, 197 (2001)	calorimetry combined with density gradient method

	974 cal/mon. unit	72**	Wilski, J. Polym Sci part C 6, 33 (1964)	calorimetry combined with dilatometry
	(1500 +/- 300)cal/unit	112	Danusso, Makromol Chem 61, 139 (1963)	depression of the melting point by a diluent
	1570 cal/mol	117	Powers, J., J. of res. Natl. Bur. Stand. A. Physics and Chemistry Vol. 6 9A, No.4, (1965)	Correction of value** of Wilski
	123 J/g	123	Leute, Colloid Polym Sci 261,299 (1983)	Clapeyron equation
	34,8 cal/g	145	Starkweather, J. Polym Sci. Polym Phys 24, 1509 (1986)	Clapeyron equation

## REFERENCE

- [1] R. Kurz, M. Schulz, F. Scheliga, Y. Men, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, K. Saalwächter, Interplay between Crystallization and Entanglements in the Amorphous Phase of the Crystal-Fixed Polymer Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Macromolecules* 51(15) (2018) 5831-5841.
- [2] K. Schäler, E. Ostas, K. Schröter, T. Thurn-Albrecht, W.H. Binder, K. Saalwächter, Influence of Chain Topology on Polymer Dynamics and Crystallization. Investigation of Linear and Cyclic Poly( $\epsilon$ -caprolactone)s by H-1 Solid-State NMR Methods, *Macromolecules* 44(8) (2011) 2743-2754.
- [3] K. Schäler, A. Achilles, R. Bärenwald, C. Hackel, K. Saalwächter, Dynamics in Crystallites of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) As Investigated by Solid-State NMR, *Macromolecules* 46(19) (2013) 7818-7825.
- [4] K. Schäler, M. Roos, P. Micke, Y. Golitsyn, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, H. Schneider, G. Hempel, K. Saalwächter, Basic Principles of Static Proton Low-Resolution Spin Diffusion NMR in Nanophase-Separated Materials with Mobility Contrast, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 72 (2015) 50-63.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer, als der im beigefügten Literaturverzeichnis angegebenen, Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Halle (Saale), 15. März 2021

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



# Publikationsliste

## Im Zentrum der Dissertation

- 2021 Manuskript (*under revision*):  
SCHULZ, M.; SCHÄFER, M.; SAALWÄCHTER, K.; THURN-ALBRECHT, T.;  
*Intracrystalline chain dynamics as the relevant factor governing lamellar thickness in semicrystalline polymers*
- 2020 SCHULZ, M.; SEIDLITZ, A.; PETZOLD, A.; THURN-ALBRECHT, T.;  
*The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers*, Polymer 196, 122441 (2020)
- 2020 QIAO, Y.; SCHULZ, M.; WANG, H.; CHEN, R.; SCHÄFER, M.;  
THURN-ALBRECHT, T.; MEN, Y.; *Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering*, Polymer 195, 122425 (2020)
- 2018 SCHULZ, M.; SEIDLITZ, A.; KURZ, R.; BÄRENWALD, R.; PETZOLD, A.;  
SAALWÄCHTER, K.; THURN-ALBRECHT, T.; *The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers*, Macromolecules 51, 8377-8385 (2018)

## Thematisch anschließende Publikationen

- 2020 SCHÄFER, M.; WALLSTEIN, N.; SCHULZ, M.; THURN-ALBRECHT, T.;  
SAALWÄCHTER, K.; *Intracrystalline Dynamics in Oligomer-Diluted Poly(Ethylene Oxide)*, Macromolecular Chemistry and Physics 221, 1900393 (2020)
- 2018 KURZ, R.; SCHULZ, M.; SCHELIGA, F.; MEN, Y.; SEIDLITZ, A.;  
THURN-ALBRECHT, T.; SAALWÄCHTER, K.; *Interplay between Crystallization and Entanglements in the Amorphous Phase of the Crystal-Fixed Polymer Poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Macromolecules 51, 5831-5841 (2018)

**Weitere Publikationen**

- 2018 FLIEGER, A.-K.; SCHULZ, M.; THURN-ALBRECHT, T.; *Interface-Induced Crystallization of Polycaprolactone on Graphite via First-Order Prewetting of the Crystalline Phase*, *Macromolecules* 51, 189-194 (2018)
- 2017 KOSSACK, W.; SCHULZ, M.; THURN-ALBRECHT, T.; REINMUTH, J.; SKOKOW, V.; KREMER, F.; *Temperature-dependent IR-transition moment orientational analysis applied to thin supported films of poly- $\epsilon$ -caprolactone*, *Soft Matter* 13, 9211-9219 (2017)



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Martha Schulz  
Geburtsdatum: 21.08.1991  
Geburtsort: Erlabrunn  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

07/2011 Abitur am Bertolt-Brecht-Gymnasium in Schwarzenberg

## Studium

10/2011 -02/2016 Studium der Medizinischen Physik (Bachelor of Science)  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Bachelorarbeit in der FG Experimentelle Polymerphysik

12/2009 -12/2010 Studium der Medizinischen Physik (Master of Science)  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Masterarbeit in der FG Experimentelle Polymerphysik

seit 03/2016 Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
in der FG Experimentelle Polymerphysik

Es liegen keine Vorstrafen vor und es sind keinerlei Ermittlungsverfahren eingeleitet.

Halle (Saale), 15. März 2021

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Arbeit direkt oder indirekt unterstützt haben und somit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Professor Dr. Thomas Thurn-Albrecht für die Möglichkeit der Promotion in der Fachgruppe Experimentelle Polymerphysik und für die hervorragende Betreuung während meiner Promotionszeit. Ich bedanke mich für die Möglichkeit meine Ergebnisse auf verschiedenen nationalen und internationalen Konferenzen vorzustellen und für die ständige Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft mit allen Anregungen und fachlichen Diskussionen.

Ich danke ebenfalls Professor Dr. Kay Saalwächter, welcher als Mentor stets zur Entwicklung und dem Vorankommen der vorliegenden Arbeit beigetragen hat. Ein besondere Dank gilt Mareen Schäfer, welche parallel zu ihrer Promotionsarbeit sämtliche für das Projekt notwendigen NMR-Messungen übernommen, analysiert und diskutiert hat. Professor Dr. Kay Saalwächter und Mareen Schäfer danke ich für die gelungene, zuverlässige und angenehme Kooperation.

Für die Finanzierung danke ich dem DFG-Sonderforschungsbereich SFB-TRR 102 (Polymere unter Zwangsbedingungen) und der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Ich möchte mich bei der ganzen Fachgruppe und bei dem SFB-Organisationsteam, aktuellen wie auch ehemaligen Mitgliedern, für die Hilfsbereitschaft untereinander, das gegenseitige Interesse und die gegenseitige Unterstützung bedanken. Ich habe die Arbeitsatmosphäre stets als freundlich, freundschaftlich und motivierend empfunden.

Für fachliche Diskussionen oder Korrekturlesen bei Anfertigen der Dissertation möchte ich zudem Dr. Klaus Schröter, Dr. Ann-Kristin Flieger, Dominik Schulz, Dr. Albrecht Petzold, Dr. Oleksandr Dolynchuk und Robert Kahl danken.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner gesamten Familie, insbesondere bei meinem Ehemann, Geschwistern und Eltern, bedanken, die mich auch neben der Promotion in jeglicher Hinsicht unterstützte.