

Kettendynamik in der Polymerschmelze und Kristallisation in teilkristallinem Polyethylenoxid

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt dem
Institut für Physik an der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Albrecht Petzold

geboren am 09. September 1981 in Halle (Saale)



Halle (Saale), 22. Februar 2011

Gutachter:

1. Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht (MLU)
2. Prof. Dr. Jörg Kreßler (MLU)
3. Prof. Dr. Jens-Uwe Sommer (TU Dresden)

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 22. März 2011
Öffentliche Verteidigung: 11. Juli 2011

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Polymerkettendynamik und Kristallisation	5
2.1. Kettenkonformationen in der Schmelze	5
2.2. Dynamik der Polymerschmelze auf langen Zeiten	6
2.3. Polymerkristallisation	8
2.3.1. Teilkristalline Struktur	8
2.3.2. Kristallisationskinetik	12
2.4. Kristallisationstheorien	13
2.4.1. Gleichgewichtsthermodynamik	14
2.4.2. Nukleationstheorien	16
2.4.3. Multi-stage-Modell nach Strobl	20
3. Experimentaltechniken	23
3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an 1D-Stapelsystemen	23
3.2. Grenzflächenverteilungsfunktion	26
3.3. Kratky-Kamera	29
3.3.1. Entschmierung	31
3.3.2. Bestimmung der Absolutintensität	42
3.4. Rheologie	46
4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation	49
4.1. Entschlaufungszeit und Viskosität	49
4.2. Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe	55
4.3. Entschlaufung und Kristallisation	59
5. Teilkristalline Struktur	63
5.1. Morphologie und Kristallinität	63
5.2. Isotherme Kristallisation	65
5.2.1. Kristallisation bei niedrigster Kristallisationstemperatur	66
5.2.2. Kristallisation bei höchster Kristallisationstemperatur	69
5.2.3. Teilkristalline Struktur in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur	71
5.3. Temperaturabhängigkeit der Struktur nach Abschluss der isothermen Kristallisation	74
5.3.1. Temperexperiment	74
5.3.2. Schmelzverhalten	76
5.3.3. Temperaturabhängigkeit der Dicke der amorphen Bereiche	80
5.4. Diskussion	82

Inhaltsverzeichnis

6. Zusammenfassung	85
A. Entschmierprogramm	89
A.1. Bedienung	89
A.2. Datenformate	91
Literatur	95

1. Einleitung

Polymere sind Makromoleküle aus vielen kovalent aneinander gebundenen Monomeren. Für den hier betrachteten Fall ausreichend langer und flexibler Polymere sind die Moleküle in der Polymerschmelze geknäuelte und ineinander verschlauft. Bei genügend regelmäßigem Aufbau können Polymere kristallisieren. Die Kristallisation gelingt im Allgemeinen jedoch nur unvollständig. Es bildet sich eine teilkristalline Struktur, bestehend aus kristallinen Lamellen und amorphen Zwischenbereichen. Die mikroskopischen Details beim Übergang von der verknäuelten Schmelze in den teilkristallinen Zustand sind noch ungeklärt.

Ausgangspunkt für diese Arbeit ist die Frage nach der Molekulargewichtsabhängigkeit der teilkristallinen Struktur. Robelin-Souffaché und Rault haben an abgeschrecktem Polyethylen gezeigt, dass sich die Parameter der teilkristallinen Struktur mit dem Molekulargewicht ändern [1]. Bei gleicher thermischer Behandlung steigen die amorphe Dicke und die Langperiode im untersuchten Parameterbereich mit der Wurzel aus dem Molekulargewicht an. Die Lamellendicke war unabhängig vom Molekulargewicht. Mandelkern, Alamo und Kennedy konnten dieses Ergebnis verifizieren [2]. Zum gleichen qualitativen Ergebnis kommen auch Fougny u. a. Sie untersuchten die Kristallisation von Polyaryletheretherketon (PEEK) durch Aufheizen aus dem amorphen Glaszustand [3]. Auch bei PEEK steigen die amorphe Dicke und die Langperiode mit steigendem Molekulargewicht an. Die Lamellendicke ist bei PEEK, wie bei Polyethylen, unabhängig vom Molekulargewicht. Sie ist nur von der Unterkühlung abhängig.

Flory und Yoon zeigten, dass die Konformation der Ketten in der Schmelze die Konformation der Ketten in der teilkristallinen Struktur beeinflussen muss [4]. Zu dem Ergebnis kamen sie durch einen Vergleich der Zeitskalen der Einzelkettendynamik nach dem Rouse-Modell und der Kinetik der Kristallisation. Das Rouse-Modell betrachtet nur die Relaxation der einzelnen Kette und berücksichtigt nicht den Einfluss von Verschlaufungen. Robelin-Souffaché und Rault [1] erweiterten diesen Vergleich der Zeitskalen auf die Polymerschmelze durch die Verwendung des Reptationsmodells von de Gennes [5]. Im Reptationsmodell erfolgt die vollständige Relaxation der Kette in der Schmelze innerhalb der Entschlaufungszeit τ_D . Innerhalb von τ_D diffundiert der Schwerpunkt der Kette um den End-zu-End-Abstand R_0 . Ist die Entschlaufungszeit τ_D größer als die Zeit zum Wachstum einer Lamelle über den End-zu-End-Abstand R_0 dann wirkt die Dynamik der Schmelze als limitierender Faktor für die Kristallisation. Damit ergibt sich als Zeitskala der Kristallisation die Kristallisationszeit τ_C , in der die Lamelle um den End-zu-End-Abstand R_0 gewachsen ist. Robelin-Souffaché und Rault führten zwei Kristallisationsregime ein, wie in Unterabschnitt 2.3.2 erläutert wird. Sie unterschieden zwischen langsamer und schneller Kristallisation. Bei langsamer Kristallisation ist die Entschlaufungszeit τ_D kleiner als die Kristallisationszeit τ_C . Die Kette kann während der Kristallisation vollständig relaxieren. Bei der schnellen Kristallisation ist die Entschlaufungszeit τ_D größer als die Kristallisationszeit τ_C . In diesem Regime kann die Kette nur noch in Teilen relaxieren.

1. Einleitung

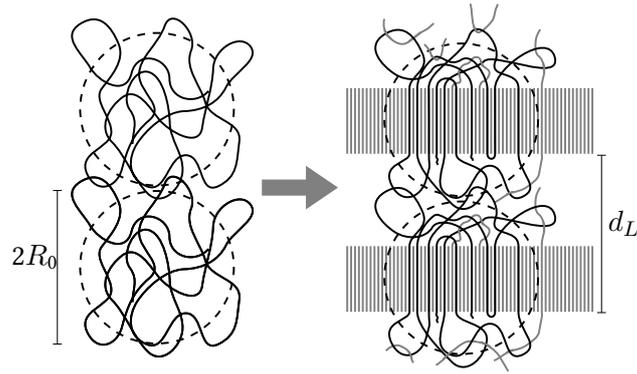


Abbildung 1.1.: Größe der Ketten in der Schmelze (links) und teilkristalline Struktur nach schneller Kristallisation (rechts). Der End-zu-End-Abstand R_0 bleibt unverändert und limitiert die Größe der Langperiode. Verschlaufungen in der Schmelze werden durch die Kristallisation fixiert und behindern das Wachstum weiterer Lamellen in einem Abstand kleiner als R_0 .

Sowohl die Überlegungen von Flory und Yoon als auch von Robelin-Souffaché und Rault bleiben bei diesem Dynamikvergleich theoretisch. Die oben genannten Experimente von Robelin-Souffaché und Rault und Mandelkern, Alamo und Kennedy wurden entweder bei schneller Kristallisation durchgeführt oder das Kristallisationsregime wurde nicht bestimmt.

Ziel dieser Arbeit ist die experimentelle Überprüfung, ob die Zeitskalen der Kettendynamik in der Schmelze und des Lamellenwachstums für die Kristallisation relevant sind. Lässt der Vergleich der beiden Zeitskalen eine Unterscheidung in langsame und schnelle Kristallisation zu? Um diese Frage zu beantworten werden die Entschlaufungszeit und die Kristallisationszeit experimentell bestimmt. Aus dem Vergleich der beiden Zeiten werden die Temperaturbereiche für die langsame und schnelle Kristallisation ermittelt. Anschließend werden eventuell vorhandene Einflüsse der langsamen und schnellen Kristallisation auf die teilkristalline Struktur untersucht.

Wie könnten die Änderungen in der teilkristallinen Struktur aussehen? Im Grenzfall schneller Kristallisation ist die Entschlaufungszeit τ_D größer als die Kristallisationszeit τ_C . Dieser Fall wird bei großer Unterkühlung oder hohem Molekulargewicht erwartet. Die erwartete Struktur ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt. Das schnelle Wachstum der Lamelle durch das Kettenknäuel verhindert eine globale Konformationsänderung der Kette. Der End-zu-End-Abstand R_0 der Kette sollte durch die Kristallisation unverändert bleiben. Nur einzelne Teile der Kette können in eine für den Einbau in die Lamelle nötige gestreckte Konformation gelangen. Die Lamellendicke ist somit beschränkt auf die Länge der streckbaren Kettenteile. Da hier nur Subketten ihre Konformation ändern, ist eine Abhängigkeit der Lamellendicke vom Molekulargewicht nicht zu erwarten.

Die Verschlaufungen, die in der Schmelze vorhanden sind, können während der schnellen Kristallisation nicht aufgelöst werden. Sie werden in einer Deckschicht um die Lamelle fixiert. Innerhalb dieser Schicht wird das Wachstum weiterer Lamellen durch die Verschlaufungen behindert oder unmöglich gemacht. Die Größe dieser Schicht sollte mit dem End-zu-End-Abstand R_0 verbunden sein und damit vom Molekulargewicht abhängen. Die

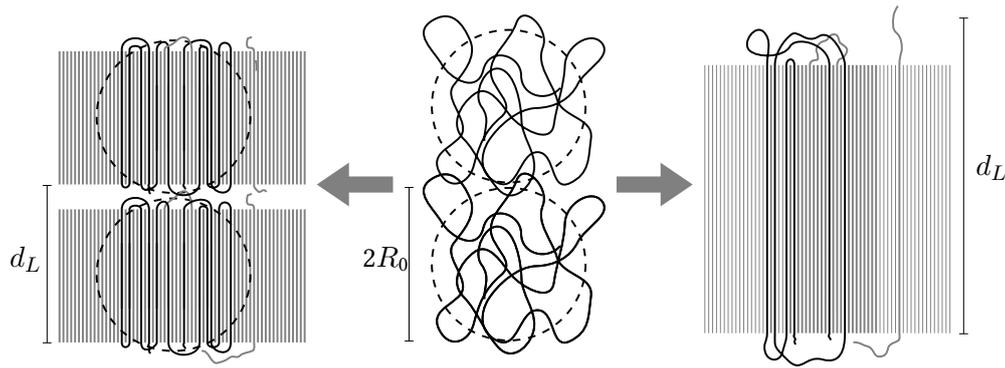


Abbildung 1.2.: Größe der Ketten in der Schmelze (Mitte) und mögliche teilkristalline Strukturen nach langsamer Kristallisation. Die Maximierung der Kristallinität kann durch Vergrößerung der Lamellendicke und Verkleinerung der amorphen Dicken bei konstanter Langperiode erfolgen (links). Durch Verringerung der Anzahl der amorphen Bereiche ist ebenfalls eine Erhöhung der Kristallinität möglich (rechts).

Molekulargewichtsabhängigkeiten von amorpher Dicke und Lamellendicke wurden in abgeschreckten Proben bereits beobachtet [1].

Im Gegensatz zur schnellen Kristallisation kann die Kette während der langsamen Kristallisation relaxieren. Die Entschlaufungszeit τ_D ist kleiner als die Kristallisationszeit τ_C . Es sind globale Konformationsänderungen der Kette während der Kristallisation möglich. Die Größe der Kette in der Schmelze sollte in diesem Fall nur wenig oder keinen Einfluss auf die teilkristalline Struktur haben. Die Langperiode und die Lamellendicke sollten nicht mehr vom End-zu-End-Abstand R_0 abhängen. Im bekannten Grenzfall sehr langsamer Kristallisation und nicht zu großer Kettenlänge besteht die Lamelle aus n -fach gefalteten Ketten. Das bedeutet, die Lamellendicke ist nun von der Konturlänge und damit vom Molekulargewicht abhängig.

Während der langsamen Kristallisation können im Prinzip alle Verschlaufungen aufgelöst werden. Die Struktur der amorphen Bereiche kann dabei auf zwei Arten beeinflusst werden. Beide Möglichkeiten sind in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt. Eine Möglichkeit ergibt sich, wenn die Größe der Kette in der Schmelze auch bei langsamer Kristallisation einen begrenzenden Einfluss auf die Langperiode ausübt. Diese Möglichkeit ist in Abbildung 1.2 links dargestellt. Eine Vergrößerung der Lamellendicke zur Erhöhung der Kristallinität ist hierbei nur durch eine entsprechende Verkleinerung der Dicke der amorphen Bereiche möglich. Die Anzahl der amorphen Bereiche ist vergleichbar mit der nach schneller Kristallisation. Ist die teilkristalline Struktur dagegen vollkommen unabhängig von der Größe der Kette in der Schmelze, dann sind die Lamellendicke und die Dicke der amorphen Bereiche voneinander entkoppelt. Dieses Szenario ist in Abbildung 1.2 rechts dargestellt. Die Langperiode ist unabhängig von der Struktur der Kette in der Schmelze. Dadurch kann sich die amorphe Dicke unabhängig von der Lamellendicke ausbilden. Die Kristallinität kann durch eine geringere Anzahl amorphen Bereiche erhöht werden.

1. Einleitung

Der Einfluss der Schmelzdynamik auf die Größe der teilkristallinen Struktur kann durch einen Größenvergleich zwischen der Kette in der Schmelze und in der Lamelle der teilkristallinen Struktur untersucht werden. Die Größe der Kette in der Schmelze ist durch eine Kugel mit dem Radius des End-zu-End-Abstandes R_0 beschrieben und kann aus dem Molekulargewicht berechnet werden. Die Größe dieser Kugel wird mit der Langperiode d_L der teilkristallinen Struktur verglichen. Nur bei langsamer Kristallisation können Strukturen entstehen, die größer sind als die Ausgangsstruktur der Kette in der Schmelze.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden grundlegende Aspekte der Dynamik der Polymerschmelze und der Kristallisation wiederholend dargestellt. Anschließend erfolgt die Beschreibung der Experimente und die Konzepte der Auswertung werden vorgestellt. Es folgen die Messungen zur Bestimmung der Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik an Polyethylenoxid (PEO). Aufgrund der chemisch einfachen Struktur wurde PEO als Modellsubstanz für ein teilkristallines Polymer gewählt. Die teilkristalline Struktur wird mit Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Durch Röntgenkleinwinkelstreuung ist es möglich, die Struktur im teilkristallinen Zustand *in situ* bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten. Die Auswertung erfolgt mit der von Ruland eingeführten Grenzflächenverteilungsfunktion. Mit Hilfe der Grenzflächenverteilungsfunktion ist die Bestimmung der Lamellendicke, der Dicke der amorphen Bereich und der Langperiode möglich. Zum Abschluss wird die entstandene teilkristalline Struktur mit der Größe der Kette in der Schmelze verglichen.

2. Polymerkettendynamik und Kristallisation

In diesem Kapitel wird aus der Konformation der Polymerkette in der Schmelze das Kugelvolumen bestimmt, das die Kette einnimmt. Es wird die Dynamik der Polymerschmelze bei langen Zeiten mit Hilfe des Reptationsmodells erläutert. In einem weiteren Teil wird die teilkristalline Struktur vorgestellt, sowie die Kinetik deren Entstehung. Zum Abschluss dieses Kapitels werden einige Kristallisationstheorien vorgestellt.

2.1. Kettenkonformationen in der Schmelze

Polymere sind Makromoleküle, die aus vielen gleichartigen Monomeren bestehen. In dieser Arbeit werden lineare Polymere betrachtet. Bei linearen Polymeren sind die Monomere hintereinander ohne Verzweigungen angeordnet, analog einer Kette. Bei vielen Polymeren ist eine Rotation um die Bindungen zwischen den Monomeren möglich. Durch diese Eigenschaft kann die Kette eine Vielzahl von Konformationen einnehmen. Für viele physikalische Eigenschaften spielt der genaue chemische Aufbau des Polymers keine Rolle. Als Abstraktion vom genauen Aufbau der Kette werden mehrere Monomere zu Kettensegmenten zusammengefasst. Kettensegmente, die länger sind als die Persistenzlänge l_{ps} , sind untereinander nicht korreliert. Die Kette aus frei drehbaren, gleichlangen Segmenten mit vernachlässigbarem Eigenvolumen der Monomere wird ideale Kette genannt. Die Ketten in einer dreidimensionalen Schmelze können als ideale Ketten beschrieben werden [7]. Die unmittelbare Nachbarschaft von Monomeren verschiedener Ketten führt zu einer Abschirmung der Wechselwirkungen durch das endliche Monomervolumen. Nachgewiesen wurde die vollständige Abschirmung für Ketten in der Schmelze und im θ -Lösungsmittel durch Neutronenstreuung [8].

Die Konformation der einzelnen Kette wird durch den Abstand der Kettenenden \vec{R} charakterisiert. Für ein Ensemble von idealen Ketten ist die Verteilung des End-zu-End-Abstandes $p(\vec{R})$ durch

$$p(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle R^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle} \right) \quad (2.1)$$

gegeben [9]. Für eine ideale Kette mit N Segmenten und einer Segmentlänge l ist der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2. \quad (2.2)$$

Die Kette hat keine feste Gestalt, die es ermöglicht der Kette eine Größe zuzuordnen. Um die Größe des von der Kette eingenommenen Volumens einschätzen zu können wird die Verteilung der Monomerdichte betrachtet. Für die Monomerdichteverteilung kann

2. Polymerkettendynamik und Kristallisation

kein geschlossener Ausdruck angegeben werden. Näherungsweise kann die Monomerdichteverteilung aber mit einer Gaussfunktion beschrieben werden [10]:

$$\varrho(\vec{r}) = \left(\frac{3}{2\pi R_G^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3r^2}{2R_G^2} \right). \quad (2.3)$$

Die Monomerdichteverteilung gibt die mittlere Monomerdichte am Ort \vec{r} an. Der Gyrationradius R_G einer Polymerkette ist mit ihrem mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand durch

$$R_G^2 = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle \quad (2.4)$$

verbunden. Die Wahrscheinlichkeit ein beliebiges Monomer in einer Kugel mit dem Radius r um den Schwerpunkt der Kette zu finden ist

$$P(r) = \int_0^r 4\pi s^2 \varrho(s) ds. \quad (2.5)$$

In einer Kugel mit dem Radius $R_0 = \sqrt{\langle R^2 \rangle}$ befinden sich im Mittel 99,96 % der Monomere einer Kette. Deshalb wird der Polymerkette das Volumen einer Kugel mit dem Radius R_0 zugeordnet.

In der Schmelze wird das einer Kette zugeordnete Kugelvolumen nicht von einer einzelnen Kette ausgefüllt. Alle N Monomere einer Kette belegen zusammen nur einen Teil des Kugelvolumens. Die mittlere Monomerdichte von Monomeren einer einzelnen Kette im Kugelvolumen beträgt

$$\bar{\varrho}_{M,Kette} = \frac{N}{\frac{4\pi}{3} R_0^3} \propto \frac{1}{\sqrt{N} l^3}. \quad (2.6)$$

Die Zahl aller Monomere in der Schmelze in der Kugel mit dem Radius R_0 ist proportional zu R_0^3 . Damit ist die Monomerdichte konstant und viel größer als die Monomerdichte einer einzelnen Kette. Im Volumen der Kugel mit dem Radius R_0 befinden sich demnach viele Ketten, die sich durchdringen. Die Anzahl der Ketten im Kugelvolumen ist proportional zu \sqrt{N} .

2.2. Dynamik der Polymerschmelze auf langen Zeiten

Mit steigender Kettenlänge befinden sich immer mehr Ketten in dem Kugelvolumen einer Einzelkette. Diese Ketten durchdringen sich und ab einer kritischen Kettenlänge N_c kommt es zu Verschlaufungen. Diese Verschlaufungen behindern die Bewegung der einzelnen Kette. Die Behinderung der Kettenbewegung durch die Umgebung erfolgt hauptsächlich für Bewegungen senkrecht zur Kettenkontur. Die Kette bewegt sich entlang ihrer Kontur wie in einer Röhre, die durch die umliegenden Ketten gebildet wird. Eine theoretische Beschreibung dieser Bewegung ermöglicht das von de Gennes eingeführte und von Doi und Edwards erweiterte Reptationsmodell [5, 11]. In Abbildung 2.1 ist die Bewegung einer ausgewählten Kette entlang der Röhre dargestellt, die durch die Nachbarketten gebildet werden. Die Nachbarketten werden wie feste Hindernisse behandelt und die

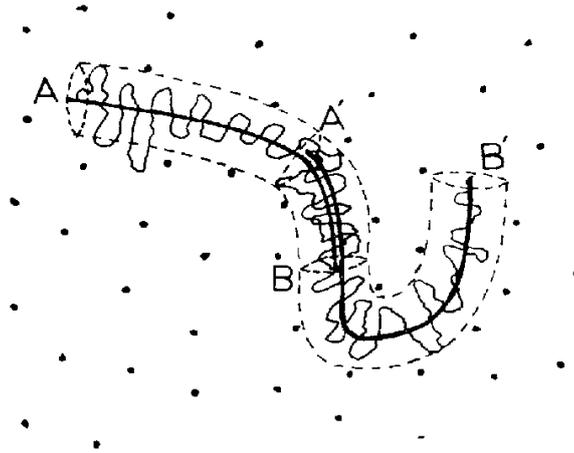


Abbildung 2.1.: Durch die Bewegung der Kette (Reptation) von AB nach $A'B'$ verschwindet ein Teil der ursprünglichen Röhre (AA') und ein neues Röhrenstück wird gebildet (BB'). Die Nachbarketten, die die Röhre bilden, sind als Punkte dargestellt (Quelle: [11]).

Kette kann sich nur in der Röhre hin und her bewegen. Diese Bewegung wird Reptation genannt. Die Reptation der Polymerkette führt zu einer Auflösung von Verschlaufungen. Durch die Bewegung der Kette entlang ihrer Kontur wird der von der Kette verlassene Teil der Röhre von Nachbarketten okkupiert und verschwindet. Gleichzeitig bewegt sich die Kette in ein neues Röhrenstück hinein.

Der zur Kettenbewegung entlang der Röhre gehörende Diffusionskoeffizient D_R lässt sich aus der Einstein-Gleichung zu

$$D_R = \frac{k_B T}{\zeta_C} \quad (2.7)$$

ableiten. Dabei ist ζ_C der Reibungskoeffizient der Kette. Da in der Röhre keine Verschlaufungen existieren, ist ζ_C die Summe der Reibungskoeffizienten der Monomere ζ_M :

$$\zeta_C = N \zeta_M. \quad (2.8)$$

Der Diffusionskoeffizient für die Bewegung der Kette entlang der Röhre ergibt sich damit zu

$$D_R = \frac{k_B T}{N \zeta_M}. \quad (2.9)$$

Für eine Erneuerung der ganzen Röhre muss sich die Kette einmal entlang ihrer Kontur der Länge $L = N \cdot l$ bewegen. Die für diese Bewegung nötige Zeit ist die Entschlaufungszeit τ_D :

$$\tau_D = \frac{L^2}{D_R} = \frac{N^3 l^2 \zeta_M}{k_B T} \propto N^\nu \propto M^\nu. \quad (2.10)$$

Bei mittleren Molekulargewichten wurde experimentell ein Exponent von $\nu = 3, 2 \dots 3, 6$ ermittelt. Für sehr hohe Molekulargewichte ist $\nu = 3$ [12]. Innerhalb der Zeit τ_D bewegt

2. Polymerkettendynamik und Kristallisation

sich die Kette entlang ihrer kompletten Kontur. Durch die geknäuelte Konformation der Kette bewegt sich der Schwerpunkt der Kette in dieser Zeit um den End-zu-End-Abstand R_0 . Da die Entschlaufungszeit, als längste Relaxationszeit, die Viskosität η maßgeblich bestimmt, gilt auch:

$$\eta \propto M^\nu. \quad (2.11)$$

2.3. Polymerkristallisation

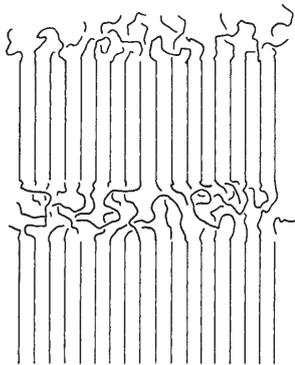
Die Erzeugung einer periodischen Struktur aus den verknäuelten Ketten in der Schmelze lässt sich gedanklich in mehrere Teilschritte untergliedern. Die Ketten müssen die gleiche gestreckte, im Allgemeinen helixartige Konformation einnehmen. Die Achsen der Helices müssen parallel ausgerichtet und die Ketten auf einem regelmäßigen Gitter angeordnet werden. Um mit diesen Schritten zu einem Polymerkristall aus gestreckten Ketten zu kommen, dürfen die Ketten keine Teile haben, die nicht in den Kristall eingebaut werden können. Dazu gehören unter anderem Verzweigungen und irregulärer chemischer Aufbau.

Der Ausgangspunkt für die Kristallisation ist die Polymerschmelze. In der Schmelze sind die Ketten, bei hinreichend hohem Molekulargewicht, ineinander verschlauft und verknäuelte. Die Verschlaufungen müssten während der Kristallisation aufgelöst werden, um einen Einkristall zu erzeugen. Zur Auflösung wird die Entschlaufungszeit τ_D benötigt, die stark mit dem Molekulargewicht ansteigt. Große Molekulargewichte könnten nicht oder nur sehr langsam kristallisieren. Die Helixkonformation, die die Ketten zur Kristallisation einnehmen müssen, ist nur eine von vielen möglichen Kettenkonformationen. Es muss eine große entropische Barriere überwunden werden, um diese Helixkonformation zu erreichen. Die Entschlaufung und die Kettenstreckung erschweren die Bildung einer zu 100 % kristallinen Struktur. Es bildet sich daher eine Struktur, die nur zum Teil kristallin ist. Die teilkristalline Struktur wird im folgenden Kapitel vorgestellt und die Kinetik der Strukturbildung erläutert.

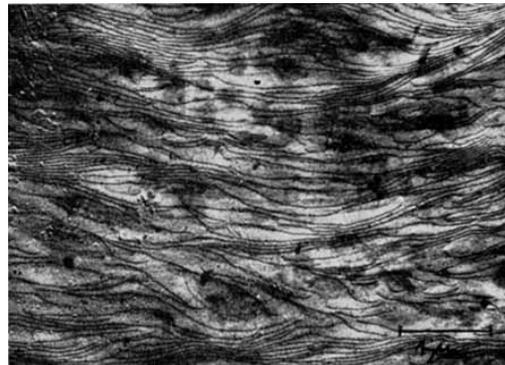
2.3.1. Teilkristalline Struktur

Die Ketten können sich während der Kristallisation nur unvollständig strecken und entschlaufen. Aus den gestreckten Kettenteilen entstehen kristalline Lamellen. Die noch verschlaupten Kettenteile können nicht in den Kristall eingebaut werden und verbleiben in flüssiger Form zwischen den Lamellen. Die Anordnung der Moleküle innerhalb der teilkristallinen Struktur ist in Abbildung 2.2a als Skizze dargestellt. Durch die unvollständige Streckung der Ketten während der Kristallisation werden verschiedene Teile der Kette in eine Lamelle eingebaut. Die kristallinen Kettenteile sind durch Rückfaltungen miteinander verbunden. Senkrecht zur Kettenachse sind die Lamellen groß, verglichen mit der Größe der Kette in der Schmelze. Die Dicke der Lamellen ist auf einige 10 nm begrenzt. Der experimentelle Nachweis der teilkristallinen Struktur erfolgte mit Elektronenmikroskopie. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Polyethylenoberfläche ist in Abbildung 2.2b dargestellt. Die Oberfläche besteht aus übereinander liegenden Lamellen, die terrassenförmig angeordnet sind.

Die Lamellendicke ist von der Wahl der Kristallisationstemperatur abhängig. Experimente zeigen eine lineare Abhängigkeit der inversen Lamellendicke von der Unterkühlung.

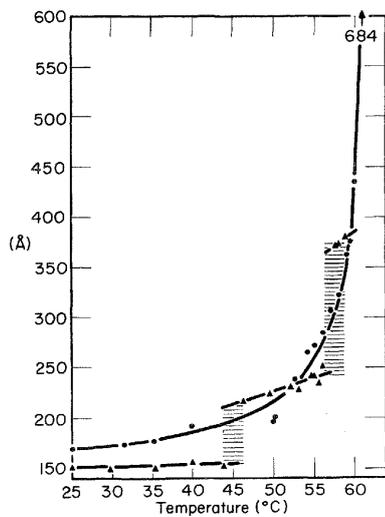


(a) Anordnung der Moleküle in einer lamellaren teilkristallinen Struktur (Quelle: [4]).

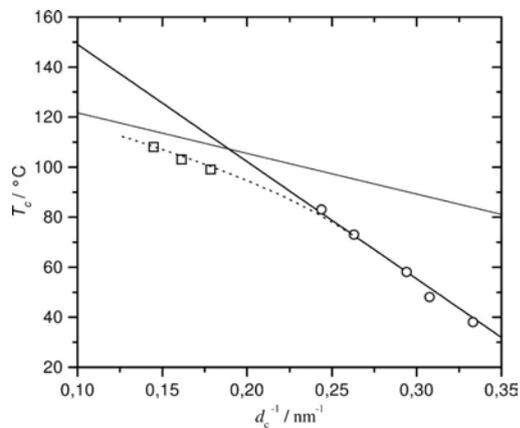


(b) Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Polyethylenoberfläche mit vielen Terrassen bestehend aus Lamellen (Quelle: [13]).

Abbildung 2.2.: Teilkristalline Struktur aus Lamellen und amorphen Zwischenbereichen.



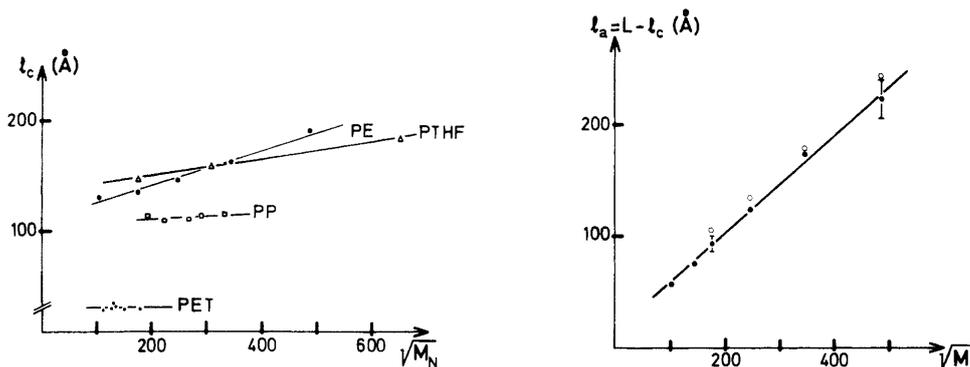
(a) Lamellendicke von Polyethylenoxid in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur für Molekulargewichte von 25 kg/mol (Kreise) und 10 kg/mol (Dreiecke) (Quelle: [14] mit Daten aus [15]).



(b) Temperaturabhängigkeit der inversen Lamellendicke von syndiotaktischem Polypropylen (Quelle: [16]).

Abbildung 2.3.: Lamellendicke bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen

2. Polymerkettendynamik und Kristallisation



- (a) Lamellendicke für Polyethylen (PE), Polytetrahydrofuran (PTHF), Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht nach Kristallisation durch Abschrecken aus der Schmelze (Quelle: [1]).
- (b) Dicke der amorphen Bereiche zwischen den Lamellen von Polyethylen. Die Proben wurden aus der Schmelze abgeschreckt (Quelle: [1]).

Abbildung 2.4.: Abhängigkeit der teilkristallinen Struktur vom Molekulargewicht.

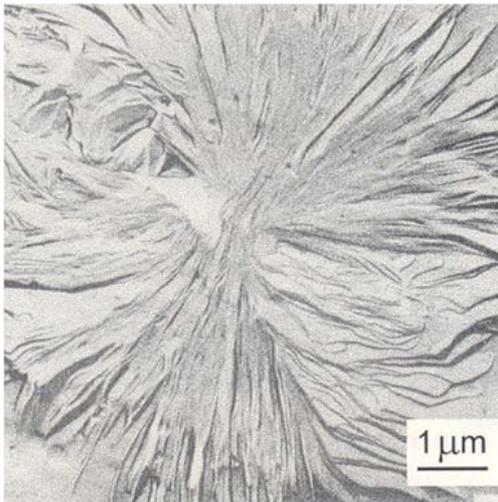
In Abbildung 2.3a ist die Abhängigkeit der Lamellendicke von der Kristallisationstemperatur für zwei Molekulargewichte von Polyethylenoxid dargestellt. Die Lamellendicke steigt mit steigender Kristallisationstemperatur an. Dieser Anstieg ist für das größere der beiden Molekulargewichte kontinuierlich. Für das kleinere Molekulargewicht steigt die Lamellendicke stufenweise mit steigender Kristallisationstemperatur an. Ursache für diese Stufen ist, dass Kettenenden nicht in den Kristall eingebaut werden können. Die Lamellendicke ist für kleine Molekulargewichte ein ganzzahliger Teiler der Konturlänge.

Neuere Experimente von Strobl [16] an syndiotaktischem Polypropylen sind in Abbildung 2.3b dargestellt. Dargestellt ist die Kristallisationstemperatur gegen die inverse Lamellendicke. Die Experimente von Strobl zeigen eine Proportionalität zwischen der inversen Lamellendicke und der Unterkühlung unter eine charakteristische Temperatur T_C^∞ :

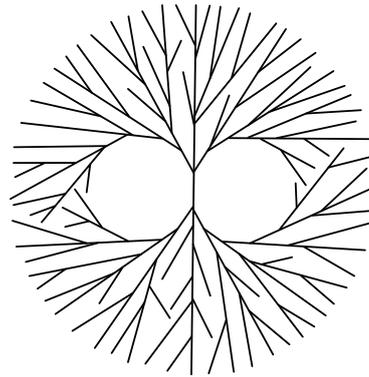
$$d_c^{-1} \propto T_C^\infty - T. \quad (2.12)$$

Die Ketten sind demzufolge in der teilkristallinen Phase nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Nach den kinetischen Kristallisationstheorien entstehen Lamellen mit einer Dicke, die bei der jeweiligen Kristallisationstemperatur am schnellsten wachsen. Bei dem thermodynamischen Modell von Strobl ergibt sich die Lamellendicke durch den Phasenübergang zwischen der mesomorphen Phase und dem Kristall. Eine genauere Darstellung verschiedener Kristallisationstheorien findet sich in Abschnitt 2.4.

Als weiterer Parameter neben der Kristallisationstemperatur hat das Molekulargewicht Einfluss auf die teilkristalline Struktur. Robelin-Souffaché und Rault untersuchten die Abhängigkeit der teilkristallinen Struktur vom Molekulargewicht [1]. Sie untersuchten die teilkristalline Struktur von Polyethylen unterschiedlichen Molekulargewichtes. Die Proben kristallisierten während des Abschreckens im Wasser mit einer Temperatur von 20 °C. Der Einfluss des Molekulargewichtes auf die Lamellendicke ist in Abbildung 2.4a dargestellt. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Lamellendicke ist abhängig vom Polymer. Für Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen (PP) wurde keine Änderung



(a) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Sphäroliths mit parallel angeordneten Lamellen im Zentrum und deren Auffächerung durch Verzweigung (Quelle: [17]).



(b) Entstehung eines Sphärolithen durch Verzweigungen der Lamellen während des Wachstums (Quelle: [9]).

Abbildung 2.5.: Durch Verweigungen bilden sich Sphärolith als Überstruktur der teilkristallinen Lamellen.

der Lamellendicke mit steigendem Molekulargewicht gefunden. Bei Polyethylen (PE) zeigt sich eine geringe Molekulargewichtsabhängigkeit. Robelin-Souffaché und Rault untersuchten auch die Molekulargewichtsabhängigkeit der Dicke der amorphen Bereiche. Die Dicke der amorphen Bereiche ist in Abbildung 2.4b in Abhängigkeit vom Molekulargewicht dargestellt. Sie steigt mit der Wurzel aus dem Molekulargewicht an. Die Dicke der amorphen Bereiche ist stärker vom Molekulargewicht abhängig als die Lamellendicke.

Auch Mandelkern, Alamo und Kennedy untersuchten die teilkristalline Struktur an aus der Schmelze abgeschrecktem und aus Lösung kristallisierten Polyethylen [2]. Die Ergebnisse für das abgeschreckte Polyethylen sind vergleichbar mit denen von Robelin-Souffaché und Rault. Die Lamellendicke ist unabhängig vom Molekulargewicht und die Dicke der amorphen Zwischenbereiche steigt mit der Wurzel des Molekulargewichtes an. Bei Kristallisation aus Lösung sind die Lamellendicke und die Dicke der amorphen Zwischenschichten unabhängig vom Molekulargewicht. Mandelkern, Alamo und Kennedy führen den Unterschied in der Molekulargewichtsabhängigkeit auf die größere Beweglichkeit der Ketten in der Lösung zurück. Durch die größere Kettenbeweglichkeit ist die Entschlaufungszeit geringer als in der Schmelze.

Auf größeren Längenskalen verzweigen sich die Lamellen. Die Verzweigung führt zu einer Überstruktur, den Sphärolithen. Solch ein Sphärolith, in einem frühen Stadium seines Wachstums, ist in Abbildung 2.5a dargestellt. Der Keim eines Sphärolithen wird von einem parallelen Lamellenstapel in dessen Zentrum gebildet. Beim weiteren Wachstum verzweigen sich die Lamellen. In Abbildung 2.5b ist die Form eines Sphärolithen schematisch dargestellt. Durch die Verzweigungen der Lamellen erhält der Sphärolith seine kugelförmige Gestalt.

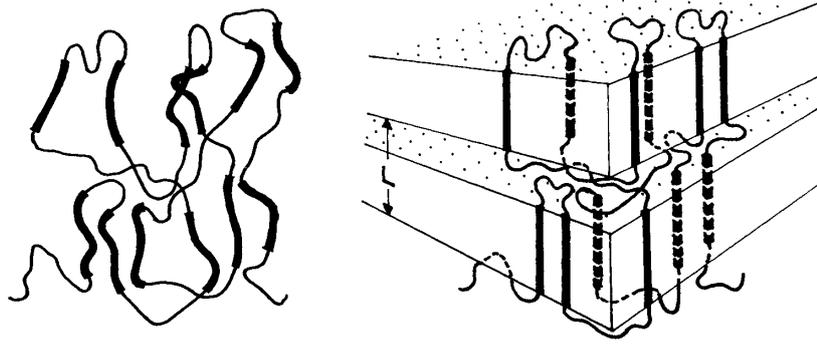


Abbildung 2.6.: Kristallisation ohne globale Konformationsänderung der Kette nach Fischer (Quelle: [19]).

2.3.2. Kristallisationskinetik

Nachdem sich ein Keim im Zentrum eines späteren Sphärolithen gebildet hat, vergrößert sich der Sphärolith mit einer konstanten Geschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit μ eines Sphärolithen wird oft durch die phänomenologische Gleichung

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{T_A}{T - T_V}\right) \exp\left(-\frac{T_B}{T_m^\infty - T}\right) \quad (2.13)$$

beschrieben. Der erste Exponentialfaktor beschreibt die Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit bei Annäherung an den Glasübergang. Dabei verringert sich die Mobilität der Kettensegmente und die Wachstumsgeschwindigkeit sinkt. Die Kettenmobilität wird gut durch die empirische Vogel-Fulcher-Gleichung

$$\zeta_M \propto \exp\left(\frac{T_A}{T - T_V}\right) \quad (2.14)$$

beschrieben. Dabei ist ζ_M der Reibungskoeffizient der Monomere. Dessen Kehrwert bestimmt die Mobilität der Kettensegmente. Die Vogeltemperatur T_V ist niedriger als die Glasübergangstemperatur T_G .

Der zweite Exponentialfaktor in Gleichung (2.13) beschreibt die treibende Kraft für die Kristallisation. Der Antrieb für die Kristallisation wächst mit steigender Unterkühlung unter eine charakteristische Temperatur. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt bei steigender Unterkühlung exponentiell zu. Oft wird die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ als diese charakteristische Temperatur identifiziert. Cho, Stille und Strobl fanden in ihren Experimenten jedoch eine charakteristische Temperatur T_{zg} , die unterhalb von T_m^∞ liegt [18].

Nach der Entdeckung der teilkristallinen Struktur war zunächst unklar, wie die Kettenkonformation im teilkristallinen Zustand ist. Flory und Yoon verknüpften zur Beantwortung dieser Frage die Dynamik der Polymerkette nach dem Rouse-Modell mit der Kristallisationsdynamik [4]. Ausgangspunkt ihrer Betrachtungen ist eine zufällig geknäuelte Kette. Bei typischen Unterkühlungen von 20 - 25 K unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur ist das Sphärolithwachstum schnell. Schnell bedeutet, dass die Zeit,

in der die Lamelle durch das Volumen der Kette durchwächst, klein ist im Vergleich zur längsten Relaxationszeit nach dem Rouse-Modell. Die Kette kann während der Kristallisation ihre Konformation nicht global ändern. Zur Kristallisation können sich nur Teile der Kette strecken, wie in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Der End-zu-End-Abstand R_0 kann sich durch die Kristallisation nicht ändern. Mit Neutronenstreuung zeigten Stamm u. a., dass der End-zu-End-Abstand R_0 nach Kristallisation bei großer Unterkühlung dem End-zu-End-Abstand in der Schmelze gleicht [20]. Verschlaufungen der Ketten können während der Kristallisation nicht aufgelöst werden. Die Verschlaufungen werden in der amorphen Phase konzentriert. Diese Überlegungen führten Flory und Yoon zu ihrem Bild der teilkristallinen Struktur. In diesem Bild tritt die Kette an zufälligen Stellen wieder in die kristalline Lamelle ein. Die amorphe Phase besteht aus verschlaufenen Kettenstücken, analog der Polymerschmelze.

Die Idee, die Dynamik der Polymerschmelze mit der Dynamik der Kristallisation zu vergleichen, wurde von Robelin-Souffaché und Rault aufgegriffen und erweitert [1]. Bei ihren Betrachtungen wurde die Relaxation der Ketten in der Schmelze nach dem Reptationsmodell berücksichtigt. Als charakteristische Zeit für die Kristallisation wurde die Zeit verwendet, in der die Lamelle die Strecke des End-zu-End-Abstandes R_0 zurückgelegt hat:

$$\tau_C = \frac{R_0}{\mu} . \quad (2.15)$$

Dabei ist μ die Wachstumsgeschwindigkeit des Sphärolithen. Die Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit entspricht der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen, da diese radial nach außen wachsen. Robelin-Souffaché und Rault unterscheiden zwei Kristallisationsregime: die schnelle und die langsame Kristallisation. Für die langsame Kristallisation ist die Entschlaufungszeit τ_D kleiner als die Kristallisationszeit τ_C . Während der Kristallisation kann die Kette Verschlaufungen auflösen und bleibt immer in ihrer idealen Konformation. Die Schmelze um die Lamelle behält ihre Gleichgewichtsstruktur. Bei schneller Kristallisation ist die Entschlaufungszeit τ_D größer als die Kristallisationszeit τ_C . Die Kette kann sich während der Kristallisation nicht mehr vollständig entschlaufen. Die meisten Verschlaufungen werden in der amorphen Schichten um die Lamellen fixiert. Diese fixierten Verschlaufungen führen zu einer Schicht, in der keine neuen Lamellen wachsen können. Die Größe dieser Schicht ist proportional zum End-zu-End-Abstand R_0 der Kette und damit auch zu \sqrt{M} . Robelin-Souffaché und Rault erklärten damit den in Unterabschnitt 2.3.1 erläuterte Anstieg der Langperiode d_L und der Dicke der amorphen Bereiche d_a mit steigendem Molekulargewicht.

2.4. Kristallisationstheorien

Aufbauend auf den Ergebnissen der Experimente wurden verschiedene mikroskopische Kristallisationstheorien entwickelt. Ausgangspunkt für viele Theorien ist die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen. Der exponentielle Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Unterkühlung deutet auf einen aktivierten Prozess hin, bei dem eine Barriere überwunden werden muss. Die Kristallisationstheorien unterscheiden sich in der Ursache der Barriere für diesen aktivierten Prozess. Bei den Theorien von Sadler und Strobl sind Konformationsänderungen der Ketten vor der

Kristallisation der Grund für die Barriere. Die Barriere ist demzufolge entropisch. In der Theorie von Hoffman und Lauritzen ist die Barriere dagegen enthalpisch. Die Barriere entsteht durch Vergrößerung der Oberfläche, wenn eine Kette an der Wachstumsfront angelagert wird.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der einzelnen Theorien ist die Ursache der Lamellendicke. In den kinetischen Theorien sind die Lamellen mit einer Dicke dominierend, die am schnellsten wachsen. Zu diesen Theorien gehören zum Beispiel die von Hoffman und Lauritzen und die von Sadler. Bei der Kristallisationstheorie von Strobl, die zu den thermodynamischen Theorien gehört, wird die Lamellendicke durch den Phasenübergang zwischen der mesomorphen Phase und der kristallinen Phase festgelegt.

Die Bandbreite an Kristallisationstheorien zeigt, dass noch keine allgemein akzeptierte Theorie gefunden wurde. Einige der verbreitetsten Kristallisationstheorien sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden. Einen größeren Überblick über die verschiedenen Kristallisationstheorien geben Armitstead und Goldbeck-Wood [23]. Im Fokus aller bisher entwickelten Kristallisationstheorien liegt die Konformationsänderung einer einzelnen Kette beim Übergang in den teilkristallinen Zustand. Der Einfluss der Schmelzdynamik auf die Kinetik der Kristallisation bleibt weitgehend außen vor. Als Vorbetrachtung soll die thermodynamische Stabilität der Lamellen in Abhängigkeit ihrer Dicke untersucht werden.

2.4.1. Gleichgewichtsthermodynamik

Eine wichtige Vorbetrachtung für alle Kristallisationstheorien ist der Unterschied der freien Enthalpie ΔG zwischen der Lamelle und der Schmelze. Dieser Unterschied in der freien Enthalpie ist ein Maß für die Antriebskraft der Kristallisation. Ziel dieser Untersuchung ist ein Kriterium für die Stabilität einer Lamelle mit der Dicke d_c gegenüber der Schmelze. Diese Betrachtung ist bereits oft beschrieben worden, zum Beispiel in [23]. Dennoch sollen hier die Hauptaussagen nachvollzogen werden.

Die freie Enthalpie ist nur im thermodynamischen Limit, das heißt für ein unendlich ausgedehntes System definiert. In einem unendlich ausgedehnten System gibt es keine Einflüsse durch Oberflächen. Bei der teilkristallinen Struktur lassen sich Oberflächen aber nicht vermeiden. Während die kristallinen Lamellen große laterale Ausdehnungen haben, ist die Lamellendicke klein. Um Oberflächeneffekte zu berücksichtigen wird die freie Enthalpie im Allgemeinen in einen Volumen- und einen Oberflächenanteil geteilt. Der Volumenanteil der freien Enthalpie beschreibt die freie Enthalpie der kristallinen Phase ohne Oberflächen. Die Ketten werden als Teil eines unendlich ausgedehnten Kristalls betrachtet. Der Oberflächenanteil beschreibt den Anstieg der freien Enthalpie gegenüber dem Volumenanteil durch die Anwesenheit von Oberflächen. Die Änderung der freien Enthalpie einer einzelnen Lamelle der Dicke d_c , eingebettet in die Polymerschmelze, wird durch

$$\Delta G = \Sigma_{lat} + 2A\sigma_e + \Delta g A d_c \quad (2.16)$$

beschrieben. Die ersten beiden Terme beschreiben den Anstieg der freien Enthalpie durch die erzeugte Oberfläche. Die Oberfläche setzt sich aus den laterale Wachstumsflächen und den Deckflächen der Lamelle zusammen. Dabei ist Σ_{lat} die Oberflächenenergie der lateralen Wachstumsflächen. Die Oberflächenenergie der Deckflächen setzt sich aus der Fläche $2A$ der Ober- und Unterseite der Lamelle sowie der Oberflächenspannung der

Deckflächen σ_e zusammen. Der letzte Term in Gleichung (2.16) ist der Volumenanteil. Die Änderung der freien Enthalpie zwischen der Schmelze und dem Kristall pro Einheitsvolumen beschreibt Δg . Der Gewinn an freier Energie durch die Kristallisation ergibt aus Δg und dem kristallisiertem Volumen Ad_c .

Wenn die lateralen Abmessungen der Lamelle groß gegenüber der Lamellendicke sind, wird der Beitrag durch die Seitenflächen vernachlässigbar gering. Gleichung (2.16) vereinfacht sich damit zu

$$\Delta G = 2A\sigma_e + \Delta gAd_c. \quad (2.17)$$

Für die stabilste Struktur erreicht ΔG ein Minimum. In einem Temperaturbereich, in dem die kristalline Phase stabil ist, ist Δg stets negativ. Die stabilste Lamelle ist demzufolge unendlich dick. Allerdings ist jede Lamelle, für die $\Delta G < 0$ gilt, stabil gegenüber der Schmelze. Falls es eine Barriere für die Bildung einer unendlich dicken Lamelle gibt, sind Lamellen mit einer endlichen Dicke metastabil. Die Änderung in der freien Enthalpie ist negativ, falls für die Lamellendicke gilt:

$$d_c > -\frac{2\sigma_e}{\Delta g}. \quad (2.18)$$

Die minimale mögliche Dicke einer Lamelle $d_{c,min}$ ergibt sich aus der Gleichheit in Gleichung (2.18). Entsprechend hat eine Lamelle der Dicke d_c ihren Schmelzpunkt erreicht, wenn $\Delta G = 0$. Das bedeutet für d_c :

$$d_{c,min} = -\frac{2\sigma_e}{\Delta g}. \quad (2.19)$$

Für die Kristallisation ist eine Antriebskraft erforderlich. Deshalb entstehen Lamellen deren Dicke

$$d_c = d_{c,min} + \delta d_c. \quad (2.20)$$

etwas größer ist als für die thermodynamische Stabilität notwendig ist. Wenn $\delta d_c/d_c \ll 1$ und die Temperaturabhängigkeit von Δg bekannt ist, dann kann der Schmelzpunkt und die Oberflächenenergie der Lamellen aus experimentellen Daten bestimmt werden. Im Grenzfall hohen Molekulargewichtes kann die Temperaturabhängigkeit für Δg angegeben werden. Es werden die makroskopischen Größen verwendet und der Einfluss von Kettenenden wird vernachlässigt. Es gilt:

$$\Delta g = \Delta h(T) - T\Delta s(T). \quad (2.21)$$

Dabei sind $\Delta h(T)$ und $\Delta s(T)$ die Änderung der Enthalpie und Entropie pro Volumen. Bei der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ ist die Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta g(T_m^\infty) = \Delta h(T_m^\infty) - T_m^\infty \Delta s(T_m^\infty) = 0. \quad (2.22)$$

Folglich ist die Änderung der Entropie

$$\Delta s(T_m^\infty) = \frac{\Delta h(T_m^\infty)}{T_m^\infty}. \quad (2.23)$$

2. Polymerkettendynamik und Kristallisation

In einer ersten Näherung werden $\Delta h(T)$ und $\Delta s(T)$ in der Nähe von T_m^∞ als konstant betrachtet. Die freie Enthalpie Δg ergibt sich damit in der Nähe der Gleichgewichtsschmelztemperatur $T \simeq T_m^\infty$ zu

$$\Delta g(T) = \Delta h(T_m^\infty) - T \Delta s(T_m^\infty) \quad (2.24)$$

$$= \Delta h(T_m^\infty) \frac{T_m^\infty - T}{T_m^\infty} \quad (2.25)$$

$$= \Delta h(T_m^\infty) \frac{\Delta T}{T_m^\infty}. \quad (2.26)$$

Dabei ist $\Delta T = T_m^\infty - T$ die Unterkühlung. Dieses Ergebnis, eingesetzt in Gleichung (2.18), führt zu einem Zusammenhang zwischen der Lamellendicke und der Temperatur. Die Lamelle ist stabil gegenüber der Schmelze, solange für die Dicke d_c gilt:

$$d_c > -\frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta h(T_m^\infty) \Delta T}. \quad (2.27)$$

Bei Gleichheit in Gleichung (2.27) wird die minimale stabile Lamellendicke erreicht. Sie ist umgekehrt proportional zur Unterkühlung unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ . Durch Umstellen nach der Temperatur ergibt sich die Schmelztemperatur einer Lamelle mit der Dicke d_c zu

$$T_m(d_c) = T_m^\infty - \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{d_c \Delta h(T_m^\infty)}. \quad (2.28)$$

Aus der Auftragung $T_m(d_c)$ gegen d_c^{-1} (Gibbs-Thomson-Plot) lassen sich die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ und die Oberflächenspannung σ_e bestimmen.

2.4.2. Nukleationstheorien

Die Abnahme der Lamellendicke d_c bei der Kristallisation mit steigender Unterkühlung lässt sich nicht durch Gleichgewichtsthermodynamik beschreiben. Aus Sicht der Gleichgewichtsthermodynamik müsste sich die Lamelle stets bis zur maximalen Dicke, bei der die Ketten gestreckt sind, verdicken. Die Morphologie der Lamellen ist demzufolge nicht durch ein thermodynamisches Gleichgewicht bestimmt. Bestimmend sind vielmehr kinetische Faktoren [23]. Der Verdickung bis zur Gleichgewichtsdicke steht eine Barriere gegenüber. Diese Barriere verlängert die Zeit, die zur Verdickung nötig ist, effektiv ins Unendliche. Bei den kinetischen Theorien wird angenommen, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen, außer von der Unterkühlung, auch von der Lamellendicke abhängt. Bei der Kristallisation bei einer festen Unterkühlung stellt sich die Lamellendicke ein, die die Wachstumsgeschwindigkeit maximiert.

Die Triebkraft für die Kristallisation entsteht durch die Unterkühlung. Je stärker die Unterkühlung ist, desto größer ist der Gewinn an freier Enthalpie ΔG durch die Kristallisation. Bei fester Unterkühlung steigt der Gewinn an freier Enthalpie auch mit der Lamellendicke. Für eine Lamelle mit einer Dicke, die größer als die minimale Dicke $d_{c,min}$ ist, gibt es durch die Kristallisation einen Gewinn an freier Enthalpie. Der Verlauf des Gewinns an freier Enthalpie ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt.

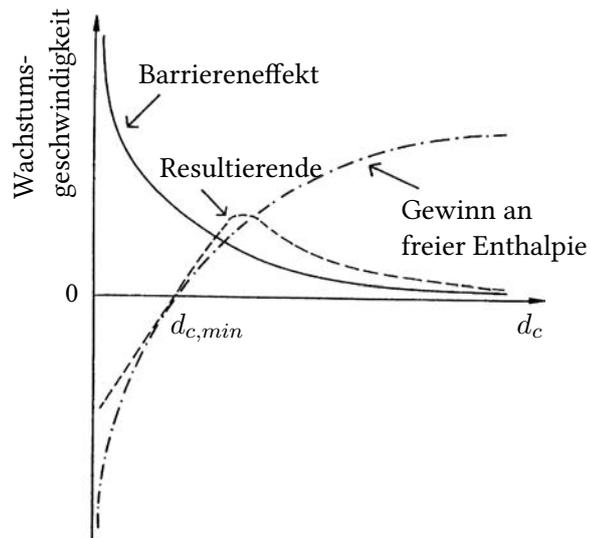


Abbildung 2.7.: Dickenabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen bei konstanter Unterkühlung. Der Gewinn an freier Enthalpie steigt mit der Lamellendicke d_c . Der Anstieg ist langsamer als das Sinken der Barrierehöhe. Die resultierende Wachstumsgeschwindigkeit ist positiv für $d_c > d_{c,min}$, durchläuft ein Maximum und verschwindet für große Lamellendicken.

Dem Antrieb durch den Gewinn an freier Enthalpie steht eine Barriere gegenüber, die das Wachstum von dickeren Lamellen behindert. Die Ursache für diese Barriere ist der Ausgangspunkt verschiedener Kristallisationstheorien. Obwohl die genaue Ursache der Barriere offen ist, hat sie generell die in Abbildung 2.7 dargestellte Form.

Die resultierende Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen ist ein Kompromiss aus dem Gewinn an freier Enthalpie und der Behinderung durch die Barriere. Die resultierende Wachstumsgeschwindigkeit ist ebenfalls in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Lamellendicke, die die Wachstumsgeschwindigkeit maximiert, ist in dieser Betrachtung nur wenig größer als die minimale Dicke $d_{c,min}$. Die Abhängigkeit der minimalen Dicke von der Unterkühlung $d_{c,min} \propto \Delta T$ führt deshalb zur Abhängigkeit der Lamellendicke von der Unterkühlung. Die absoluten Werte der Wachstumsgeschwindigkeit hängen von den Details der Theorie ab.

Theorie von Hoffman und Lauritzen

Die Kristallisationstheorie von Hoffman und Lauritzen ist die Bekannteste unter den Nukleationstheorien. Obwohl sie ursprünglich für die Kristallisation aus der Lösung entwickelt wurde [24], findet sie auch bei der Kristallisation aus der Schmelze Verwendung.

Der elementare Kristallisationsschritt ist in Abbildung 2.8 dargestellt. An einer atomar glatten Wachstumsfläche bildet sich ein neuer Keim durch Anlagerung eines gestreckten Kettenstückes. Die Länge des angelagerten Kettenstückes entspricht der Lamellendicke d_c . Durch die Anlagerung verringert sich die freie Enthalpie Δg der Kette. Gleichzeitig steigt die Oberflächenenergie durch die neu geschaffenen Oberflächen. Der Anstieg der

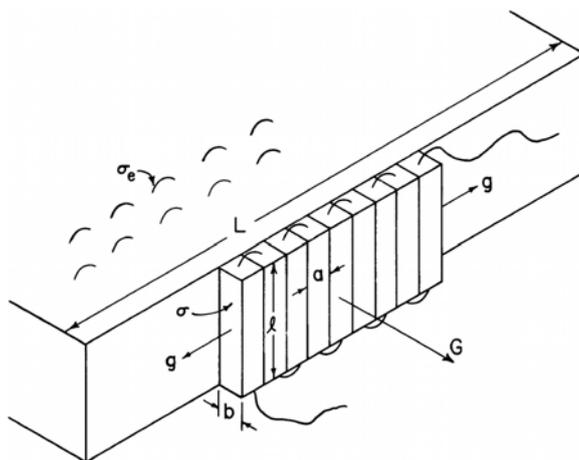


Abbildung 2.8.: Nukleierung und Wachstum im Bild von Hoffman und Lauritzen. Das Wachstum der Lamellen mit der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit G erfolgt durch Anlagerung von Kettenteilen an die atomar glatte Wachstumsvorderfront (Quelle: [25]).

Oberflächenenergie wirkt als enthalpische Barriere. Um diese Barriere zu überwinden und den Keim zu stabilisieren, müssen weitere Kettenteile daneben angelagert werden. Ab einer Mindestgröße ist der Keim stabil und die freie Enthalpie ΔG sinkt durch die Anlagerung weiterer Kettenteile. Das laterale Wachstum durch die Anlagerung weiterer gestreckter Kettenteile erfolgt schnell im Vergleich zur Bildung neuer Keime. Es entsteht eine neue glatte Wachstumsvorderfront. Für weiteres Wachstum wiederholt sich dieser Prozess und es bildet sich ein neuer Keim an der Wachstumsvorderfront.

Je nach Verhältnis zwischen der lateralen Wachstumsgeschwindigkeit g und der Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines neuen Keimes werden zwei Wachstumsregime unterschieden. Im Regime I ist die laterale Wachstumsgeschwindigkeit schnell gegenüber der Bildung eines neuen Keimes. Das führt zu einem Schichtwachstum. Nach der Bildung eines Keimes wächst die Schicht lateral bevor sich ein neuer Keim bildet. Es entsteht erneut eine atomar glatte Wachstumsvorderfront, an der sich ein neuer Keim bilden muss. Der limitierende Schritt für das Wachstum der Lamelle ist demnach die Bildung neuer Keime. Regime I ist bei geringen Unterkühlungen zu beobachten. Bei starker Unterkühlung, im Regime II, bilden sich neue Keime schneller. Es können sich auf der Wachstumsfläche mehrere Keime bilden. Dies führt zu einer Aufrauung der Wachstumsfläche.

Die Kristallisationstheorie von Hoffman und Lauritzen wurde im Laufe der Jahre neuen experimentellen Befunden angepasst und um neue Anwendungsgebiete erweitert. Die für diese Arbeit wichtigste Erweiterung ist die Übertragung auf die Kristallisation aus der Schmelze. Dafür wurde die Theorie mit dem Reptationsmodell von de Gennes [5] kombiniert und von Hoffman und Miller weiterentwickelt [26]. Die Berücksichtigung der kettenlängenabhängigen Reibung in der Schmelze führt zu einem molekulargewichtsabhängigen Vorfaktor für die Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen. Das prinzipielle mikroskopische Bild der Kristallisation bleibt unverändert. Trotz dieser Modifikationen zeigten Point und Dosière, dass sich die Molekulargewichtsabhängigkeit der Wachstums-

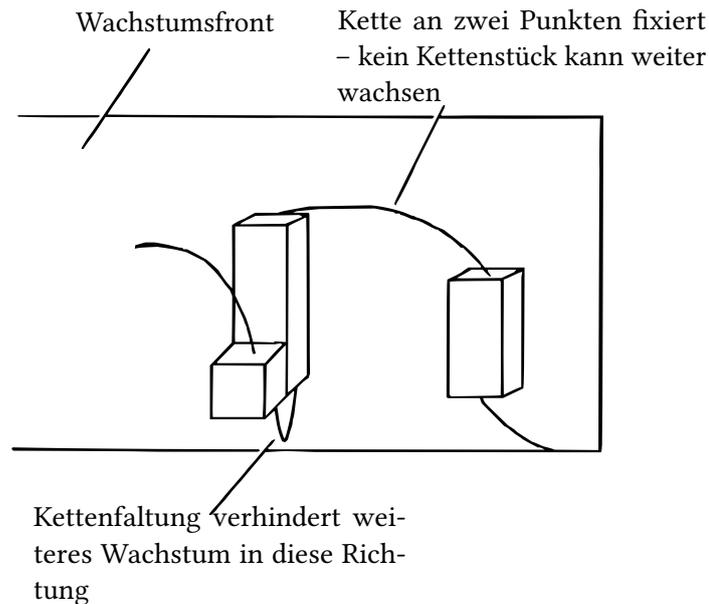


Abbildung 2.9.: Mögliche Kettenkonformationen an der Wachstumsfront nach dem Modell von Sadler. Verschiedene Kettenkonformationen können das weitere Wachstum der Lamelle behindern (Quelle: [23]).

geschwindigkeit von Polyethylen nicht mit der modifizierten Theorie beschreiben lässt [27].

Modell von Sadler

Sadler entwickelte ein Kristallisationsmodell in dem das Lamellenwachstum nicht durch die Sekundärkeimbildung dominiert wird [21]. Das Modell geht von einer rauen Oberfläche der Wachstumsfront aus. Es sind also bereits Keime vorhanden. Der Elementarschritt der Kristallisation ist in diesem Modell die Anlagerung kleiner Kettensegmente an die Wachstumsfront. Die Länge der pro Elementarschritt angelagerten Kettensegmente ist kleiner als die Lamellendicke. Im nächsten Schritt können weitere Segmente angelagert oder wieder abgelöst werden. Die Lamelle wächst, wenn im Mittel mehr Segmente angelagert als abgelöst werden. Es können auch Konformationen an der Wachstumsfront entstehen, die ein weiteres Wachstum der Lamellen verhindern. Solche Blockierungen müssen für das weitere Wachstum der Lamelle aufgelöst werden und sind der limitierende Faktor für die Wachstumsgeschwindigkeit. Verschiedene mögliche Blockierungen sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Das Wachstum der Lamellen kann zum Beispiel durch frühzeitige Rückfaltung der Kette behindert werden. Auch die Anlagerung von Kettensegmenten der gleichen Kette an unterschiedlichen Orten kann dazu führen, dass beide Kettenstücke die für die Stabilität nötige Dicke nicht erreichen können. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Lamelle ist dementsprechend abhängig von der Kettenkonformation. Je dicker die Lamelle ist, desto unwahrscheinlicher ist eine Anlagerungssequenz, die zu einem

2. Polymerkettendynamik und Kristallisation

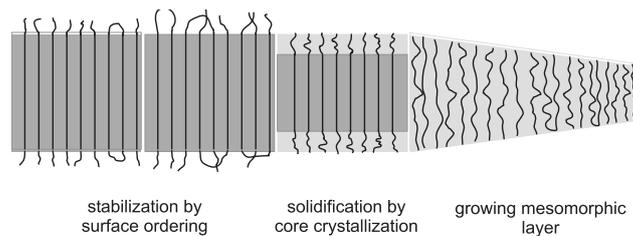


Abbildung 2.10.: Multi-stage-Modell der Polymerkristallisation. Die Kettensegmente werden in einer mesomorphen Phase gestreckt. Die Mesophase verdickt sich und geht in die kristalline Phase über (Quelle: [16]).

gestreckten Kettenstück mit der Länge der Lamellendicke führt. Die Barriere für das Lamellenwachstum ist deshalb entropisch.

Computersimulationen mit diesem einfachen Modell zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen. Die Lamellendicke ist abhängig von der inversen Unterkühlung. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen steigt exponentiell mit steigender Unterkühlung.

2.4.3. Multi-stage-Modell nach Strobl

Ausgehend von eigenen Experimenten, deren Ergebnisse sich nicht durch vorhandene Kristallisationstheorien erklären ließen, entwickelte Strobl sein Mehrphasenmodell der Polymerkristallisation [22]. In diesem Modell erfolgt der Übergang von der amorphen Schmelze zum Kristall nicht direkt, sondern über eine mesomorphe Phase. Die Schritte der Kristallisation sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Vor der Kristalloberfläche bildet sich eine dünne mesomorphe Schicht. Aus dieser Schicht sind bereits alle Verschlaufungen aussortiert. Die Ketten haben in der Mesophase eine hohe Mobilität. Durch diese hohe Mobilität verdickt sich die Mesophase mit der Zeit. Erreicht die Dicke der Mesophase eine kritische Größe, dann kristallisiert der Kern. Die zunächst noch ungeordneten Deckschichten ordnen sich im weiteren Verlauf der Kristallisation. Das reduziert die Oberflächenenergie der Deckflächen und stabilisiert den Kristall. An der Kristallisation sind vier unterschiedliche Phasen beteiligt, die Schmelze, die Mesophase und zwei Kristallphasen, mit und ohne geordneten Deckschichten.

Die dominierende Barriere für das Wachstum der Lamellen ist in diesem Modell entropischer Natur. Die Ketten müssen sich bis zur minimalen Dicke der mesomorphen Schicht strecken, bevor sie angelagert werden können. In die mesomorphe Phase können verschiedene gestreckte Kettenkonformationen eingebaut werden. Dadurch wird die Höhe der entropischen Barriere reduziert. Die Wachstumsgeschwindigkeit μ der Lamellen wird durch die entropische Barriere festgelegt [28]:

$$\mu \propto \exp\left(-\frac{\text{const.}}{T_{zg} - T}\right). \quad (2.29)$$

Die Übergangstemperatur zwischen der amorphen Phase und einer unendlich dicken mesomorphen Phase ist T_{zg} .

Die Lamellendicke ist von der Barriere entkoppelt und wird durch den Phasenübergang von der mesomorphen Phase zu den Lamellen mit ungeordneter Deckschicht bestimmt. Es gilt:

$$d_c^{-1} \propto T_c^\infty - T. \quad (2.30)$$

Dabei bezeichnet T_c^∞ die Übergangstemperatur einer unendlich dicken mesomorphen Phase zur kristallinen Lamelle ohne geordnete Deckschichten. Die Lamellendicke ist damit nicht durch die thermodynamische Stabilität der finalen Lamelle gegenüber der Schmelze bestimmt.

Durch die Kristallisation der Deckschichten wird die Stabilität der Lamelle weiter erhöht. Beim Aufheizen schmelzen die stabilisierten Lamellen direkt in die amorphe Schmelze hinein. Die thermodynamische Stabilität der stabilisierten Lamellen hängt von deren Dicke und dem Abstand von der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ ab. Es gilt:

$$d_c^{-1} \propto T_m^\infty - T. \quad (2.31)$$

Die Proportionalitätskonstante ergibt sich aus dem Vergleich mit Gleichung (2.27).

3. Experimentaltechniken

In dieser Arbeit werden die teilkristallinen Strukturen mit Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Die teilkristallinen Strukturen lassen sich als eindimensionales Stapelsystem betrachten. Daher wird zunächst die Streuung an eindimensionalen Stapelsystemen erläutert. Die Interpretation der Streudaten erfolgt mit Hilfe der Grenzflächenverteilungsfunktion. Sie wurde durch Ruland zur Auswertung von Röntgenstreuung an eindimensionalen Stapelsystemen eingeführt [6]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die von Ruland beschriebene Auswertemethode numerisch, in einem Computerprogramm, umgesetzt. Die Röntgenkleinwinkelstreuung erfolgte an einer modifizierten Kratky-Kompakt-Kamera. Diese Röntgenstreuapparatur wurde von Kratky und Stabinger entwickelt und arbeitet mit einem linienförmigen Primärstrahl [29]. Der linienförmige Primärstrahl führt zu einer Verschmierung der Daten. Die Messdaten werden nach dem Algorithmus von Strobl entschmiert [30]. Dieser Algorithmus wird nachfolgend erläutert und es wird auf die numerische Umsetzung eingegangen. Die Bedienung und die Datenformate des nach diesem Algorithmus entwickelten Computerprogramms finden sich in Anhang A.

Abschließend werden die Grundlagen der Rheologie erläutert. Mit rheologischen Messungen wird die Dynamik der Polymerschmelze untersucht. Es wird auf die Konstruktion der Masterkurve und die Bestimmung der Entschlaufungszeit eingegangen.

3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an 1D-Stapelsystemen

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau eines Röntgenstreuexperimentes schematisch dargestellt. Der monochromatische Primärstrahl mit der Intensität I_p beleuchtet das Volumen V der Probe. Der in der Probe gestreute Strahl erreicht den Detektor D unter dem Winkel 2θ . Die Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Strahls sind \vec{k}_i und \vec{k}_o . Der Streuvektor \vec{s} ist definiert als

$$\vec{s} = \frac{1}{2\pi}(\vec{k}_o - \vec{k}_i). \tag{3.1}$$

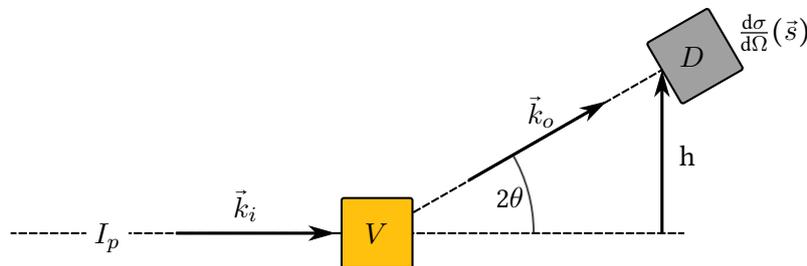


Abbildung 3.1.: Prinzipieller Aufbau eines Röntgenstreuexperimentes.

3. Experimentaltechniken

Bei elastischer Streuung ändert sich der Betrag des Wellenvektors praktisch nicht, dass heißt

$$|\vec{k}_i| \approx |\vec{k}_o| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.2)$$

Der Betrag des Streuvektors ist damit durch

$$|\vec{s}| = s = \frac{2}{\lambda} \sin(\theta) \quad (3.3)$$

mit dem Streuwinkel 2θ verknüpft. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist λ . Die Messgröße ist der differentielle Streuquerschnitt bei verschiedenen Streuvektoren $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{s})$.

Röntgenstrahlung ist sensitiv auf Änderungen der Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$ in der Probe. Die Fouriertransformation der orts aufgelösten Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho_e(\vec{r}) = \rho_e(\vec{r}) - \langle\rho_e\rangle$ ergibt die Streuamplitude $C(\vec{s})$

$$C(\vec{s}) = \int_V e^{-i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}} (\rho_e(\vec{r}) - \langle\rho_e\rangle) d^3\vec{r}. \quad (3.4)$$

Der über die Probe konstante Mittelwert der Elektronendichte $\langle\rho_e\rangle$ führt zu einer nicht messbaren Streuung bei $s = 0$. Der differentielle Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{s})$ setzt sich zusammen aus dem Streuquerschnitt eines einzelnen Elektrons und dem Quadrat der Streuamplitude. Es gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{s}) = \langle |C(\vec{s})|^2 \rangle \frac{1}{2} (1 + \cos^2(2\theta)) r_e^2 \quad (3.5)$$

$$\text{mit } r_e = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} = 2.818 \cdot 10^{-15} \text{ m}.$$

Dabei ist r_e der klassische Elektronenradius. Der Polarisationsfaktor $\frac{1}{2}(1 + \cos^2(2\theta))$ ist für kleine Winkel $2\theta \leq 8^\circ$ ungefähr eins. In diesem Winkelbereich streuen Strukturen mit einer Größe zwischen 1 nm und 500 nm. Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung können keine atomaren Strukturen aufgelöst werden. Durch $\rho_e(\vec{r})$ wird daher eine gemittelte ortsabhängige Elektronendichte bezeichnet. Durch die Quadrierung und Mittelung der Streuamplitude $C(\vec{s})$ geht die Phaseninformation verloren, wodurch eine Rekonstruktion der Elektronendichte verhindert wird. Rekonstruieren läßt sich nur die Elektronendichtekorrelationsfunktion:

$$g(\vec{r}) = \langle \Delta\rho_e(\vec{r}') \Delta\rho_e(\vec{r}' + \vec{r}) \rangle_{\vec{r}'} \quad (3.6)$$

$$= \langle \rho_e(\vec{r}') \rho_e(\vec{r}' + \vec{r}) \rangle_{\vec{r}'} - \langle \rho_e^2 \rangle. \quad (3.7)$$

Die Elektronendichtekorrelationsfunktion ist dabei definiert als

$$\langle \rho_e(\vec{r}') \rho_e(\vec{r}' + \vec{r}) \rangle_{\vec{r}'} = \frac{1}{V} \int_V \rho_e(\vec{r}') \rho_e(\vec{r}' + \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (3.8)$$

Der differentielle Streuquerschnitt ergibt sich damit zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{s}) = r_e^2 V \int_V e^{-i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}} g(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (3.9)$$

3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung an 1D-Stapelsystemen

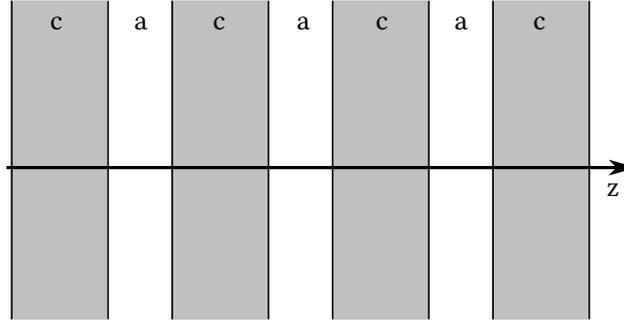


Abbildung 3.2.: Eindimensionales Lamellenstapel system aus kristallinen (c) und amorphen Bereichen (a).

Wird der differentielle Streuquerschnitt in Einheiten von r_e^2 angegeben und auf das streuende Volumen normiert, ergibt sich die Absolutintensität I_{abs} zu

$$I_{abs}(s) = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{1}{r_e^2 V} = \int_V e^{-i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}} g(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (3.10)$$

Die Struktur teilkristalliner Polymere kann vereinfacht als Stapel aus kristallinen und amorphen Schichten beschrieben werden. Ein solcher eindimensionaler Lamellenstapel, bestehend aus kristallinen Lamellen und amorphen Zwischenschichten, ist Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die lateralen Abmessungen der Lamellen sind so groß, dass sie nicht zur Streuung im hier untersuchten Winkelbereich beitragen. Damit hängt die Korrelationsfunktion nur noch von z ab. Integration über x und y ergibt [9]

$$I_{abs}(\vec{s}) = (2\pi)^2 \delta(s_x) \delta(s_y) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi s_z z} (\langle \varrho_e(z') \varrho_e(z' + z) \rangle_{z'} - \langle \varrho_e^2 \rangle) dz. \quad (3.11)$$

Kristallisieren die Polymere aus der Schmelze entsteht ein Ensemble von beliebig orientierten Lamellenstapeln. Das bedeutet, die Streuintensität in $\pm 2\pi s_z$ -Richtung wird gleichmäßig über eine Kugel mit dem Radius $2\pi s_z$ verteilt. Die isotrope Absolutintensität ergibt sich zu

$$I_{abs}(s_z) = \frac{2}{4\pi(2\pi s_z)^2} (2\pi)^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi s_z z} K(z) dz \quad (3.12)$$

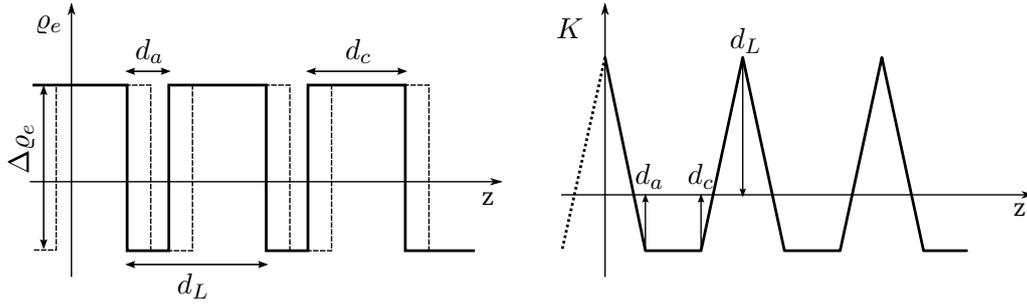
$$\text{mit } K(z) = \langle \varrho_e(z') \varrho_e(z' + z) \rangle_{z'} - \langle \varrho_e^2 \rangle. \quad (3.13)$$

Aus der inversen Fouriertransformation läßt sich die Korrelationsfunktion

$$K(z) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi s_z^2 I_{abs}(s_z) e^{-i2\pi s_z z} ds_z \quad (3.14)$$

berechnen. Die Korrelationsfunktion ist eine gerade Funktion. Es gilt $K(z) = K(-z)$. Durch die isotrope Streuung ist auch die Absolutintensität eine gerade Funktion, das heißt $I_{abs}(s_z) = I_{abs}(-s_z)$. Für gerade Funktionen vereinfacht sich die Fouriertransformation

3. Experimentaltechniken



(a) Eindimensionale Elektronendichte für einen eindimensionalen Lamellenstapel. Die gestrichelte Kurve zeigt die verschobene Elektronendichte zur Berechnung der Korrelationsfunktion.

(b) Korrelationsfunktion zu Abbildung 3.3a.

Abbildung 3.3.: Verlauf der Elektronendichte und zugehörige Korrelationsfunktion für einen kristallinen Anteil von mehr als 50 %.

zu einer Kosinustransformation. Der Zusammenhang zwischen Absolutintensität und Korrelationsfunktion ergibt sich damit zu

$$2\pi s_z^2 I_{abs}(s_z) = 2 \int_0^{\infty} K(z) \cos(2\pi s_z z) dz \quad (3.15)$$

$$K(z) = 2 \int_0^{\infty} 2\pi s_z^2 I_{abs}(s_z) \cos(2\pi s_z z) ds_z. \quad (3.16)$$

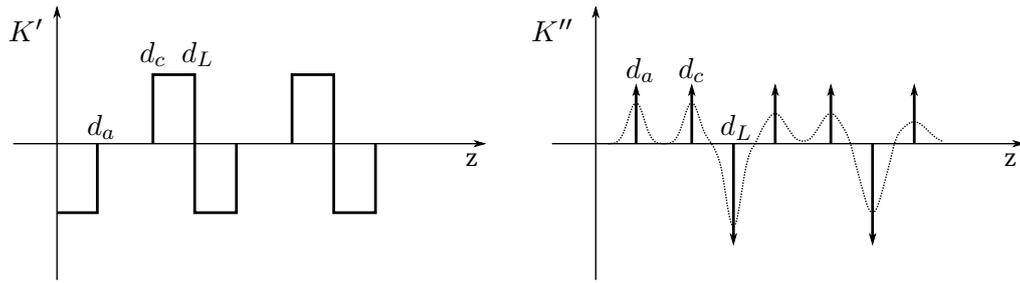
Die kristallinen Bereiche haben eine höhere Elektronendichte als die amorphen Bereiche. Entlang der Oberflächennormalen der Lamellen entsteht ein Elektronendichteprofil wie es in Abbildung 3.3a dargestellt ist. Der Anteil der kristallinen Bereiche ist größer als 50 %, das heißt die Kristallinität ist $\Phi_c > 0.5$. Die Korrelationsfunktion $K(z)$ ist ein Maß für die Überlappung der Elektronendichte mit einer um z verschobenen Elektronendichte. In Abbildung 3.3b ist die Korrelationsfunktion dargestellt, die sich aus der Elektronendichte aus Abbildung 3.3a ergibt. Die Parameter der teilkristallinen Struktur (d_a , d_c , d_L) finden sich in der Korrelationsfunktion wieder.

3.2. Grenzflächenverteilungsfunktion

Die Interpretation der Streudaten erfolgt mit Hilfe der Grenzflächenverteilungsfunktion, wie von Ruland [6] vorgeschlagen. Anschaulich ist die Grenzflächenverteilungsfunktion die Korrelationsfunktion der Ableitung der Elektronendichte [31]:

$$K''(z) = \langle \Delta\rho'_e(z') \Delta\rho'_e(z' + z) \rangle_{z'}. \quad (3.17)$$

Die Elektronendichte ändert sich stets an den Grenzen zwischen den kristallinen Lamellen und den amorphen Bereichen. So ist die Ableitung der Elektronendichte $\Delta\rho'_e(z)$ eine Summe von Delta-Funktionen an den Grenzflächen. Die Grenzflächenverteilungsfunktion



(a) Erste Ableitung der Korrelationsfunktion aus Abbildung 3.3b (b) Zweite Ableitung der Korrelationsfunktion (Grenzflächenverteilungsfunktion) nach Gleichung (3.23).

Abbildung 3.4.: Ableitungen der Korrelationsfunktion der Elektronendichte.

$K''(z)$ ist demzufolge die Summe der Sehnenlängenverteilungen $h_a(z)$, $h_b(z)$, $h_{ab}(z)$, ... zwischen den Grenzflächen:

$$K''(z) = \frac{O_{ac}\Delta\varrho_e^2}{2} [h_a(z) + h_c(z) - 2h_{ac}(z) + h_{aca}(z) + h_{acc}(z) - 2h_{aacc}(z) + \dots]. \quad (3.18)$$

Die Sehnenlängenverteilung $h_a(z)$ beschreibt die Verteilung der Abstände von einer Grenzfläche durch die amorphe Phase zur nächsten Grenzfläche. Analog beschreibt $h_c(z)$ die Verteilung der Abstände von einer Grenzfläche durch die kristalline Phase zur nächsten Grenzfläche. Die Verteilungen $h_a(z)$ und $h_c(z)$ entsprechen der Verteilung der Dicke der amorphen und der kristallinen Bereiche. $h_{ac}(z)$ ist die Verteilung der Abstände von einer Grenzfläche durch die amorphe und die angrenzende kristalline Phase zur übernächsten Grenzfläche.

Die Grenzflächenverteilungsfunktion ist mathematisch direkt mit der zweiten Ableitung der Korrelationsfunktion verknüpft. Die Ableitungen der Korrelationsfunktion sind in Abbildung 3.4a und in Abbildung 3.4b dargestellt. Entsprechend den Differentiationsregeln für die Fouriertransformation

$$\mathcal{F}(f^{(n)}) = (i2\pi s)^n \mathcal{F}(f(z)) \quad (3.19)$$

ergibt sich die zweite Ableitung der Korrelationsfunktion aus Gleichung (3.14) zu

$$K''(z) = -8\pi^3 \int_{-\infty}^{\infty} I_{abs}(s_z) s_z^4 e^{-i2\pi s_z z} ds_z. \quad (3.20)$$

Die Korrelationsfunktion hat ein Maximum bei $z = 0$ für die unverschobene Überlagerung der Elektronendichte. Dieses Maximum führt zu einer Delta-Funktion bei $z = 0$ in der Grenzflächenverteilungsfunktion. Dieser Beitrag in der Grenzflächenverteilungsfunktion bei $z = 0$ trägt keine Information über die Struktur und kann daher abgezogen werden. Der Wert von $K''(0)$ wird durch das Verhalten von $s^4 I_{abs}(s)$ bei großen s bestimmt. Aus der Delta-Funktion in K'' für $z = 0$ folgt, dass

$$\lim_{s \rightarrow \infty} I_{abs}(s) s^4 = const. = P, \quad (3.21)$$

3. Experimentaltechniken

wobei P die Porodkonstante ist. Gleichung (3.21) beschreibt das Porod-Gesetz. Für ein Zweiphasensystem mit scharfen inneren Grenzflächen ist der asymptotische Verlauf der Streuintensität proportional zu $P \cdot s^{-4}$ [32]. Die Porodkonstante ist mit der inneren Oberfläche pro Volumen O_{ac} und dem Elektronendichtekontrast $\Delta\rho_e$ verknüpft durch

$$P = \frac{O_{ac}\Delta\rho_e^2}{8\pi^3}. \quad (3.22)$$

Die Absolutintensität $I_{abs}(s_z)$ ist eine gerade Funktion. Deshalb lässt sich die Fouriertransformation in Gleichung (3.20) auf eine Kosinustransformation reduzieren. Die Grenzflächenverteilungsfunktion (siehe Abbildung 3.4b), ohne den Beitrag bei $z = 0$, ergibt sich damit zu

$$K''(z) = 16\pi^3 \int_0^\infty \left[\lim_{s \rightarrow \infty} (I_{abs}(s))s^4 - s^4 I_{abs}(s) \right] \cos(2\pi s z) ds. \quad (3.23)$$

Die Zuordnung der Maxima zu kristalliner und amorpher Phase kann nicht aus der Grenzflächenverteilungsfunktion alleine erfolgen. Dazu sind externe Messungen der Kristallinität, z.B. mit DSC¹, nötig. Ist die Kristallinität $\Phi_C > 0.5$, dann entspricht das erste Maximum in $K''(z)$ der Dicke der amorphen Phase. Das zweite Maximum entspricht demnach der Dicke der kristallinen Lamellen. Bei einer Kristallinität von $\Phi_C < 0.5$ erfolgt die Zuordnung umgekehrt. Für eine Verteilung der amorphen und kristallinen Dicken zeigt die Grenzflächenverteilungsfunktion $K''(z)$ verbreiterte Peaks (vgl. Abbildung 3.4b). Dies ermöglicht die Bestimmung der teilkristallinen Struktur auch für eine breitere Dickenverteilung.

Die Berechnung der Grenzflächenverteilungsfunktion erfolgt mit einem selbsterstellten Qt/C++-Programm entsprechend Gleichung (3.23). Darin wird $I_{abs}(s)$ eingelesen. Um die spätere Berechnung der Kosinustransformation zu beschleunigen, wird die Intensität für äquidistante Punkte s_i interpoliert. Als Punktabstand Δs wird der kleinste Punktabstand der Originaldaten verwendet. Die Interpolation erfolgt linear.

Danach erfolgt die Berechnung des Porod-Verhaltens zusammen mit dem Abzug der winkelunabhängigen Streuung der flüssigkeitsartigen amorphen Phase. Zur Anpassung wird

$$\lim_{s \rightarrow \infty} I_{abs}(s) = P s^{-4} + D + D h s^2 \quad (3.24)$$

benutzt. Dabei beschreibt P die Porodkonstante und D den Anteil der winkelunabhängigen Streuung. Der Parameter h dient dazu, die für größere s ansteigende Intensität, aufgrund des amorphen Halos, zu beschreiben. In der vorliegenden Arbeit wurde h stets Null gesetzt, da kein Anstieg der Intensität für große Streuvektoren beobachtet wurde.

Die Bestimmung der Porodkonstante aus der Absolutintensität $I_{abs}(s_z)$ wird durch zwei Dinge erschwert. Bei kleinen Streuvektoren s_z wird der Abfall der Intensität nach dem Porodgesetz durch die Streuung der periodischen teilkristallinen Struktur überlagert. Bei hohen Streuvektoren gibt es einen konstanten Streubeitrag durch Dichtefluktuationen. Mit Hilfe des Porodgesetzes wird die Delta-Funktion in der Grenzflächenverteilungsfunktion $K''(z)$ bei $z = 0$ korrigiert. Daraus ergibt sich für den Fit der Porodkonstante die zusätzliche Bedingung

$$K''(z = 0) = 0. \quad (3.25)$$

¹engl.: differential scanning calorimetry

Das bedeutet, die Anzahl der Abstände der Länge Null ist vernachlässigbar klein. Diese Annahme ist für Grenzflächen ohne Kanten, z.B. gekrümmte Oberflächen, erfüllt [33]. Für die Anpassung des Porodgesetzes wird mittels Gleichung (3.24) für verschiedene, feste P der winkelunabhängige Streubeitrag D ermittelt. Für die verschiedenen P wird $K''(z = 0)$ entsprechend

$$K''(z = 0) = 16\pi^3 \int_0^\infty \left[\lim_{s \rightarrow \infty} (I_{abs}(s))s^4 - s^4 I_{abs}(s) \right] ds \quad (3.26)$$

berechnet. Aus der Abhängigkeit $K''(z = 0, P)$ wird die Porodkonstante durch einen linearen Fit so bestimmt, dass Gleichung (3.25) erfüllt ist. Mit dieser Porodkonstante wird I_{abs} angepasst um D zu ermitteln.

Die zu transformierende Funktion wird berechnet zu

$$\begin{aligned} f(s) &= 16\pi^3 \left(\lim_{s \rightarrow \infty} I_{abs}(s)s^4 - I_{abs}(s)s^4 \right) \\ &= 16\pi^3 (P - (I_{abs}(s) - D)s^4 + Dhs^6) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Da der Grenzwert $\lim_{s \rightarrow 0} I_{abs}(s)s^4 = 0$ gilt

$$\lim_{s \rightarrow 0} f(s) = 16\pi^3 P \quad (3.28)$$

Damit kann $f(s)$ für Werte zwischen Null und dem ersten Messpunkt linear interpoliert werden.

Durch die Multiplikation der Messdaten $I_{abs}(s)$ mit s^4 wird das Rauschen bei großen Streuvektoren sehr stark angehoben. Um die Kosinustransformation auszuführen und dabei Beiträge dieses Rauschens zu vermeiden wird $f(s)$ mit einer Fensterfunktion multipliziert. In dieser Arbeit wird eine Exponentialfunktion verwendet. Damit erweitert sich $f(s)$ zu

$$f(s) = 16\pi^3 (P - (I_{abs}(s) - D)s^4 + Dhs^6) \exp(-4\pi^2 \sigma^2 s^2) \quad (3.29)$$

Dies bewirkt im Realraum eine Faltung von $K''(z)$ mit $\frac{1}{2} \exp(-\frac{z^2}{4\sigma^2})$, der Kosinustransformierten der Fensterfunktion.

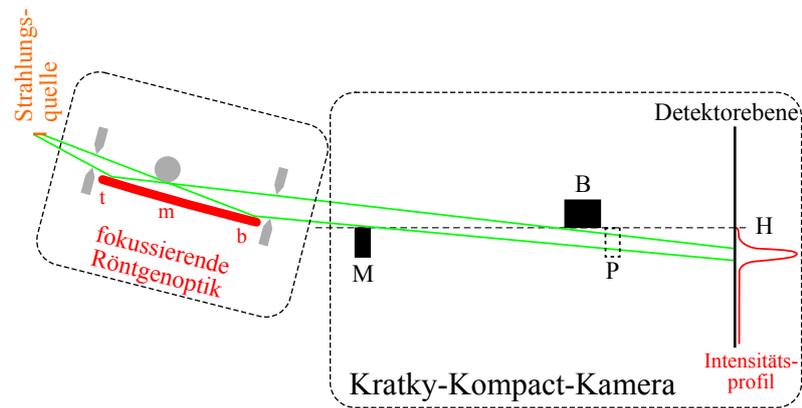
Um eine schnelle Version der Fouriertransformation, die *Fast Fourier Transform*, benutzen zu können ist es nötig 2^N Punkte zu transformieren. Dabei ist N eine natürliche Zahl. Dafür werden die Daten mit Nullen bis zu einer Punktzahl von 2^N aufgefüllt. Die Kosinustransformation wird mit Hilfe der Bibliothek *FFTW*[34] durchgeführt.

3.3. Kratky-Kamera

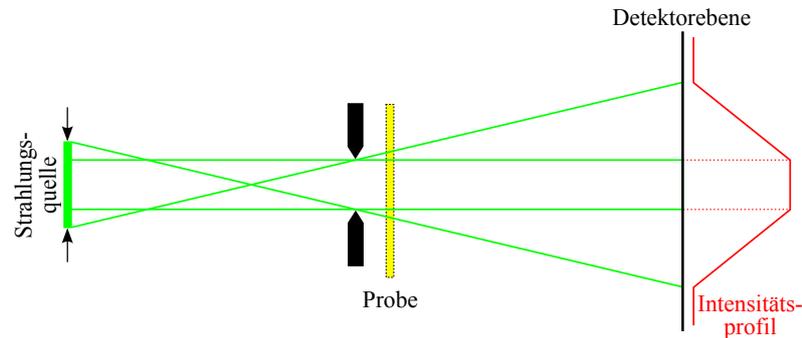
Die Apparatur zur Röntgenkleinwinkelstreuung ist eine Kratky-Kamera [29], hergestellt von der *Anton Paar KG (Graz)*. Der originale Aufbau wurde um eine fokussierende Röntgenoptik der Firma *AXO Dresden* erweitert [35]. Der schematische Aufbau der Kratky-Kamera ist in Abbildung 3.5a dargestellt.

Als Strahlungsquelle kommt eine Long-Fine-Focus-Röntgenröhre zum Einsatz. Der Brennfleck ist $0,4 \cdot 12 \text{ mm}^2$ groß. Das Spektrum der abgegebenen Strahlung setzt sich aus

3. Experimentaltechniken



(a) Seitenansicht der Kratky-Kamera mit dem Kollimationssystem, bestehend aus den Blöcken B und M. Die Probenposition ist mit P bezeichnet.



(b) Draufsicht auf die Kratky-Kamera.

Abbildung 3.5.: Strahlengang der Kratky-Kamera.

der Bremsstrahlung und der charakteristischen Strahlung zusammen (siehe zum Beispiel [36]). Die erzeugte Röntgenstrahlung wird durch die Optik auf den Detektor fokussiert. Das Kollimationssystem, bestehend aus den Blöcken B und M, verhindert Streustrahlung oberhalb der Ebene H.

Die Multilayer-Röntgenoptik nutzt die Bragg-Bedingung zur Umlenkung der Röntgenstrahlung

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta). \quad (3.30)$$

Durch die Wahl des Abstandes d zwischen den Schichten des Spiegels und des Abnahmewinkels θ wird eine Wellenlänge ausgewählt. Damit wird, zusätzlich zur Fokussierung, der Strahl durch die Röntgenoptik auch monochromatisiert. Die Röntgenoptik ist auf die Wellenlänge der Kupfer- K_α -Strahlung von $\lambda_\alpha = 0,154 \text{ nm}$ eingestellt. Als Detektor kommt ein Szintillationszähler mit angeschlossenem Diskriminator von Siemens zum Einsatz.

Der Streuvektor ergibt sich aus der Höhe h des Detektors über dem Primärstrahlmaximum (Streuhöhe)

$$s = \frac{2}{\lambda} \sin(\theta) \approx \frac{2}{\lambda} \frac{h}{2R} = \frac{1}{\lambda} \frac{h}{R}. \quad (3.31)$$

Wobei R den Abstand Probe-Detektor bezeichnet, der in diesem Fall 200 mm beträgt.

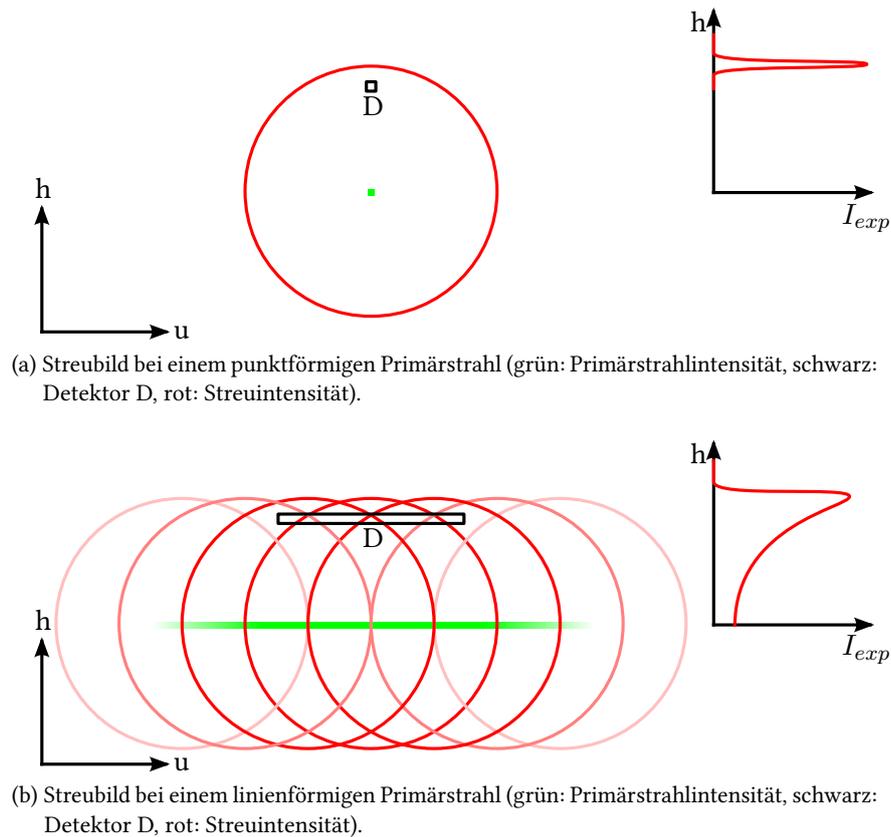


Abbildung 3.6.: 2D-Streubild eines isotropen Streuers mit einem Maximum und die dazugehörige 1D-Intensität.

In Abbildung 3.5b ist der Strahlengang der Kratky-Kamera von oben dargestellt. Durch die linienförmige Strahlungsquelle wird die Primärstrahlintensität gegenüber einer punktförmigen Strahlungsquelle erhöht. Das Primärstrahlprofil am Detektor ist trapezförmig. Die maximale Intensität wird in der Mitte, dem Plateau, erreicht. Die Intensität nimmt zu beiden Seiten linear ab. Das trapezförmige Primärstrahlprofil führt zu einer Verschmierung der Daten. Für isotrope Streuer kann jedoch auf das Streubild bei einem punktförmigen Primärstrahl zurückgerechnet werden. Die Erläuterung eines Entschmieralgorithmus erfolgt im nächsten Abschnitt.

3.3.1. Entschmierung

Entstehung der verschmierten Streukurve

Der Ursprung der Verschmierung soll an einem Gedankenexperiment verdeutlicht werden. Ein isotroper Streuer mit einem einzelnen Streubeitrag bei einer bestimmten Streuhöhe h^* soll untersucht werden. Bei Beleuchtung mit einem punktförmigen Primärstrahl ist auf einem zweidimensionalen Detektor ein Ring mit dem Radius h^* zu sehen, wie in Abbildung 3.6a dargestellt. Werden die Streubeiträge mit einem punktförmigen Detektor entlang der h -Achse gemessen, so ergibt sich der in Abbildung 3.6a oben rechts gezeigte

3. Experimentaltechniken

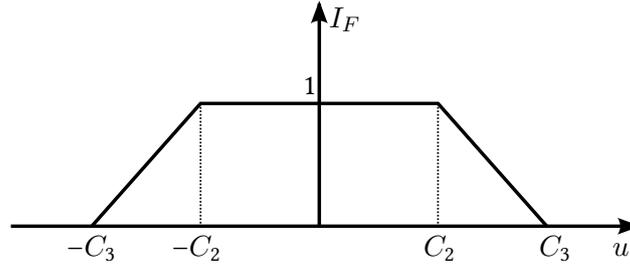


Abbildung 3.7.: Normiertes Primärstrahlprofil I_F .

Intensitätsverlauf. Erfolgt die Messung am selben Streuer dagegen mit einem linienförmigen Primärstrahl, so erfolgt die Streuung an jedem Punkt, der vom Primärstrahl beleuchtet wird. Das zweidimensionale Detektorbild ist eine Überlagerung von Ringen, die jeweils etwas entlang der u -Achse verschoben sind. In Abbildung 3.6b sind der Übersichtlichkeit halber nur einige dieser Ringe dargestellt. Die Streuintensität dieser Ringe richtet sich nach der Primärstrahlintensität an der Position der Streuzentren. Im hier genutzten Aufbau werden die Streubeiträge mit einem Detektor mit rechteckiger Öffnung gemessen. Die gemessene Intensität entspricht dem Anteil der Ringe im Detektorfenster. Für kleine h werden bereits Streubeiträge der Probe gemessen. Diese stammen von weiter aussen liegenden, beleuchteten Probesteilen. Dieser Beitrag nimmt bis h^* zu. Für $h > h^*$ werden keine Streubeiträge mehr erfasst.

Mathematische Herleitung

Zwei Dinge unterscheiden die Strahlführung einer Kratky-Kamera von einer herkömmlichen Röntgenstreuanlage. Das ist zum einen der linienförmige Primärstrahl, der zu einer trapezförmigen Primärstrahlintensität führt (siehe Abbildung 3.5b). Zum anderen ist der Detektor nicht punktförmig, sondern ein Schlitz mit einer Breite $2C_1$ und einer Höhe h_D .

Die Primärstrahlintensität $I_p(u)$ lässt sich in einen Beitrag, der die Form des Primärstrahlprofils wiedergibt, $I_F(u)$, und in einen Skalierungsfaktor zerlegen. Der Skalierungsfaktor ist die Wanderspaltintensität I_{WSP} . Das normierte Primärstrahlprofil I_F ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Es ist einheitenlos und im Plateau auf eins normiert. Die Primärstrahlintensität am Ort u berechnet sich zu

$$I_p(u) = I_F(u) \cdot I_{WSP} . \quad (3.32)$$

Die Einheit der Wanderspaltintensität und damit auch die der Primärstrahlintensität ist Zählrate pro Primärstrahlbreite.

Zunächst wird ein *punktförmiger Detektor* bei einem *linienförmigen Primärstrahl* betrachtet. Die Erläuterung erfolgt an Abbildung 3.8, in der die Detektorebene gezeigt wird. Der Detektor bewegt sich während einer Messung entlang der Achse h . Der Primärstrahl ist in Richtung u ausgedehnt.

Abbildung 3.8a zeigt die Detektorebene mit einem punktförmigen Detektor. Durch den *linienförmigen Primärstrahl* erfolgt eine Streuung auch für Punkte $u \neq 0$. Im Detektor D (vgl. 3.8a) werden die Streubeiträge I_0 eines Streuers bei u mit der Streuhöhe b detektiert. Die Intensität dieser Streuung, gemessen mit einem punktförmigen Primärstrahl, wäre

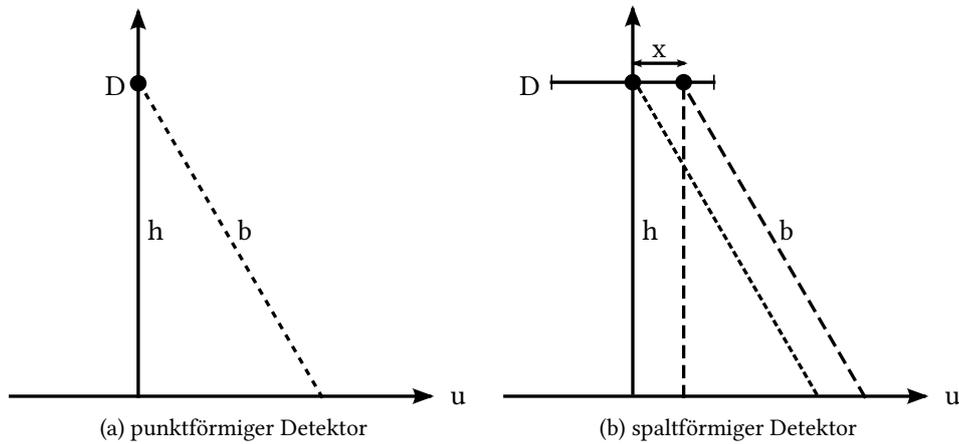


Abbildung 3.8.: Skizze der Detektorebene (D: Detektor, h: Bewegungsachse des Detektors und Streuhöhe der verschmierten Daten, b: Streuhöhe der unverschmierten Daten, u: Richtung des Primärstrahles, x: Verschiebung des punktförmigen Detektors)

$I_0(b)$. Diese Streubeiträge werden mit der Form des Primärstrahls $I_F(u)$ gewichtet. Für die Intensität $I_{exp}(h)$ im Detektor gilt:

$$I_{exp}(h) = \int_{u=-\infty}^{\infty} I_F(u) I_0(b) du. \quad (3.33)$$

Zwischen u , b und h gilt $b^2 = h^2 + u^2$. Somit ergibt sich die gemessene Intensität für einen Streuer, in einem in u -Richtung ausgedehnten Primärstrahl, zu

$$I_{exp}(h) = \int_{u=-\infty}^{\infty} I_P(u) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du. \quad (3.34)$$

Dabei ist I_0 die Intensität pro Primärstrahlbreite mit der Einheit $1/s\cdot mm$.

Nun wird der punktförmige Detektor durch einen Spalt mit der Breite $2C_1$ ersetzt. Die Detektorebene für diese Anordnung ist in Abbildung 3.8b dargestellt. Es wird nicht nur in der Detektormitte bei $u = 0$ Strahlung detektiert, sondern auch außerhalb. Im um x verschobenen Punkt im Detektor ergibt sich die Intensität analog zu Gleichung (3.34). Der Unterschied besteht nur in der geänderten Position im Primärstrahlprofil

$$I_{exp}(h, x) = \int_{u=-\infty}^{\infty} I_F(u + x) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du. \quad (3.35)$$

Da die Daten im Detektor nicht orts aufgelöst gemessen werden, wird über x integriert. Die Grenzen sind durch die Breite des Detektorspaltes $2C_1$ gegeben:

$$I_{exp}(h) = \int_{x=-C_1}^{C_1} \int_{u=-\infty}^{\infty} I_F(u + x) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du dx. \quad (3.36)$$

3. Experimentaltechniken

Die unverschmierte Intensität $I_0(b)$ ist in diesem Fall normiert auf die Primärstrahlbreite und die Detektorbreite. Daraus ergibt sich als Einheit $1/s\text{-mm}^2$. Da nur die Intensitätsverteilung des Primärstrahls I_F von x abhängt, kann die Gleichung wie folgt umgeschrieben werden:

$$I_{exp}(h) = \int_{u=-\infty}^{\infty} \left(\int_{x=-C_1}^{C_1} I_F(u+x) dx \right) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du. \quad (3.37)$$

Die Variablentransformation $x = u' - u$ führt zum Ergebnis für die Detektorintensität $I_{exp}(h)$:

$$I_{exp}(h) = \int_{u=-\infty}^{\infty} V(u) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du \quad (3.38)$$

mit

$$V(u) = \int_{u'=u-C_1}^{u+C_1} I_F(u') du'. \quad (3.39)$$

Die verschmierte Intensität ist demnach eine Faltung aus der Intensität $I_0(b)$ und einer Funktion $V(u)$, die nur von der Geometrie des Primärstrahles und der Größe des Detektorspaltes abhängt.

Alle Überlegungen bis hierher sind für beliebige integrierbare Primärstrahlprofile gültig. Zur weiteren Vereinfachung wird nun ein symmetrisches trapezförmiges Primärstrahlprofil angenommen, wie es bei der Justage der Kratky-Kamera entsteht (vgl. Abbildung 3.7). Für ein symmetrisches Primärstrahlprofil gilt $V(u) = V(-u)$. Nach der Variablentransformation $b^2 = h^2 + u^2$ und Nutzung der Symmetrie des Primärstrahl ergibt sich:

$$I_{exp}(h) = \int_{u=-\infty}^0 V(u) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du + \int_{u=0}^{\infty} V(u) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du \quad (3.40)$$

$$= - \int_{\tilde{u}=\infty}^0 V(-\tilde{u}) I_0(\sqrt{h^2 + \tilde{u}^2}) d\tilde{u} + \int_{u=0}^{\infty} V(u) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du \quad (3.41)$$

$$= \int_{\tilde{u}=0}^{\infty} V(-\tilde{u}) I_0(\sqrt{h^2 + \tilde{u}^2}) d\tilde{u} + \int_{u=0}^{\infty} V(u) I_0(\sqrt{h^2 + u^2}) du \quad (3.42)$$

$$= \int_{b=h}^{\infty} \frac{V(-\sqrt{b^2 - h^2}) + V(\sqrt{b^2 - h^2})}{2\sqrt{b^2 - h^2}} I_0(b) db^2 \quad (3.43)$$

$$= \int_{b=h}^{\infty} G(b^2 - h^2) I_0(b) db^2. \quad (3.44)$$

mit der Verschmierfunktion

$$G(b^2 - h^2) = \begin{cases} \frac{V(-\sqrt{b^2 - h^2}) + V(\sqrt{b^2 - h^2})}{2\sqrt{b^2 - h^2}} & \text{für } b^2 - h^2 > 0 \\ 0 & \text{für } b^2 - h^2 \leq 0 \end{cases} \quad (3.45)$$

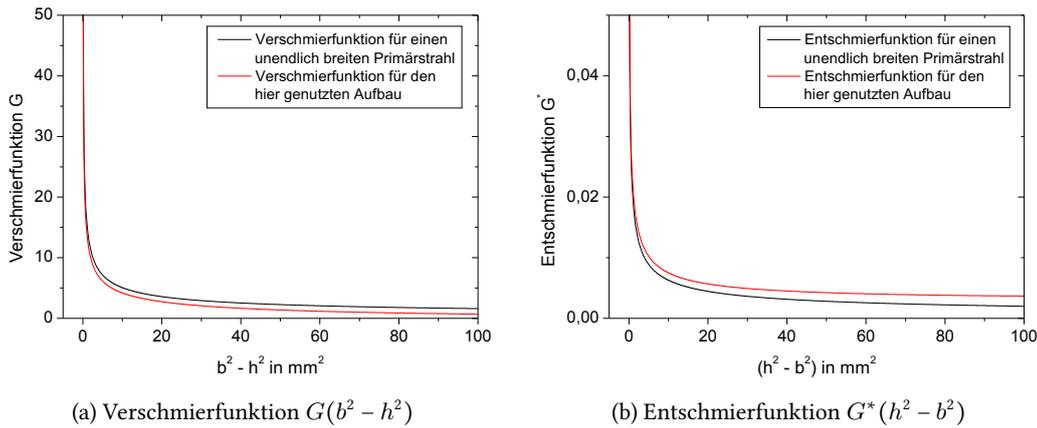


Abbildung 3.9.: Verschmierfunktion (a) und Entschmierfunktion (b) für einen unendlich breiten Primärstrahl (schwarz) und einen trapezförmigen Primärstrahl mit $C_2 = 3,8$ mm und $C_3 = 13,8$ mm, jeweils mit $C_1 = 8$ mm (rot)

Die Verschmierfunktion $G(b^2 - h^2)$ ist die verschmierte Intensität einer Streukurve $I_0(b)$ mit einem deltaförmigen Peak bei $b = h$. In Abbildung 3.9a ist die Verschmierfunktion $G(b^2 - h^2)$ für ein trapezförmiges Primärstrahlprofil mit $C_2 = 3,8$ mm und $C_3 = 13,8$ mm und einem Detektorspalt mit einer Breite von $C_1 = 8$ mm dargestellt.

Entschmierung nach Strobl

Um die Verschmierung der Daten rückgängig zu machen, existieren mehrere Lösungen (u.a. [30, 37–39]). Für diese Arbeit wird die Methode nach Strobl [30] verwendet. Diese Methode benötigt keine vorherige Behandlung der Daten, wie z.B. Glättung. Die Datenpunkte müssen zudem nicht äquidistant sein. Außerdem lässt sich mit dieser Methode die Entwicklung der Messunsicherheiten beschreiben. Deswegen soll der Gedankengang dieser Methode hier wiedergegeben werden.

Die Grundidee dieser Methode besteht zunächst in der Berechnung einer integralen Intensität $T(b)$ direkt aus der verschmierten Intensität $I_{exp}(h)$, aus welcher die gesuchte Intensität $I_0(b)$ bestimmt wird. Die integrale Intensität $T(b)$ ist definiert durch:

$$T(b) = \int_{b'=b}^{\infty} I_0(b') db'^2. \quad (3.46)$$

Der Vergleich zur mathematischen Struktur von Gleichung (3.44) für die Intensität $I_{exp}(h)$ legt folgendes Vorgehen nahe. Angenommen es existiert eine gesuchte Funktion $G^*(h^2 - b^2)$, die Entschmierfunktion, für die gilt:

$$T(b) = \int_{h=b}^{\infty} G^*(h^2 - b^2) I_{exp}(h) dh^2. \quad (3.47)$$

3. Experimentaltechniken

Wobei b die Strehöhe der unverschmierten Intensität ist. Dann müsste für die Entschmierfunktion nach Gleichung (3.44) und Gleichung (3.47) gelten:

$$T(b) = \int_{h=b}^{\infty} G^*(h^2 - b^2) \left(\int_{b'=h}^{\infty} G(b'^2 - h^2) I_0(b') db'^2 \right) dh^2. \quad (3.48)$$

Die Integrationsreihenfolge kann umsortiert werden und wegen des Verschwindens der Verschmierfunktion G für $b^2 - h^2 \leq 0$ nach Gleichung (3.45) ergibt sich:

$$T(b) = \int_{b'=b}^{\infty} I_0(b') \left(\int_{h=b}^{b'} G^*(h^2 - b^2) G(b'^2 - h^2) dh^2 \right) db'^2. \quad (3.49)$$

Falls für G und G^* gilt

$$\int_{h=b}^{b'} G^*(h^2 - b^2) G(b'^2 - h^2) dh^2 = \text{const}(b'^2, b^2) = 1, \quad (3.50)$$

kann somit die integrale Intensität $T(b)$ allein aus der verschmierten Intensität $I_{exp}(h)$ ermittelt werden.

Gleichung (3.50) ist zu lösen, um die Entschmierfunktion G^* zu bestimmen. Die Entschmierfunktion G^* ist in Abbildung 3.9b beispielhaft für einen unendlich breiten Primärstrahl und für das hier verwendete Primärstrahlprofil dargestellt. Die über einen beliebigen Bereich integrierte Intensität $I_0(b)$ ergibt sich aus der integralen Intensität $T(b)$ zu:

$$\int_{b_1}^{b_2} I_0(b) db^2 = T(b_2) - T(b_1). \quad (3.51)$$

Aus der Ableitung der integralen Intensität nach b^2 ergibt sich die pinhole-Intensität $I_0(b)$

$$I_0(b) = -\frac{dT(b)}{db^2}. \quad (3.52)$$

Für einen unendlich breiten Primärstrahl, d.h. $C_2 \rightarrow \infty$ können G und G^* analytisch angegeben werden. Die Geometriefunktion $V(u)$ aus Gleichung (3.39) vereinfacht sich zu:

$$V(u) = 2C_1. \quad (3.53)$$

Für die Verschmierfunktion G ergibt sich nach Gleichung (3.45)

$$G(b^2 - h^2) = \begin{cases} \frac{2C_1}{\sqrt{b^2 - h^2}} & \text{für } b^2 - h^2 > 0 \\ 0 & \text{für } b^2 - h^2 \leq 0. \end{cases} \quad (3.54)$$

Für den unendlich breiten Primärstrahl ist die Verschmierfunktion G in Abbildung 3.9a eingezeichnet. Die Verschmierfunktion für eine endliche Primärstrahlbreite fällt schneller ab als für $C_2 \rightarrow \infty$.

Die Berechnung der Entschmierfunktion G^* erfolgt mit Gleichung (3.50). Diese vereinfacht sich zu

$$\int_{h=b'}^b G^*(h^2 - b'^2) \frac{2C_1}{\sqrt{b^2 - h^2}} dh^2 = 1. \quad (3.55)$$

Die Lösung für die Entschmierfunktion G^* ist

$$G^* = \frac{1}{2\pi C_1 \sqrt{h^2 - b'^2}}. \quad (3.56)$$

In Abbildung 3.9b ist die Entschmierfunktion G^* für einen unendlich breiten Primärstrahl dargestellt. Für große $h^2 - b'^2$ nähert sich die Entschmierfunktion asymptotisch der Null. Bei einer endlichen Primärstrahlbreite ist der asymptotische Wert für G^* endlich.

Numerische Umsetzung des Entschmieralgorithmus

Nachdem die Idee der Methode gezeigt wurde und nach der analytischen Beschreibung sollen nun noch einige Bemerkungen zur numerischen Umsetzung erfolgen.

Die Messwerterfassung und die Auswertung erfolgen mit Hilfe eines Computers. Das für die Entschmierung zu Beginn dieser Arbeit genutzte Programm war zu dem Zeitpunkt etwa 18 Jahre alt. Es war nicht dokumentiert und ließ sich nicht mehr auf modernen Betriebssystemen neu übersetzen (compilieren) und sich damit nicht in ein neu geschaffenes Messwerterfassungssystem integrieren [35]. Daher wurde aufbauend auf [30] und persönlicher Kommunikation mit Prof. Strobl ein neues, dokumentiertes plattformunabhängiges Computerprogramm in Qt/C++ geschrieben. Die Bedienung des Programms und die benutzten Datenformate sind in Anhang A erläutert.

Die Gleichung (3.50) wird diskretisiert, um die Entschmierfunktion zu berechnen. Die Gleichung kann für eine Reihe äquidistanter Punkte t_i

$$t_i = (h_k^2 - b_l^2) = (k - l)\Delta t = i\Delta t \quad (3.57)$$

in eine Summe umgewandelt werden:

$$\Delta t \sum_{i=0}^j \bar{G}_i^* \bar{G}_{j-i+1} = 1 \quad , \quad j = 0, 1, 2, \dots, j_m. \quad (3.58)$$

Für jedes j kann die Entschmierfunktion \bar{G}_j^* aus den vorherigen Werten rekursiv bestimmt werden. Durch j_m ist eine obere Grenze für das Argument von G^* gegeben. Der Wert von j_m hängt vom Messbereich der Daten ab. Dabei sind \bar{G}_i^* und \bar{G}_i Mittelwerte, für die gilt:

$$\begin{aligned} G[t = (i-1)\Delta t] &\leq \bar{G}_i \leq G[t = i\Delta t] \\ G^*[t = (i-1)\Delta t] &\leq \bar{G}_i^* \leq G^*[t = i\Delta t]. \end{aligned}$$

Die Verschmierfunktion $G(b^2 - h^2)$ lässt sich aus dem Primärstrahlprofil berechnen, hat aber bei $t = 0$ eine Singularität (vgl. Abbildung 3.9a). Strobl gibt keinen Hinweis auf die numerische Behandlung dieser Singularität. Das zu lösende Problem besteht darin, einen Wert für \bar{G}_0 zu finden, so dass G^* monoton fallend bleibt. Die Entschmierfunktion

3. Experimentaltechniken

G^* muss monoton fallend sein, da der Einfluß von Streuung für weiter außen auf dem Primärstrahl liegende Streuzentren immer geringer wird. Außerdem führt eine ansteigende Entschmierfunktion G^* zu ansteigenden Bereichen in der integralen Intensität $T(b)$. Das führt zu negativen Werten für die Ableitung nach b^2 und damit unphysikalische negative Streubeiträge.

Soliman, Jungnickel und Meister [39] haben für ihr auf Fouriertransformation beruhendes Entschmierverfahren \bar{G}_0 so berechnet, dass die Singularität numerisch handhabbar wird. Die von ihnen genutzte Mittelung zur Berechnung von \bar{G}_0 wird auch hier verwendet:

$$\bar{G}_0 = \frac{1}{\Delta t} \int_{-\sqrt{\Delta t}}^{\sqrt{\Delta t}} V(t) dt + \frac{V(\sqrt{\Delta t})}{\sqrt{\Delta t}}. \quad (3.59)$$

Alle weiteren Punkte der Verschmierfunktion \bar{G}_i lassen sich mit der diskretisierten Form von Gleichung (3.45) berechnen

$$\bar{G}_i = \frac{V(-\sqrt{i\Delta t}) + V(\sqrt{i\Delta t})}{2\sqrt{i\Delta t}}. \quad (3.60)$$

Für ein symmetrisches Primärstrahlprofil entsprechend

$$\bar{G}_i = \frac{V(\sqrt{i\Delta t})}{\sqrt{i\Delta t}}. \quad (3.61)$$

Die Berechnung der Entschmierfunktion erfolgt durch Umformung von Gleichung (3.58) zu:

$$\bar{G}_0^* = \frac{1}{\Delta t \bar{G}_0} \quad (3.62)$$

$$\bar{G}_j^* = \frac{1}{\bar{G}_0} \left(1 - \Delta t \sum_{i=1}^{j-1} \bar{G}_i^* \bar{G}_{j-i+1} \right). \quad (3.63)$$

Eine Messung besteht aus den um den Untergrund korrigierten Intensitäten $I_{exp,k}(h_0)$ bis $I_{exp,k}(h_N)$. Die Intensitäten wurden bei einer Höhe über dem Primärstrahl von $h_0 \dots h_N$ aufgenommen. Die Berechnung der integralen Intensität $T(b)$ erfolgt durch Diskretisierung von Gleichung (3.47):

$$T(b_i) = \Delta t \sum_{j=i}^{\infty} \bar{G}_{j-i}^* I_{exp,k}(h_j). \quad (3.64)$$

Hierbei wird deutlich, dass der Messbereich der Daten nicht unendlich groß ist. Für die integrale Intensität an einem Punkt $T(b_i)$ wird die Intensität für $b \geq b_i$ aufsummiert. Bei einem begrenzten Messbereich ist notwendigerweise der Teil von $T(b)$ für große b ungenau bzw. falsch. Es ist ein Kriterium nötig, bis zu welchem b die Berechnung der integralen Intensität $T(b)$ noch sinnvoll ist.

Abbildung 3.9b zeigt, dass sich die Entschmierfunktion G^* für große Argumente einem konstanten asymptotischen Wert nähert. Diese Konstante kann aus dem Integral in

Gleichung (3.50) gezogen werden. Damit ergibt sich der Wert der Entschmierfunktion für große $(h^2 - b^2)$ zu

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G^*(t) = \frac{1}{\int_{t'=0}^{\infty} G(t') dt'}. \quad (3.65)$$

Dieser asymptotische Wert für G^* gelte für $t \geq C_4^2$, damit ist G^* für $t \geq C_4^2$. Das Integral über die Entschmierfunktion G^* im Bereich $C_4^2 \leq t \leq t_{max}$ ist eine lineare Funktion mit dem Anstieg $C_4^2 - t_{max}$.

$$\int_{C_4^2}^{t_{max}} G^*(t') dt' = (C_4^2 - t_{max}) \lim_{t \rightarrow \infty} G^*(t) \quad (3.66)$$

Ist die verschmierte Intensität $I_{exp}(h)$ an den Punkten h_0, \dots, h_N gemessen worden, so ergibt sich t_{max} für $b = 0$ zu

$$t_{max} = h_N^2 - b^2 = h_N^2. \quad (3.67)$$

Die Bestimmung von C_4 erfolgt durch die Suche nach $t^* = C_4^2$ für das gilt

$$\left| \int_{t^*}^{t_{max}} G^*(t') dt' - (t^* - t_{max})G^*(t_{max}) \right| \leq \varepsilon \quad (3.68)$$

Die vorher festgelegte Genauigkeit ε ist in dieser Arbeit 10^{-3} .

Die Konstante C_4 wird Einflussbereich genannt. Um die integrale Intensität bis zu b hinreichend genau berechnen zu können, muss der Messbereich mindestens bis zu $h_{max} = \sqrt{b^2 + C_4^2}$ reichen. D.h. die integrale Intensität ergibt sich zu

$$T(b_i) = \Delta t \sum_{j=i}^N \bar{G}_{j-i}^* I_{exp,k}(h_j) \quad (3.69)$$

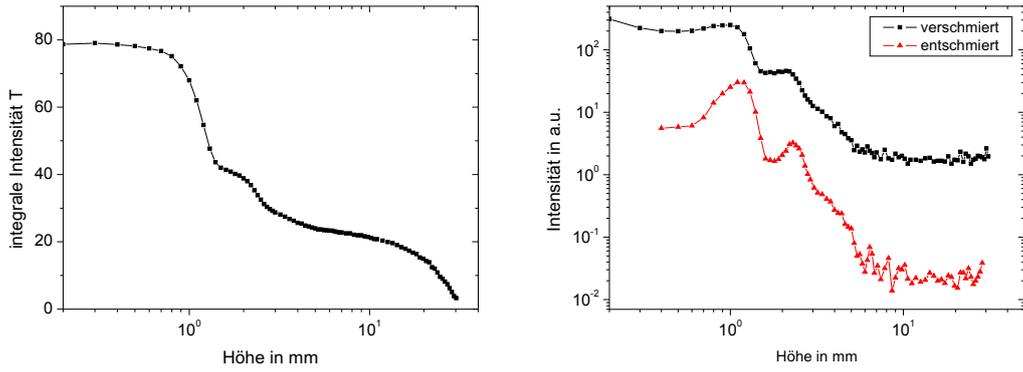
mit $h_0 \leq b_i \leq \sqrt{h_{max}^2 - C_4^2}$. Nun muss die Ableitung nach b^2 gebildet werden, um die entschmierte Intensität I_0 nach Gleichung (3.52) zu bestimmen. Die integrale Intensität ist für eine beispielhafte Messung in Abbildung 3.10a berechnet und dargestellt.

Für die Berechnung der entschmierten Intensität $I_0(b)$ ist es sinnvoll Zwischenschritte zu vermeiden, damit sich Rundungsfehler nicht summieren. Die erste Ableitung der integralen Intensität $T(b)$ wird deshalb direkt aus der Entschmierfunktion bestimmt. Für die erste Ableitung gilt der folgende Zusammenhang zur entschmierten Intensität:

$$I_0(b) = -\frac{dT(b)}{db^2} = -\frac{db}{db^2} \frac{dT(b)}{db} = -\frac{1}{2b} I_1(b) \quad (3.70)$$

mit $I_1(b) = \frac{dT(b)}{db}$.

3. Experimentaltechniken



(a) Integrale Intensität.

(b) Streuintensität vor und nach der Entschmierung.

Abbildung 3.10.: Entschmierung am Beispiel einer Messung von PEO1.

Für die numerische Stabilität der Ableitung ist es nötig, die Daten mit Hilfe des Differenzenquotienten abzuleiten. Dabei wird über $m + 1$ Punkte gemittelt.

$$-\bar{I}_1\left(\frac{b_i + b_{i+m}}{2}\right) = \frac{1}{b_{i+m} - b_i} (T(b_i) - T(b_{i+m})) \quad (3.71)$$

$$= \frac{1}{b_{i+m} - b_i} \left(\Delta t \sum_{j=i}^N \bar{G}_{j-i}^* I_{exp,k}(h_j) - \Delta t \sum_{j=i+m}^N \bar{G}_{j-(i+m)}^* I_{exp,k}(h_j) \right) \quad (3.72)$$

Unter Berücksichtigung der überlappenden Summationsbereiche von $i + m$ bis N läßt sich die gemittelte erste Ableitung der integralen Intensität $\bar{I}_1(b)$ aus den verschmierten Daten wie folgt berechnen:

$$-\bar{I}_1\left(\frac{b_i + b_{i+m}}{2}\right) = \frac{\Delta t}{b_{i+m} - b_i} \times \left(\sum_{j=i}^{i+m} \bar{G}_{j-i}^* I_{exp,k}(h_j) - \sum_{j=i+m+1}^N (\bar{G}_{j-i}^* - \bar{G}_{j-(i+m)}^*) I_{exp,k}(h_j) \right). \quad (3.73)$$

Nach Gleichung (3.70) kann nun die entschmierte Intensität I_0 berechnet werden

$$I_0\left(\frac{b_i + b_{i+m}}{2}\right) = \frac{1}{b_i + b_{i+m}} \cdot \left(-\bar{I}_1\left(\frac{b_i + b_{i+m}}{2}\right) \right) \quad (3.74)$$

Für eine Beipielmessung sind die ver- und die entschmierte Intensität in Abbildung 3.10b zum Vergleich dargestellt. Die Entschmierung erfolgte mit $m = 2$, d.h. es wurde für die Berechnung des Differenzenquotienten über drei Punkte gemittelt.

Fehlerfortpflanzung

Nachdem die Entschmierung erläutert wurde, soll nun die Entwicklung der Messunsicherheiten während der Entschmierung betrachtet werden. Jede Messungen mit Röntgenstrahlen enthält mindestens die Messunsicherheiten, die sich aus der zufälligen Streuung der

Röntgenstrahlen ergeben. Die Zeitpunkte der Abstrahlung der einzelnen Röntgenquanten sind Poisson-verteilt. Entsprechend sind auch die vom Detektor gemessenen Ereignisse Poisson-verteilt. Die gemessenen Intensitäten seien ι_{exp} und haben die Mittelwerte $\langle \iota_{exp} \rangle$, die der im Detektor über eine gewisse Zeit gemittelten Intensität entsprechen.

$$\iota_{exp} = [\iota_{exp}(h_1), \iota_{exp}(h_2), \dots, \iota_{exp}(h_N)] \quad (3.75)$$

$$\langle \iota_{exp} \rangle = [I_{exp}(h_1), I_{exp}(h_2), \dots, I_{exp}(h_N)] \quad (3.76)$$

Die einzelnen Messungen sind statistisch unabhängig voneinander. Deshalb kann die Varianz der Messergebnisse entsprechend [30] wie folgt berechnet werden:

$$\langle \Delta \iota_{exp}(h_i)^2 \rangle = \frac{\langle \iota_{exp}(h_i) \rangle}{t} \simeq \frac{I_{exp}(h_i)}{t} = \frac{N(h_i)}{t^2}. \quad (3.77)$$

Die integrale Intensität τ mit dem Mittelwert $\langle \tau \rangle$ ist analog zu Gleichung (3.69) definiert.

$$\tau(b_i) = \Delta t \sum_{j=i}^N \bar{G}_{j-i}^* \iota_{exp}(h_j) \quad (3.78)$$

$$\tau = [\tau(b_1), \tau(b_2), \dots, \tau(b_N)] \quad (3.79)$$

$$\langle \tau \rangle = [T(b_1), T(b_2), \dots, T(b_N)] \quad (3.80)$$

Die Mittelwerte ergeben den von oben bekannten Mittelwert der integrale Intensität $T(b_i)$. Die Varianz ergibt sich zu

$$\langle \Delta \tau(b_i)^2 \rangle = (\Delta t)^2 \sum_{j=i}^N (\bar{G}_{j-i}^*)^2 \langle \Delta \iota_{exp}(h_j)^2 \rangle \quad (3.81)$$

Als eine Summe über eine große Zahl statistisch unabhängiger Variablen ist $\tau(b_i)$ näherungsweise gaussverteilt. Demzufolge liegt der wahre Wert mit hoher Wahrscheinlichkeit (87%) im Intervall von $\pm 1, 5\sigma$ um den Mittelwert:

$$\langle \tau(b_i) \rangle - 1, 5\sqrt{\langle \Delta \tau(b_i)^2 \rangle} \leq T(b_i) \leq \langle \tau(b_i) \rangle + 1, 5\sqrt{\langle \Delta \tau(b_i)^2 \rangle} \quad (3.82)$$

Analog den Intensitäten ι_{exp} mit den Mittelwerten $\langle \iota_{exp} \rangle$ werden die mit Messunsicherheiten behafteten Größen

$$\iota_1 = [\iota_1(b_0), \iota_1(bb_1), \dots, \iota_1(h_N)] \quad (3.83)$$

$$\langle \iota_1 \rangle = [I_1(b_0), I_1(b_1), \dots, I_1(b_N)] \quad (3.84)$$

$$\iota_0 = [\iota_0(b_1), \iota_0(b_2), \dots, \iota_0(b_N)] \quad (3.85)$$

$$\langle \iota_0 \rangle = [I_0(b_0), I_0(b_1), \dots, I_0(b_N)] \quad (3.86)$$

definiert. Die Varianz $\langle \Delta \iota_1(b_i)^2 \rangle$ ergibt sich zu

$$\langle \Delta \iota_1(b_i)^2 \rangle = \frac{\Delta t}{b_{i+m} - b_i} \times \left(\sum_{j=i}^{i+m} (\bar{G}_{j-i}^*)^2 \langle \Delta \iota_{exp}(h_j)^2 \rangle - \sum_{j=i+m+1}^N (\bar{G}^*(j-i) - \bar{G}_{j-(i+m)}^*)^2 \langle \Delta \iota_{exp}(h_j)^2 \rangle \right). \quad (3.87)$$

3. Experimentaltechniken

Die Varianz $\langle \Delta \iota_0(b_i)^2 \rangle$ wird nach Gleichung (3.70) berechnet:

$$\langle \Delta \iota_0(b_i)^2 \rangle = \frac{1}{2b_i} \langle \Delta \iota_1(b_i)^2 \rangle. \quad (3.88)$$

Die entschmierte Intensität $\iota_0(b_i)$ ist, wie die integrale Intensität $\tau(b_i)$, näherungsweise gaussverteilt. Der wahre Wert liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit im Bereich

$$\langle \iota_0(b_i) \rangle - 1,5\sqrt{\langle \Delta \iota_0(b_i)^2 \rangle} \leq I_0(b_i) \leq \langle \iota_0(b_i) \rangle + 1,5\sqrt{\langle \Delta \iota_0(b_i)^2 \rangle}. \quad (3.89)$$

3.3.2. Bestimmung der Absolutintensität

Um aus den entschmierten Daten die Absolutintensität zu berechnen, muss vorher die Primärstrahlintensität gemessen werden. Weiterhin muss die Untergrundstreuung und die Absorption der Probe berücksichtigt werden.

Messung der Primärstrahlintensität

Zur Bestimmung der Primärstrahlintensität muss der Primärstrahl abgeschwächt werden, um den Detektor nicht zu zerstören. Dafür haben sich zwei Methoden etabliert: Zum einen kann der Primärstrahl mit einem Absorber abgeschwächt werden. Die gemessene Anzahl Photonen wird durch die Transmission des Absorbers geteilt, um die Primärstrahlintensität zu ermitteln. Um die Fehler bei der Bestimmung der Primärstrahlintensität möglichst gering zu halten, muss die Transmission des Absorbers sehr genau bekannt sein.

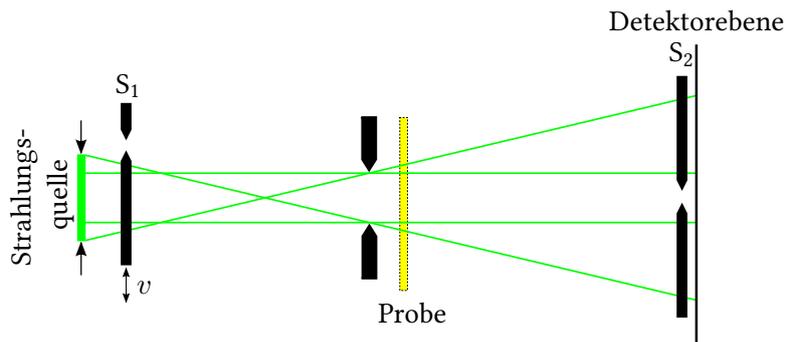
Die andere Methode der Abschwächung des Primärstrahles erfolgt auf rein mechanische Weise, wie von Stabinger und Kratky in [40] beschrieben. Hierbei erfolgt die Abschwächung durch zwei vertikal eingesetzte Spalte. Die Anordnung ist in Abbildung 3.11a zu sehen. Ein Spalt (S_1) wird vor der Strahlungsquelle positioniert. Er ist beweglich und kann mit konstanter Geschwindigkeit v den gesamten Primärstrahl durchfahren. Der zweite Spalt (S_2) wird fest vor dem Detektor plaziert, im Bereich des Plateaus. Bewegt sich der Spalt S_1 durch den Primärstrahl, so registriert der Detektor N Photonen bei einer Durchfahrt. Die Zahl der detektierten Photonen hängt von den Breiten der Spalte (L_1, L_2), der Geschwindigkeit v und der Anzahl der Durchfahrten i ab. Die Primärstrahlintensität kann nach folgender Formel berechnet werden [40]:

$$I_{WSP} = \frac{Nv}{L_1 L_2 i}. \quad (3.90)$$

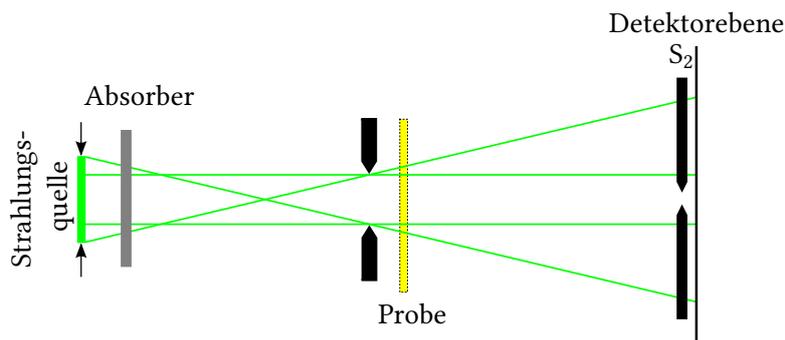
Dies ergibt die Primärstrahlintensität pro Primärstrahlbreite im Bereich des Plateaus mit der Einheit $1/s \cdot mm$. Bei dem hier verwendeten Wanderspaltssystem ist $v = 0,208 \text{ cm/s}$, $L_1 = 32 \mu\text{m}$ und $L_2 = 98 \mu\text{m}$. Damit ergibt sich die Primärstrahlintensität zu

$$I_{WSP} = 663,256 \frac{N}{i} 1/s \cdot mm \quad (3.91)$$

Der Wanderspalt durchläuft den Primärstrahl bei jeder Messung zweimal. Es gilt dementsprechend $i = 2 \cdot n$. Dabei ist n die Anzahl der Messungen.



(a) Messung der Primärstrahlintensität mit einem Wanderspalt



(b) Messung der Primärstrahlintensität mit einem Absorber

Abbildung 3.11.: Spaltanordnung für die Messung der Primärstrahlintensität

Die Bestimmung der Primärstrahlintensität mit dem Wanderspalt verändert die spektrale Zusammensetzung des Primärstrahles nicht. Sie ist besonders für ungefilterte Röntgenstrahlung nutzbar. Für monochromatische Strahlung kann der Aufbau vereinfacht werden. Der mobile Spalt kann durch einen Absorber der Dicke d ersetzt werden (siehe Abbildung 3.11b). Die Transmission T des Absorber hängt exponentiell von der Dicke d ab [36]. Am Detektor werden in einer Zeit t N Photonen detektiert. Ist die Transmission T bekannt, so kann die Primärstrahlintensität entsprechend

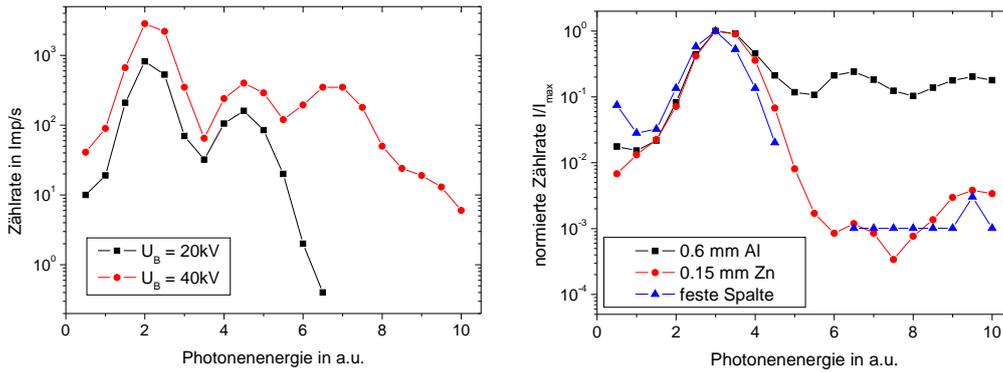
$$I_{WSP} = \frac{1}{TL_2} \frac{N}{t} \quad (3.92)$$

bestimmt werden.

Die Transmission ist im allgemeinen wellenlängenabhängig. Für Strahlung kleinerer Wellenlänge, d.h. höherer Energie, werden Stoffe typischerweise durchlässiger für Strahlung.

Nach der Röntgenoptik ist aus dem kontinuierlichen Strahlungsspektrum der Röntgenröhre ein diskretes Spektrum geworden. Außer der gewünschten Wellenlänge der Kupfer- K_α -Strahlung λ_α erfüllen auch höhere Ordnungen von Teilen der Wellenlänge $n \cdot \lambda_\alpha/n$ die Bragg-Bedingung (Gleichung (3.30)) der Röntgenoptik. Das gilt zum Beispiel für die zweite Beugungsordnung von $\lambda_\alpha/2$ und die dritte Beugungsordnung von $\lambda_\alpha/3$.

3. Experimentaltechniken



(a) Impulshöhenspektrum bei Verwendung eines 0,6 mm dicken Absorbers aus Aluminium für unterschiedliche Beschleunigungsspannungen. (b) normiertes Impulshöhenspektrum für verschiedene Absorber.

Abbildung 3.12.: Photonenergieverteilung für verschiedene Beschleunigungsspannungen und Absorbermaterialien.

Diese Photonen haben Vielfache der Energie der Kupfer- K_{α} -Strahlung. Ihre Intensität ist entsprechend ihrer Position im Bremsspektrum vielfach geringer als die Intensität der Kupfer- K_{α} -Strahlung.

Bei einer normalen Messung ist die Intensität der Kupfer- K_{α} -Strahlung dominierend. Die Anzahl der Detektorimpulse, die durch höherenergetische Strahlung verursacht wird, ist vernachlässigbar. Beim Einsatz eines Absorbers kann es aufgrund der wellenlängenabhängigen Transmission zu einer relativen Verschiebung der Intensität für verschiedene Energien kommen.

Dieser Effekt ist in Abbildung 3.12b für einen Absorber aus Aluminium mit einer Dicke von 0,6 mm dargestellt. In der energieaufgelösten Darstellung der Zählrate sind mehrere Maxima zu erkennen. Ursache dafür sind die höheren Ordnungen von ganzzahligen Teilern der Wellenlänge λ_{α} . Bei einer Beschleunigungsspannungen $U_B = 40\text{kV}$ ist neben dem Maximum, verursacht durch die Kupfer- K_{α} -Strahlung, auch die zweite Ordnung von $\lambda_{\alpha}/2$ und die dritte Ordnung von $\lambda_{\alpha}/3$ zu erkennen.

Die Photonenergien

$$E_{Ph} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.93)$$

betragen etwa 8050 eV für λ_{α} , 16100 eV für $\lambda_{\alpha}/2$ und 24150 eV für $\lambda_{\alpha}/3$. Für eine Beschleunigungsspannung $U_B = 40\text{kV}$ sind alle drei Anteile im Impulshöhenspektrum sichtbar. Wird die Beschleunigungsspannung auf $U_B = 20\text{kV}$ reduziert, so werden keine Photonen mit einer Energie $E_{Ph} > 20\text{keV}$ erzeugt. Dementsprechend fehlt das dritte Maximum in Abbildung 3.12a.

Die Energieauflösung des Detektors reicht nicht aus, um Strahlung mit der doppelten Energie von der Kupfer- K_{α} -Strahlung zu trennen. Daher ist Aluminium als Absorbermaterial nicht geeignet. Selbst bei ordnungsgemäßer Einstellung des Diskriminators wird durch die wellenlängenabhängige Transmission die höherenergetische Strahlung detektiert. Abbildung 3.12b zeigt die energieaufgelösten Impulsspektren für verschiedene Arten

von Absorbern. Als Referenz ist hier die rein mechanische Abschwächung durch zwei feststehende Spalte gezeigt. Die Intensität der höheren Maxima ist etwa um den Faktor 1000 geringer als für die K_α -Strahlung.

Im Gegensatz zu Aluminium besitzt Zink eine Absorptionskante zwischen λ_α und $\lambda_\alpha/2$. Dadurch wird die zweite Ordnung von $\lambda_\alpha/2$ etwa gleich stark transmittiert wie die erste Ordnung von λ_α . Das Intensitätsverhältnis zwischen λ_α und $\lambda_\alpha/2$ bleibt damit etwa gleich. Das Primärstrahlspektrum nach dem Zn-Absorber ist damit vergleichbar dem der feststehenden Spalte. Nach der Messung der Transmission mit Hilfe des Wanderspaltens kann Zink als Absorbermaterial eingesetzt werden. Für die in dieser Arbeit gezeigten Streumessungen wurde die Primärstrahlintensität ausschließlich mit der Wanderspaltmethode bestimmt.

Abzug der Untergrundstreuung

Auch bei Leermessung, d.h. ohne Probe werden Photonen detektiert. Diese unerwünschte Streuung wird z.B. von der Probenhalterung (hier Aluminiumfolie) verursacht. Um für die weitere Analyse nur noch Streubeiträge der Probe zu erhalten, muss die unerwünschte Streuung abgezogen werden. Allerdings wird der Primärstrahl durch die Probe auch absorbiert. Der Absorptionsfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis der Primärstrahlintensitäten mit und ohne Probe:

$$A = \frac{I_p(\text{Probe})}{I_p(\text{Untergrund})}. \quad (3.94)$$

Der Anteil der gestreuten Intensität kann dabei vernachlässigt werden. Die Probe würde demnach ohne Absorption um den Faktor A^{-1} stärker streuen.

$$I_{exp,abs}(h) = A^{-1} I_{exp}(h) = \frac{I_{p,Untergrund}}{I_{p,Probe}} I_{exp}(h) \quad (3.95)$$

Davon kann der Untergrund ohne weiteres abgezogen werden.

$$I_{exp,k} = I_{exp,abs}(h) - I_{exp,Untergrund}(h) \quad (3.96)$$

Die so korrigierten Messdaten werden entschmiert und aus der entschmierten Intensität $I_0(s)$ wird die Absolutintensität berechnet.

Absolutintensität

Mit Wissen der Primärstrahlintensität ist es möglich die Absolutintensität I_{abs} zu bestimmen:

$$I_{abs} = \frac{1}{V r_e^2} \frac{I(s) R^2}{I_p} = \frac{1}{V r_e^2} \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (3.97)$$

Dabei ist V das beleuchtete Probenvolumen und r_e ist der klassische Elektronenradius. Die Intensitäten für die Streustrahlung und den Primärstrahl $I(s)$ und I_p sind mit einer Detektorfläche von $A_D = b_D \cdot h_D$ gemessen. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wird durch R bezeichnet.

3. Experimentaltechniken

Die entschmierte Intensität $I_0(s)$ ist die Zählrate, normiert auf die Detektorbreite b_D und die Breite des Primärstrahles b_p :

$$I_0(s) = \frac{N}{t \cdot b_p \cdot b_D}. \quad (3.98)$$

In der Zeit t sind N Photonen detektiert worden. Mit der Intensität der Streustrahlung $I(s)$ hängt $I_0(s)$ wie folgt zusammen:

$$I(s) = \frac{N}{t \cdot b_D \cdot h_D} = \frac{I_0(s) \cdot b_p}{h_D}. \quad (3.99)$$

Die Primärstrahlintensität wird pro Primärstrahlbreite gemessen. Durch den vertikalen Spalt wird die Primärstrahlintensität integral über die gesamte Höhe des Primärstrahles gemessen. Daher verändert sich die Detektorfläche bei der Messung des Primärstrahles im Vergleich zu oben zu $A_D = b_p \cdot h_p$. Für die Primärstrahlintensität ergibt sich:

$$I_p = \frac{N_p}{t_p \cdot b_D \cdot h_p} = \frac{I_{WSP}}{h_p}. \quad (3.100)$$

Damit setzt sich die Absolutintensität I_{abs} aus

$$I_{abs}(s) = \frac{1}{V r_e^2} \frac{I_0(s) \cdot b_p}{h_D} \frac{h_p}{I_{WSP}} \quad (3.101)$$

zusammen. Die Probe ist typischerweise größer als der Primärstrahl. Das beleuchtete Probenvolumen ist dementsprechend durch die Größe des Primärstrahles und die Dicke der Probe d_s gegeben:

$$V = d_s \cdot b_s \cdot h_s = d_s \cdot b_p \cdot h_p. \quad (3.102)$$

Damit vereinfacht sich die Berechnung der Absolutintensität zu

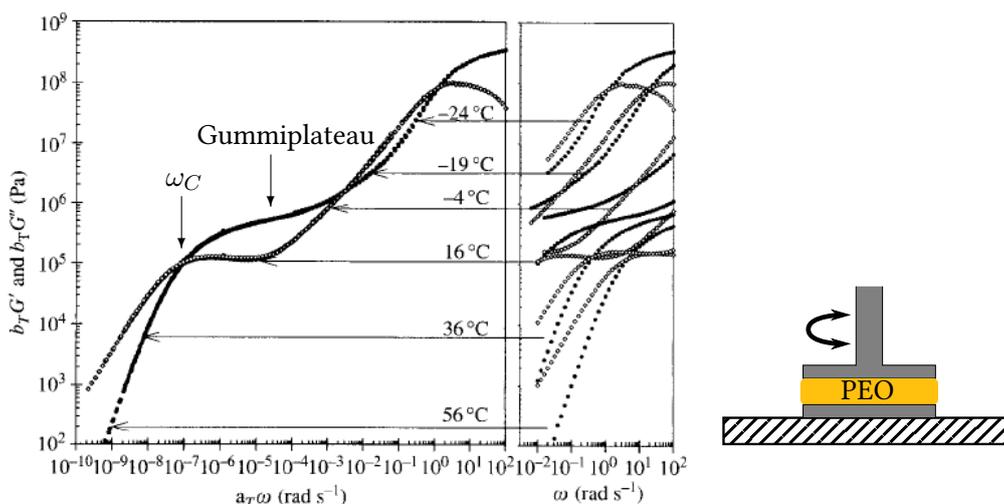
$$I_{abs}(s) = \frac{1}{r_e^2 d_s} \frac{I_0(s) R^2}{h_D I_{WSP}} \quad (3.103)$$

mit der Probendicke d_s und der Detektorhöhe h_D . Die Absolutintensität I_{abs} beschreibt das Streuvermögen des Stoffes pro Volumen. Damit sind keinerlei gerätespezifische Einflüsse mehr vorhanden.

3.4. Rheologie

Durch die langen verschlauften Ketten unterscheiden sich die rheologischen Eigenschaften einer Polymerschmelze von denen niedermolekularer Flüssigkeiten. Sowohl niedermolekulare Flüssigkeiten als auch die Polymerschmelze verhalten sich bei kleinen Frequenzen viskos und bilden bei hohen Frequenzen einen glasartigen Zustand aus. Nur die Polymerschmelze zeigt, bei hinreichend großem Molekulargewicht, zwischen diesen Frequenzen ein Plateau, das Gummiplateau.

Ein typischer Verlauf des Realteils und des Imaginärteils des Schermoduls G ist in Abbildung 3.13a dargestellt. Für kleine Frequenzen kann die Polymerschmelze frei fließen.



(a) Typische Masterkurve und deren Konstruktion für eine Polymerschmelze (geschlossene Symbole: G' , offene Symbole: G'' , Quelle: [41]). (b) Messgeometrie aus parallelen Platten für die Messung des Schermoduls und der Viskosität.

Abbildung 3.13.: Frequenzabhängiger Verlauf des Schermoduls und Messgeometrie.

Bei Frequenzen, die größer als die kritische Frequenz ω_C sind, behindert die Verschlaufung der Ketten das Fließen. Die Frequenz am Schnittpunkt zwischen Real- und Imaginärteil des Schermoduls, dem Fließübergang, wird crossover-Frequenz genannt. Aus der Position des Fließüberganges ergibt sich näherungsweise die längste Relaxationszeit der Polymerschmelze, die Entschlaufungszeit τ_D , zu

$$\tau_D \approx \frac{1}{\omega_c}. \quad (3.104)$$

Für steigende Frequenzen schließt sich an den Fließübergang das Gummiplateau an, dessen Ausdehnung mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Bei noch höheren Frequenzen findet der Übergang in den Glaszustand statt. Hier finden Relaxationen auf der Größenordnung der Monomere statt.

Für die hier gezeigten Messungen wurde ein Rheometer vom Typ *Physica MCR501* von Anton Paar benutzt. Die Proben wurden in Platte-Platte-Geometrie gemessen, wie sie in Abbildung 3.13b dargestellt ist. Die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Schermodulkurven lassen sich durch Frequenz-Temperatur-Superposition zu einer Masterkurve bei einer Referenztemperatur T_{ref} überlagern. Die Messkurven werden dazu durch Multiplikation mit einem Verschiebungsfaktor a_T auf der logarithmischen Frequenzachse verschoben. Dabei gilt für den Verschiebungsfaktor a_T :

$$a_T = \frac{\omega(T_{ref})}{\omega(T)}. \quad (3.105)$$

3. Experimentaltechniken

Die Verschiebungsfaktoren hängen von der Wahl der Referenztemperatur und der Temperatur der Messung ab. Für Temperaturen oberhalb des Glasübergangs kann der Verlauf von $a_T(T)$ durch die empirische Vogel-Fulcher-Gleichung

$$a_T = \exp\left(\frac{T_A}{T - T_V} - \frac{T_A}{T_{ref} - T_V}\right) \quad (3.106)$$

beschrieben werden. Dabei ist T_A die Aktivierungstemperatur und T_V die Vogeltemperatur, die unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G liegt. Die Masterkurve kann entsprechend Gleichung (3.106) zu anderen Temperaturen als der Referenztemperatur verschoben werden.

Aus dem Imaginärteil des Schermoduls G'' lässt sich die Null-Scherraten-Viskosität η_0 wie folgt ermitteln

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega) = \omega \eta_0. \quad (3.107)$$

Für Proben mit kleiner Viskosität kann die Viskosität nicht in oben genannter Weise durch oszillatorische Anregung bestimmt werden, da die zu messenden Drehmomente sehr klein werden. Statt dessen wird die Probe mit unterschiedlichen Scherraten dauerhaft geschert². Dabei wird durch Extrapolation zu Scherrate Null ebenfalls die Null-Scherraten-Viskosität η_0 bestimmt, was dem Grenzübergang $\omega \rightarrow 0$ in Gleichung (3.107) entspricht. Die Null-Scherraten-Viskositäten können ebenfalls zu einer Referenztemperatur T_{ref} verschoben werden. Es gilt:

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_{ref})} \quad (3.108)$$

mit a_T aus Gleichung (3.106).

²engl.: steady shear

4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation

Als Modellsystem zur Untersuchung der Polymerkristallisation wurde Polyethylenoxid (PEO) gewählt. PEO hat eine einfache chemische Struktur, bestehend aus $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ -Monomeren, und ist mit geringen Polydispersitäten verfügbar. In dieser Arbeit wurde PEO mit verschiedenen Molekulargewichten benutzt. Die Proben sind von PEO1 bis PEO5 nach aufsteigendem Molekulargewicht bezeichnet. PEO-Ketten können sich auch in der kristallinen Lamelle entlang der Kettenachse bewegen. Diese Beweglichkeit führt zu einer Lamellenverdickung während der Kristallisation und damit zu einer hohen Kristallinität.

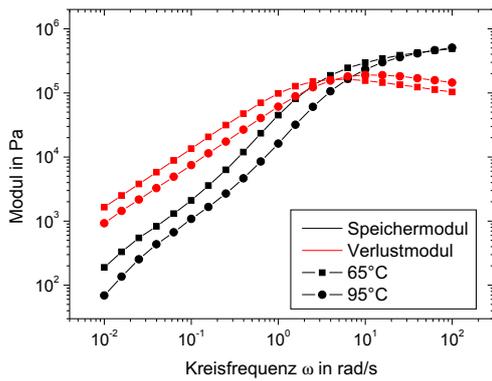
Im Verlauf dieses Kapitels werden die Proben charakterisiert. In Abschnitt 4.1 wird für jede Probe die Entschlaufungszeit τ_D aus rheologischen Messungen bestimmt. Die Kinetik der Kristallisation wird in Abschnitt 4.2 untersucht. Aus der Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe wird eine charakteristische Zeit für die Kristallisation, die Kristallisationszeit τ_C , bestimmt.

Durch den Vergleich von Entschlaufungs- und Kristallisationszeit werden zwei Kristallisationsregime, die langsame und die schnelle Kristallisation, unterschieden. Den Kristallisationsregimen werden Kristallisationstemperaturen, für den Vergleich mit der teilkristallinen Struktur in Kapitel 5, zugeordnet.

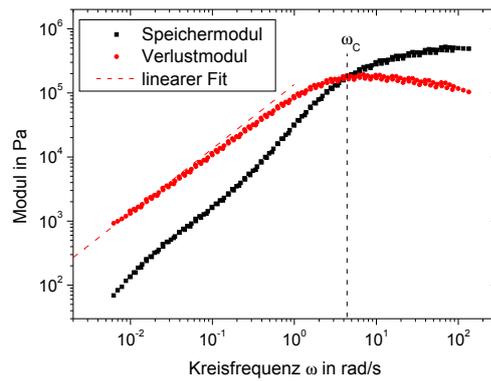
4.1. Entschlaufungszeit und Viskosität

Die Entschlaufungszeit τ_D ist die längste Relaxationszeit der Kette in der Schmelze. Im Reptationskonzept entspricht sie der Zeit, die die gesamte Kette benötigt, um die aus den umgebenden Ketten gebildete Röhre vollständig zu verlassen [5]. Sie ist daher verknüpft mit dem Übergang vom Gummiplateau zum Fließbereich (vgl. Abbildung 3.13a). Erst wenn die Zeit ausreicht, damit die Kette als Ganzes relaxieren kann, kann eine Schwerpunktsbewegung auftreten, die das Fließen ermöglicht. Ziel ist es, die Entschlaufungszeiten τ_D für alle untersuchten Proben zu ermitteln. Die Entschlaufungszeit wird aus rheologischen Messungen gewonnen. Aus den Messungen des Schermoduls bei verschiedenen Temperaturen wird durch Frequenz-Temperatur-Superposition die Masterkurve konstruiert. Für PEO ist der Temperaturbereich für die Messungen jedoch stark eingeschränkt. Unterhalb von 65°C kann es zur Kristallisation kommen und bei längerer Lagerung über 90°C kann die Probe zerstört werden. Durch diesen beschränkten Temperaturbereich ist nur ein Teil der Masterkurve zugänglich. Die Entschlaufungszeit kann deshalb nur für PEO4 und PEO5 direkt aus der Masterkurve bestimmt werden. Die Entschlaufungszeiten für die niedrigen Molekulargewichte werden über die Viskosität der Proben indirekt bestimmt.

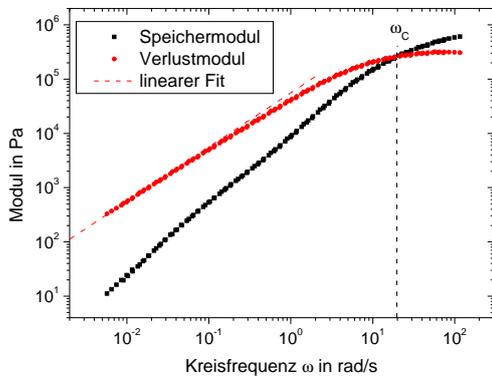
4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation



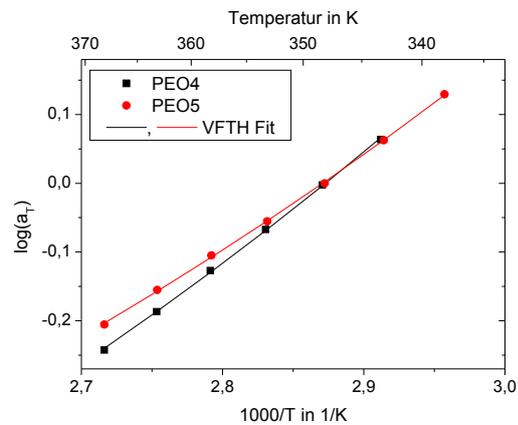
(a) Modul von PEO5 für ausgewählte Temperaturen von 65 °C und 95 °C.



(b) Masterkurve von PEO5 bei $T_{ref} = 75\text{ °C}$.



(c) Masterkurve von PEO4 bei $T_{ref} = 75\text{ °C}$.



(d) Verschiebungsfaktoren für PEO4 und PEO5.

Abbildung 4.1.: Rheologische Messungen an PEO4 und PEO5.

Direkte Bestimmung der Entschlaufungszeit

Für die Bestimmung der Entschlaufungszeit wurden die Proben PEO4 und PEO5 oszillierenden Scherungen ausgesetzt. Vom so erhaltenen komplexen Schermodul G sind in Abbildung 4.1a der Realteil, der Speichermodul G' , und der Imaginärteil, der Verlustmodul G'' , für zwei ausgewählte Temperaturen dargestellt. Durch Messung bei unterschiedlichen Temperaturen verschieben sich die Kurven zu höheren Frequenzen bei höheren Temperaturen. Durch Frequenz-Temperatur-Superposition wurde eine Masterkurve bei einer Referenztemperatur von $T_{ref} = 75\text{ °C}$ erstellt (siehe Abbildung 4.1c für PEO4 und Abbildung 4.1b für PEO5). Durch die geringe Verschiebung der Schermodulkurve mit der Temperatur ist nur der Ausschnitt um den Übergang zwischen Fließbereich und Gummiplateau messbar. Die Verschiebung der Schermodulkurven folgt der Vogel-

Tabelle 4.1.: Rheologische Parameter bei einer Referenztemperatur von 75 °C (Erläuterungen zur Bestimmung siehe Text)

Probe	ω_c	τ_D	Viskosität η_0	VFTH Parameter		
				T_V	T_A	C
PEO1		10^{-6} s	0,68 Pa	208 K	213,5 K	-1,54
PEO2		$3,3 \cdot 10^{-5}$ s	16,5 Pa	208 K	217,8 K	-1,6
PEO3		$3,0 \cdot 10^{-4}$ s	247,8 Pa	208 K	222 K	-1,65
PEO4	19,7 rad/s	0,05 s	42318 Pa	208 K	268 K	-1,92
PEO5	4,4 rad/s	0,23 s	89255 Pa	208 K	231 K	-1,64

Fulcher-Gleichung (3.106) und die Verschiebungsfaktoren sind für PEO4 und PEO5 in Abbildung 4.1d dargestellt. Die Anpassung der Verschiebungsfaktoren erfolgte durch

$$a_T = C \exp\left(\frac{T_A}{T - T_V}\right). \quad (4.1)$$

Durch den große Abstand zur Vogeltemperatur T_V ist nur eine geringe Krümmung in der Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren sichtbar. Zum Vergleich kann man die Verschiebung des dynamischen Glasüberganges heranziehen. Diese ist für PEO bei McCrum, Read und Williams [42, Kap. 14.2] über einen weiten Temperaturbereich gezeigt. Dort ist die Krümmung bereits bei 20 °C sehr gering und die hier betrachteten Temperaturen sind noch höher. Die größte Krümmung der Verschiebungsfaktoren ist bei PEO5 zu erkennen. Dort ist der Fit der Verschiebungsfaktoren am besten und die Vogeltemperatur T_V ergibt sich zu 208 K. Durch den großen Abstand der Messungen von der Vogeltemperatur ist die Bestimmung der Vogeltemperatur ungenau. In der hier vorliegenden Arbeit werden die Entschlaufungszeiten nur für Kristallisationstemperaturen nahe den Messtemperaturen extrapoliert. Der Einfluss des Wertes der Vogeltemperatur auf diese Extrapolation ist daher gering. Für die Vogel-Fulcher-Anpassungen der anderen Proben wurde, aufgrund der geringen Krümmung, der Wert für T_V von 208 K als fest angenommen. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Aus der Masterkurve wurde jeweils die Überschneidungsfrequenz ω_c aus dem Schnittpunkt von Real- und Imaginärteil des Schermoduls bestimmt. Die Entschlaufungszeit τ_C wurde entsprechend $\tau_C = \omega_c^{-1}$ bestimmt. Die Ergebnisse für die Überschneidungsfrequenz und die Entschlaufungszeit sind ebenfalls in Tabelle 4.1 angegeben.

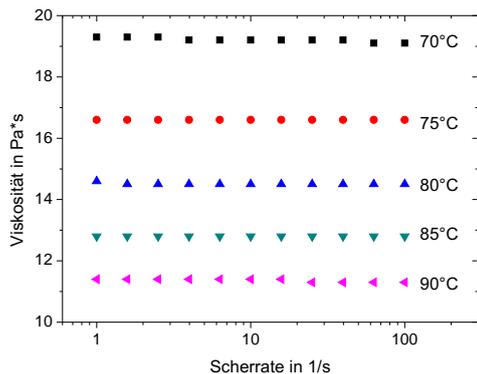
Die Viskosität lässt sich nach Gleichung (3.107) aus dem Verhalten des Imaginärteils des Schermoduls bei kleinen Frequenzen bestimmen. Im Grenzübergang verschwindender Scherrate bzw. Frequenz findet man die Null-Scherraten-Viskosität η_0 . Die ermittelten Werte für η_0 sind ebenfalls in Tabelle 4.1 zu finden.

Mit der Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren lassen sich die Masterkurven und die Entschlaufungszeiten zu den Kristallisationstemperaturen verschieben.

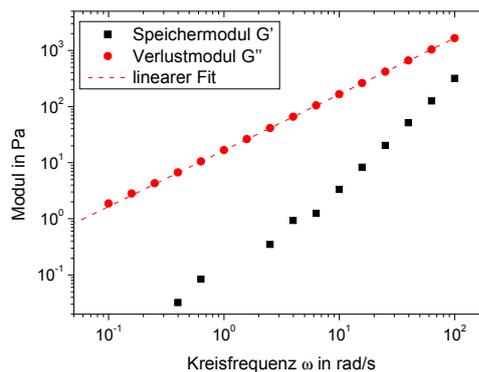
Indirekte Bestimmung der Entschlaufungszeit

Für die Proben PEO1 bis PEO3 sind die Entschlaufungszeiten sehr klein. Die dazugehörigen Überschneidungsfrequenzen ω_c liegen außerhalb des Messbereiches des Rheometers. Hier wurden die Viskositäten durch dauerhafte Scherung bestimmt. Die Viskositäten

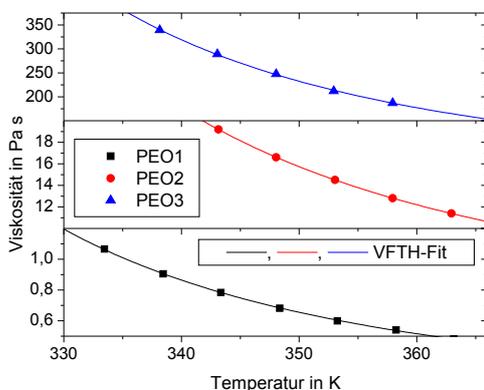
4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation



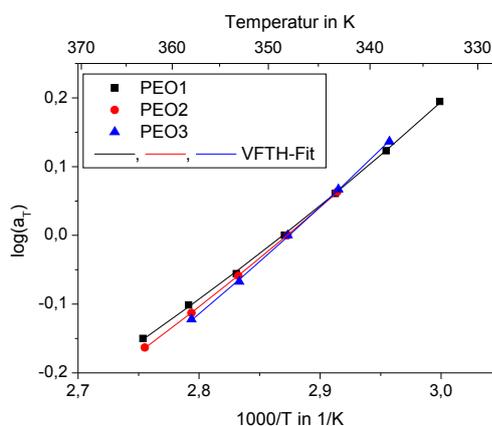
(a) Viskosität für verschiedene Scherraten und Temperaturen an PEO2.



(b) Speicher- und Verlustmodul für PEO2 bei 75 °C.



(c) Temperaturabhängige Viskosität.



(d) Verschiebungsfaktoren bei $T_{ref} = 75 \text{ °C}$.

Abbildung 4.2.: Rheologie an PEO1, PEO2 und PEO3

wurden für verschiedene Scherraten bestimmt und in Abbildung 4.2a beispielhaft für PEO2 dargestellt. Die Viskosität ist unabhängig von der verwendeten Scherrate, so dass auch hier die Null-Scherraten-Viskosität η_0 bestimmt wird.

Für PEO2 wurde ein Vergleich der Viskositätsmessungen durchgeführt. Die Viskosität wurde sowohl im oszillierenden Modus aus Gleichung (3.107) als auch mit dauerhafter Scherung bestimmt. In Abbildung 4.2b ist der Speicher- und der Verlustmodul für 75 °C gezeigt. Über den ganzen Messbereich fließt die Probe, der Übergang zum Gummiplateau wird nicht erreicht. Aus dem linearen Fit entsprechend Gleichung (3.107) ergibt sich eine Viskosität von 16,5 Pa s. Dieser Wert stimmt mit der Messung mittels dauerhafter Scherung überein.

Die temperaturabhängige Viskosität für PEO1, PEO2 und PEO3 ist in Abbildung 4.2c aufgetragen. Die Verschiebungsfaktoren wurden nach Gleichung (3.108) berechnet und sind in Abbildung 4.2d dargestellt. Die Verschiebungsfaktoren wurden entsprechend der Vogel-Fulcher-Gleichung (3.106) angepasst. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.2.: Molekulargewichte der verwendeten PEO-Proben.

Probe	M_n	M_w	M_n	M_w	PDI	M_w Viskosität
	Herstellerangabe		Gel-Permeations-Chromatografie			
PEO1	6,0 kg/mol	6,2 kg/mol	5,5 kg/mol	6,25 kg/mol	1,14	
PEO2	30 kg/mol	32,5 kg/mol	14,7 kg/mol	18,7 kg/mol	1,27	
PEO3	88 kg/mol	97 kg/mol	23,9 kg/mol	37,1 kg/mol	1,55	
PEO4	156 kg/mol	187 kg/mol				188 kg/mol
PEO5	280 kg/mol	330 kg/mol				237 kg/mol

Um die Entschlaufungszeiten für alle Proben zu ermitteln, wurden die Viskositätsdaten aller Proben kombiniert und mit den Entschlaufungszeiten für die hochmolekularen Proben verknüpft. Dies ist möglich, da sowohl die Viskosität als auch die Entschlaufungszeit der gleichen Molekulargewichtsabhängigkeit folgen [9].

Im Allgemeinen werden durch GPC und Rheologie unterschiedliche Momente der Molekulargewichtsverteilung gemessen. Jedoch sind alle hier untersuchten Proben mit dem gleichen Polymerisationsverfahren, der lebenden anionischen Polymerisation, hergestellt worden. Die Form der Molekulargewichtsverteilung wird daher für alle Proben als gleich angenommen. Damit ändern sich die Beziehungen zwischen den Momenten der Molekulargewichtsverteilung nicht. Als Bezugspunkt wird in dieser Arbeit das gewichtsgemittelte Molekulargewicht gewählt, so dass gilt:

$$\tau_D \propto M_w^\nu; \eta_0 \propto M_w^\nu. \quad (4.2)$$

Diese Proportionalität gilt für Molekulargewichte größer als das Entanglementmolekulargewicht M_e . Das Entanglementmolekulargewicht für PEO ist 2,16 kg/mol [43]. Alle hier untersuchten Proben haben ein höheres Molekulargewicht.

Das Molekulargewicht wurde durch Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt. Die Messungen erfolgten in einem mit PEO-Standard kalibrierten Gerät *GPCmax* der Firma *Viscotek* mit einem Brechungsindexdetektor. Als Lösungsmittel wurde Wasser verwendet. Die ermittelten Molekulargewichte sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Sie unterscheiden sich teilweise deutlich von den Herstellerangaben.

Die Viskositäten der niedermolekularen Proben PEO1 bis PEO3 wurden bei einer Referenztemperatur von 75 °C gegen das Molekulargewicht M_w aufgetragen (siehe Abbildung 4.3). Diese Daten wurden mit einem Potenzgesetz $\eta(M_w) = AM_w^\nu$ angepasst. Für den Exponenten ergab der Fit einen Wert von $\nu = 3,27$. Die Konstante A beträgt 2,38 Pa s mol g^{-1} . Die Probe PEO2 wurde nur zur Anpassung der Viskosität vermessen und wird nicht weiter untersucht.

Die Molekulargewichte von PEO4 und PEO5 ließen sich nicht mit Gel-Permeations-Chromatografie ermitteln, da das Trennvermögen der verwendeten Trennsäulen nicht für solch hohe Molekulargewichte ausreichte. Das Molekulargewicht wurde indirekt über die Viskosität bestimmt. Aus dem Schnittpunkt zwischen der jeweils gemessenen Viskosität η_0 und dem Fit für $\eta(M_w)$ wurde das Molekulargewicht M_w ermittelt. Die Schnittpunkte für PEO4 und PEO5 sind in Abbildung 4.3 blau eingezeichnet. Die sich daraus ergebenden Molekulargewichte M_w sind 188 kg/mol für PEO4 und 237 kg/mol für PEO5. Die verschiedenen bestimmten Molekulargewichte sind in Tabelle 4.2 gegenüber gestellt.

4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation

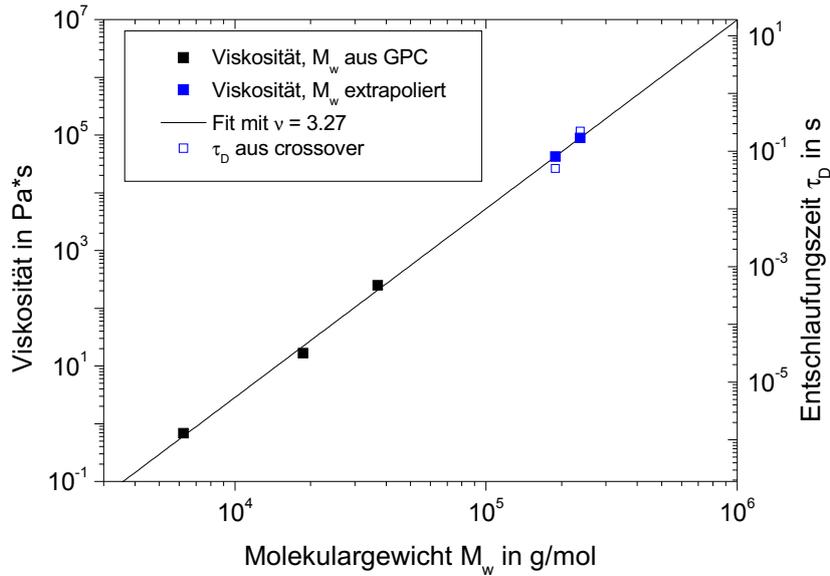


Abbildung 4.3.: Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität und der Entschlaufungszeit bei der Referenztemperatur 75 °C

Zur Verbindung der Entschlaufungszeit und der Viskosität wurden die Daten der Proben PEO4 und PEO5 genutzt. Für beide Proben wurde das Verhältnis τ_D/η_0 berechnet. Der über beide Proben gemittelte Wert beträgt $1,82 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$. Multipliziert mit der Konstanten A aus dem Fit für die Viskosität ergibt sich die Molekulargewichtsabhängigkeit der Entschlaufungszeit bei 75 °C zu

$$\tau_D(M_w, 75 \text{ °C}) = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ s} \cdot \text{mol/g} \cdot M_w^{3,27}. \quad (4.3)$$

Die Entschlaufungszeit kann für ein gegebenes Molekulargewicht mit den Verschiebungsfaktoren a_T zu beliebigen Temperaturen berechnet werden. Dafür wird Gleichung (4.3) mit a_T multipliziert:

$$\tau_D(M_w, T) = a_T(M_w, T) \cdot \tau_D(M_w, 75 \text{ °C}). \quad (4.4)$$

Die temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren für die unterschiedlichen Molekulargewichte $a_T(M_w, T)$ ergeben sich aus der Vogel-Fulcher-Gleichung (3.106) und den Parametern aus Tabelle 4.1. Die so für PEO1 bis PEO3 berechneten Entschlaufungszeiten τ_D sind ebenfalls in Tabelle 4.1 zu finden.

Größe der PEO-Kette in der Schmelze

Aus dem Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht im θ -Lösungsmittel wurde von Bailey und Callard der End-zu-End-Abstand für PEO bestimmt [44]. Der auf das Molekulargewicht normierte Wert ist in [45] tabelliert und beträgt $r_0/\sqrt{M} = (775 \pm 30) \cdot 10^{-4} \text{ nm} \cdot \sqrt{\text{mol}}/\sqrt{\text{g}}$. Für die Untersuchung der Kristallisation werden für die Beschreibung der Kettendimensionen durchweg gewichtsgemittelte Größen benutzt. Die Anlagerung der Ketten an den wachsenden Kristall erfolgt in allen mikroskopischen

4.2. Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe

Tabelle 4.3.: Größe der Ketten in der Schmelze und maximal mögliche Lamellendicke

Probe	R_0 (aus M_w)	λ (7_2 Helix)
PEO1	6,1 nm	39,5 nm
PEO2	10,6 nm	118 nm
PEO3	14,9 nm	234 nm
PEO4	33,6 nm	1188 nm
PEO5	37,7 nm	1497 nm

Bildern durch Anlagerung von Teilketten. Da die Ketten in der Schmelze homogen verteilt sind erfolgt die Auswahl solch einer Teilkette zufällig. Bei zufälliger Wahl eines Monomers ist das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w das mittlere Molekulargewicht der zu diesem Monomer gehörenden Kette. Entsprechend ist der End-zu-End-Abstand bei dieser Betrachtung ebenfalls eine gewichtsgemittelte Größe und ergibt sich zu:

$$R_0 = \frac{r_0}{\sqrt{M}} \cdot \sqrt{M_w}. \quad (4.5)$$

Die Werte für R_0 sind in Tabelle 4.3 für die hier untersuchten Proben zusammengestellt.

Zum Vergleich soll hier auch noch die maximale Dicke des Kristalls λ berechnet werden. Die PEO Kette liegt im Kristall in einer 7_2 Helix vor. In der Einheitszelle befinden sich 7 Monomere. Entlang der Kettenrichtung ist die Einheitszelle 1,948 nm groß [46]. Die gewichtsgemittelte maximale Lamellendicke ergibt sich damit zu

$$\lambda = \frac{1.1948 \text{ nm}}{7} \frac{M_w}{M_{Mon}} = \frac{M_w}{158.3 \text{ g/mol-nm}}, \quad (4.6)$$

wobei $M_{Mon} = 44,06 \text{ g/mol}$ das Molekulargewicht eines Monomers ist. Die Werte für die maximale Lamellendicke λ sind ebenfalls in Tabelle 4.3 aufgeführt. Der Abstand zwischen der Größe des End-zu-End-Vektors und der maximalen Lamellendicke vergrößert sich mit steigendem Molekulargewicht durch die unterschiedlichen Molekulargewichtsabhängigkeiten.

4.2. Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe

In diesem Kapitel wird die Kristallisationszeit experimentell bestimmt. Teilkristalline Polymere bilden unterschiedliche Strukturen auf unterschiedlichen Längenskalen aus. Im μm -Bereich bilden sich Sphärolithe. Diese wurden mit einem Mikroskop *BX51* der Firma *Olympus* beobachtet. Die Temperatur wurde dabei mit einem Heiztisch vom Typ *THMS 600* der Firma *Linkam* kontrolliert.

Abbildung 4.4 zeigt die Aufnahmen von Sphärolithen unter gekreuzten Polarisatoren. Dargestellt sind jeweils eine Aufnahme pro Molekulargewicht und Kristallisationstemperatur. Unter den gekreuzten Polarisatoren sind die doppelbrechenden kreisförmigen Sphärolithe gut von der dunklen Schmelze zu unterscheiden. Die Helligkeit der Sphärolithe in den Bildern ist ein Resultat unterschiedlicher Belichtungszeiten und nicht durch unterschiedlich starke Doppelbrechung verursacht. Die Belichtungszeiten wurden angepasst, um die Wachstumsfronten gut erkennen zu können.

4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation

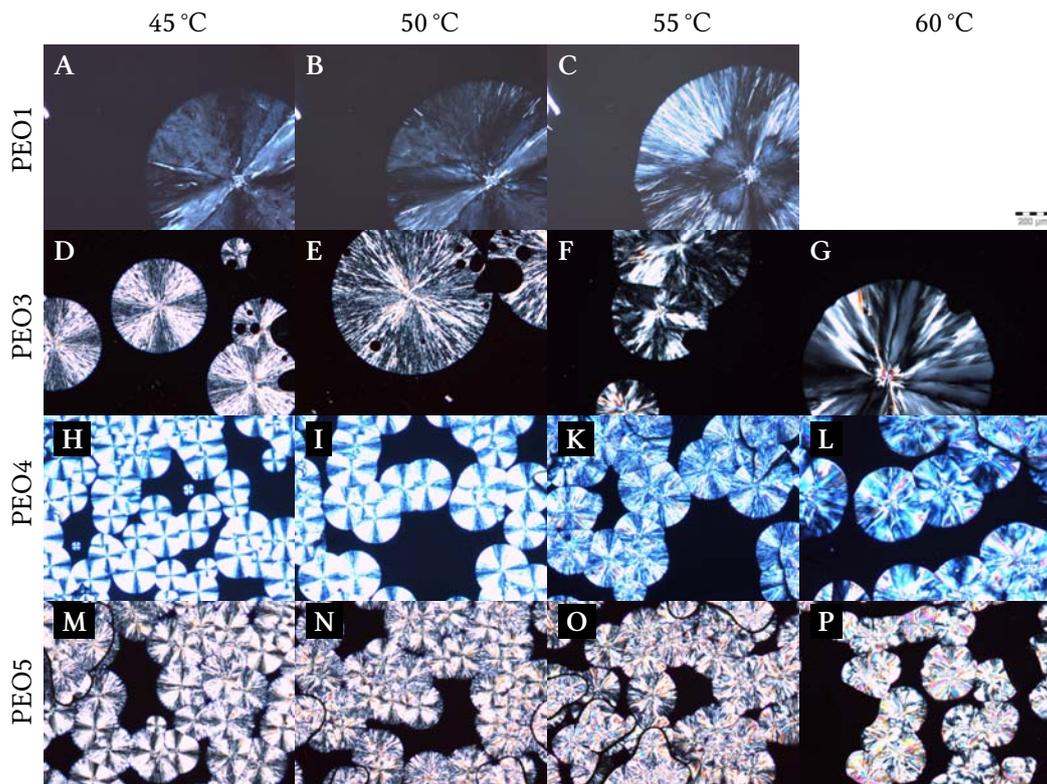
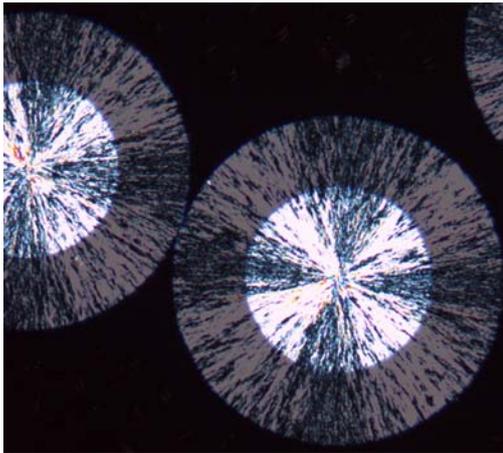
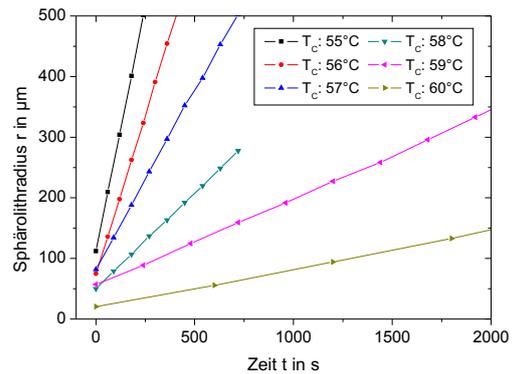


Abbildung 4.4.: Sphärolithe im Polarisationsmikroskop. A-C: PEO1, D-G: PEO3, H-L: PEO4, M-P: PEO5, jeweils bei der Kristallisationstemperatur von 45 °C, 50 °C, 55 °C und 60 °C (von links nach rechts). Alle Aufnahmen haben den gleichen Maßstab. Die Länge des Balkens beträgt 200 μm .

4.2. Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe



(a) Überlagerung zweier mikroskopischer Aufnahmen. Sie zeigen Sphärolithe zu zwei verschiedenen Zeitpunkten der Kristallisation (Probe: PEO3, T_C : 45 °C).



(b) Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit aus dem zeitabhängigen Radius.

Abbildung 4.5.: Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe.

Die Zahl der Sphärolithe pro Fläche steigt mit steigendem Molekulargewicht, das bedeutet die Nukleierungsdichte steigt an. Die Ursache hierfür ist unbekannt, aber für die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit nicht relevant. In Abbildung 4.4 ist auch eine Veränderung der Textur der Sphärolithe zu erkennen. Die Textur ändert sich sowohl mit steigender Kristallisationstemperatur (siehe z.B. PEO1) als auch mit steigendem Molekulargewicht. Texturänderungen der Sphärolithe sind bereits beobachtet worden und werden auf unterschiedliche Arten der Lamellenstruktur, z.B. verdrehte Lamellen zurückgeführt, wie Gedde und Mattozzi[47] am Beispiel von Polyethylen zeigen.

Ist der Sphärolith groß genug, dann wachsen die Lamellen radial nach außen (vgl. Abbildung 2.5a). So ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe gleich der Wachstumsgeschwindigkeit der äußeren Lamellen.

Für die Bestimmung der Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit wurden Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten des Wachstums gemacht. Beispielhaft ist die Überlagerung von zwei Aufnahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten in Abbildung 4.5a dargestellt. Hierbei handelt es sich um PEO3 bei einer Kristallisationstemperatur von 45 °C. Für jeden Zeitpunkt wurde die Wachstumsfront des Sphärolithen mit einem Kreis angepasst. Aus der zeitlichen Entwicklung des Sphärolithradius wurde die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Dafür wurden die Sphärolithradien gegen die Wachstumszeit in Abbildung 4.5b dargestellt. Der Zusammenhang zwischen dem Sphärolithradius und der Wachstumszeit ist linear und der Wachstumsgeschwindigkeit μ als Anstieg.

Die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur ist in Abbildung 4.6a dargestellt. Es ist ein starker Abfall der Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit mit steigender Kristallisationstemperatur zu beobachten. Verursacht wird dieser Abfall durch den geringeren Abstand zum Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^∞ , d.h. durch geringere Unterkühlung. Für die Proben PEO3 bis PEO5 ist der Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit vergleichbar. Der Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit von PEO1 weicht

4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation

Tabelle 4.4.: Parameter von Gleichung (4.8).

Probe	$\ln(\mu_0)$	T_A	T_V	T_B	T_m^∞
		aus Tabelle 4.1			
PEO1	11,97	213,5 K	208 K	144,8 K	339,3 K = 66,2 °C
PEO3	10,34	222 K	208 K	135,7 K	345,2 K = 72,0 °C
PEO4	11,03	268 K	208 K	174,1 K	348,7 K = 75,6 °C
PEO5	10,6	231 K	208 K	157,4 K	345,7 K = 72,6 °C

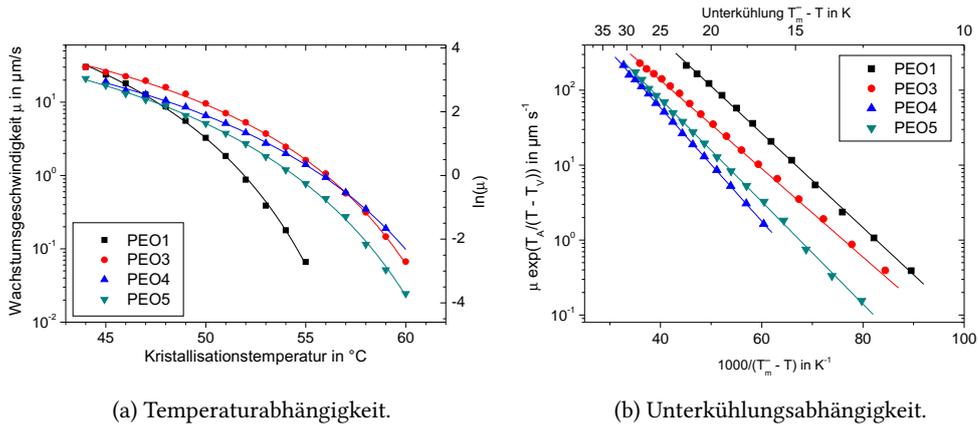


Abbildung 4.6.: Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe.

davon ab, da für PEO1 die Gleichgewichtsschmelztemperatur geringer ist. Für eine hohe Kristallisationstemperatur von 55 °C ist die Wachstumsgeschwindigkeit von PEO1 etwa eine Größenordnung geringer als die der anderen Proben.

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig: Sie verringert sich stark bei Annäherung an den Glasübergang T_G und die Schmelztemperatur T_m^∞ . Beide Anteile lassen sich durch Exponentialfunktionen beschreiben. Deren Produkt gibt die Temperaturabhängigkeit über den ganzen Bereich wieder [48]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{T_A}{T - T_V}\right) \exp\left(-\frac{T_B}{T_m^\infty - T}\right). \quad (4.7)$$

Der erste Exponentialfaktor beschreibt die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Die aus den rheologischen Messungen gewonnenen Werte für T_A und T_V können hier genutzt werden. Die Fitfunktion für die Daten in Abbildung 4.6a ist:

$$\ln(\mu) = \ln(\mu_0) - \frac{T_A}{T - T_V} - \frac{T_B}{T_m^\infty - T} \quad (4.8)$$

Die Fitparameter zur Anpassung der Wachstumsgeschwindigkeit μ sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Parameter T_A und T_V wurden aus dem Fit der Verschiebungsfaktoren a_T übernommen. Durch den Fit wurden $\ln(\mu_0)$, T_B und T_m^∞ bestimmt.

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Unterkühlung unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur zeigt Abbildung 4.6b. Hierbei wurde der Einfluss der

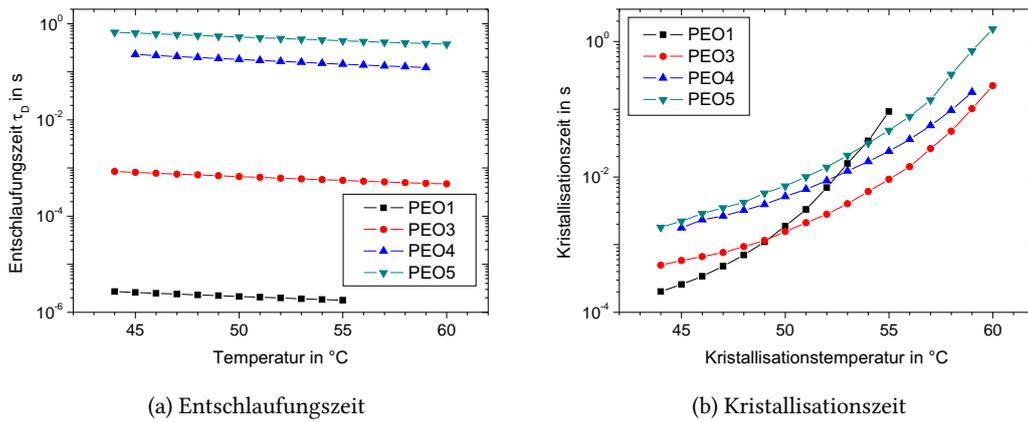


Abbildung 4.7.: Zeitskalen für die Kettendynamik und die Kristallisation

temperaturabhängigen Segmentmobilität berücksichtigt. Diese folgt dem Vogel-Fulcher-Gesetz. Der Einfluss der Temperatur auf die Segmentmobilität ist durch den großen Abstand des untersuchten Temperaturbereiches von der Vogeltemperatur gering. Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der reduzierten Wachstumsgeschwindigkeit $\mu \exp\left(\frac{T_A}{T-T_V}\right)$ und der inversen Unterkühlung für alle untersuchten Proben. Nach der Bereinigung um die unterschiedlichen Gleichgewichtsschmelztemperaturen ist die Wachstumsgeschwindigkeit von PEO1 bei gleicher Unterkühlung durchgängig etwa eine Größenordnung höher als z.B. von PEO5. Der Unterschied in der Viskosität der beiden Proben beträgt dagegen fünf Größenordnungen.

4.3. Entschlafung und Kristallisation

Die charakteristische Zeitskala für die Kettendynamik in der Schmelze ist die längste Relaxationszeit der Kette τ_D . Während dieser Zeit bewegt sich die Kette einmal entlang ihrer Kontur. Der Schwerpunkt der Kette bewegt sich dabei um R_0 . Die temperaturabhängige Entschlafungszeit aus den rheologischen Untersuchungen ist in Abbildung 4.7a dargestellt. Die Entschlafungszeit ist sehr stark molekulargewichtsabhängig. Zwischen PEO1 und PEO5 vergrößert sich die Entschlafungszeit um fünf Größenordnungen. Die Temperaturabhängigkeit ist in dem für die Kristallisation relevanten Temperaturbereich im Vergleich zur Molekulargewichtsabhängigkeit gering.

Als charakteristische Zeitskala der Kristallisation wird die Kristallisationszeit entsprechend Gleichung (2.15) benutzt und ist in Abbildung 4.7b dargestellt. In der Kristallisationszeit τ_C wächst eine Lamelle um R_0 . Sie ist entsprechend der Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit stark temperaturabhängig. Für steigende Kristallisationstemperaturen steigt die Kristallisationszeit stark an. Durch das langsamere Wachstum der Lamellen erhöht sich die Zeit für das Wachstum durch das Polymerknäuel. Die Veränderungen mit dem Molekulargewicht sind im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit gering ausgeprägt. Die Kristallisationszeit steigt bei gleicher Temperatur bei steigendem Molekulargewicht für PEO3 bis PEO5 durch den steigenden End-zu-End-Abstand der Ketten R_0 . Der Ver-

4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation

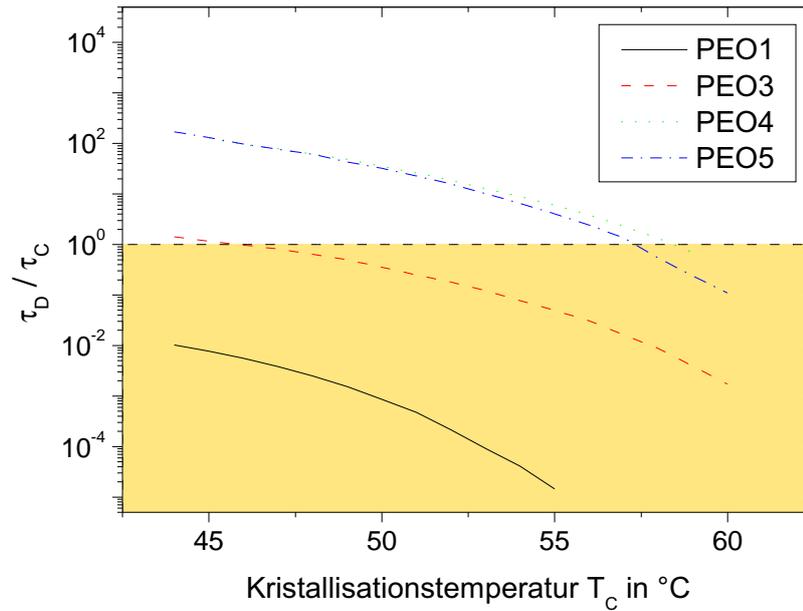


Abbildung 4.8.: Verhältnis von Entschlaufungszeit τ_D und Kristallisationszeit τ_C

lauf für PEO1 weicht von denen der anderen Proben ab, bedingt durch den kleineren Gleichgewichtsschmelzpunkt.

Abbildung 4.8 zeigt das Verhältnis von Entschlaufungs- und Kristallisationszeit für die hier untersuchten Proben und Kristallisationstemperaturen. Hierbei werden die Zeitskalen von Entschlaufung und Kristallisation verglichen.

Ist die Entschlaufungszeit τ_D größer als die Kristallisationszeit τ_C so ist eine vollständige Entschlaufung während der Kristallisation unmöglich. In der Schmelze bestehende Verschlaufungen können nur zu einem Teil während der Kristallisation aufgelöst werden. Je größer das Verhältnis $\frac{\tau_D}{\tau_C}$ ist, desto kleiner sind die Kettenteile, die während der Kristallisation ihre Verschlaufungen lösen können. Dies ist das Limit schneller Kristallisation. Die Entschlaufung während der Kristallisation kann für PEO4 und PEO5 bei Kristallisationstemperaturen unterhalb von 57 °C nur unvollständig sein. Dies gilt ebenso für PEO3 bei Temperaturen unterhalb von 45 °C. Für diese Bedingungen ist das Verhältnis $\frac{\tau_D}{\tau_C}$ größer als eins.

Wenn die Entschlaufungszeit τ_D kleiner ist als die Kristallisationszeit τ_C , dann besteht die Möglichkeit während der Kristallisation die Kettenkonformation global zu verändern. Die Kette kann sich während der Kristallisation entlang ihrer kompletten Kontur bewegen und vorhandene Verschlaufungen auflösen. Dies ist der Grenzfall der langsamen Kristallisation. Bei den hier untersuchten Proben ist die Entschlaufung während der Kristallisation für PEO1 über den gesamten untersuchten Temperaturbereich möglich. Für steigende Molekulargewichte ist die Entschlaufung bei höheren Temperaturen möglich. Für PEO3 ab etwa 47 °C und für PEO4 und PEO5 ab 57 °C. Im Allgemeinen ist eine Entschlaufung während der Kristallisation für niedrige Molekulargewichte oder bei hohen Kristallisationstemperaturen möglich. Die Übergangstemperatur zwischen beiden Regimen steigt mit steigendem Molekulargewicht an.

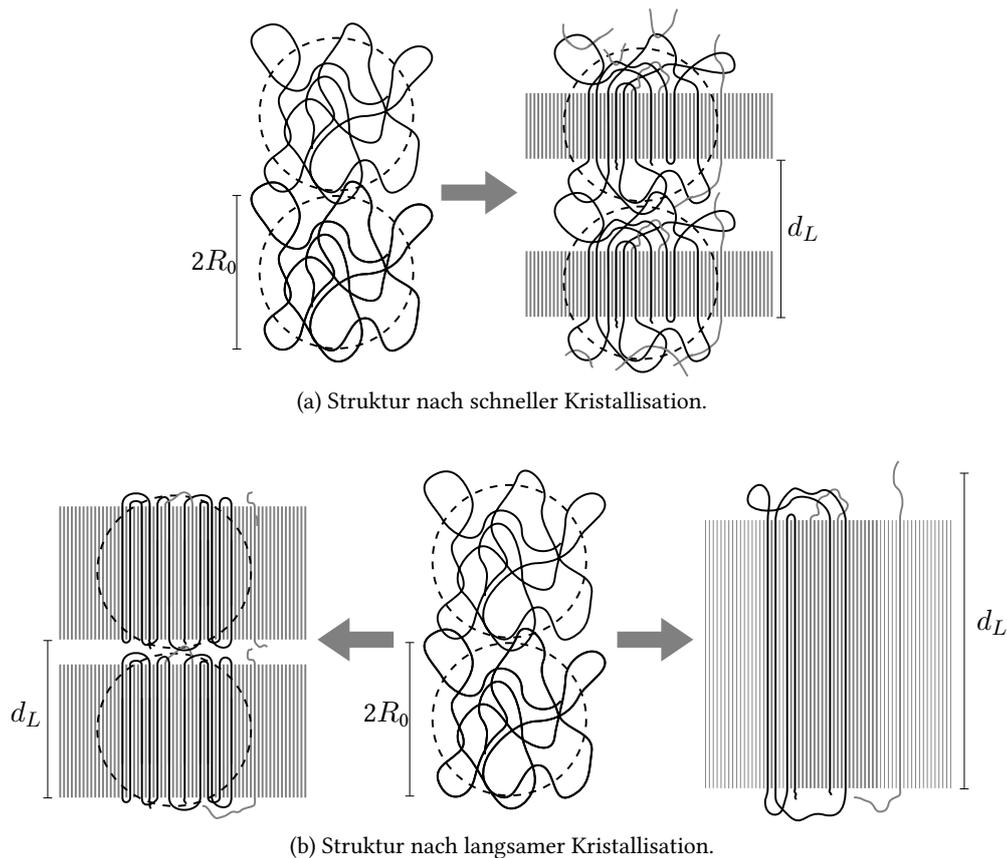


Abbildung 4.9.: Modellvorstellung der Struktur nach Kristallisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten.

Die Dynamik während der Kristallisation sollte auch Einfluss auf die gebildete teilkristalline Struktur haben. Dieser mögliche Einfluss wird durch Abbildung 4.9 illustriert. In der Schmelze liegt die Kette in einer geknäuelten Konformation vor. Während der Kristallisation gehen einige Kettenteile in eine gestreckte Konformation über. Diese gestreckten Kettenteile bilden die kristallinen Lamellen. Ist die Entschlaufungszeit τ_D größer als die Kristallisationszeit τ_C , dann bleibt der Kette keine Zeit ihre Konformation global zu verändern. Die Größe der Gesamtkette bleibt auch nach der Kristallisation gleich, der End-zu-End-Abstand R_0 ändert sich nicht. Diesen Fall zeigt Abbildung 4.9a. Es können nur Teile der Kette ihre Konformation ändern. Die Verschlaufungen können nicht komplett aufgelöst werden und sammeln sich in der amorphen Phase und begrenzen damit eine mögliche Verdickung der Lamellen. Dies führt zu einer Lamellendicke, die signifikant kleiner ist als der Knäueldurchmesser $2R_0$ der Kette in der Schmelze.

Ist die Entschlaufungszeit τ_D dagegen kleiner als die Kristallisationszeit τ_C , dann kann sich die Kette während der Kristallisation entlang ihrer Kontur bewegen. Dieser Fall ist in Abbildung 4.9b schematisch dargestellt. Dabei können alle bestehenden Verschlaufungen aufgelöst werden. Die Struktur der teilkristallinen Phase hängt dann davon ab, ob sie von der Struktur der Kette in der Schmelze beeinflusst wird. Bleibt dieser Einfluss auch bei

4. Dynamik der Polymerschmelze und Kinetik der Kristallisation

langsamer Kristallisation erhalten, so kann die Langperiode nicht größer werden als die Kette in der Schmelze. Dieser Fall ist in Abbildung 4.9b links dargestellt. Zur Erhöhung der Kristallinität kann sich die Lamellendicke nur auf Kosten der Dicke der amorphen Bereiche vergrößern. Hat die Struktur der Kette in der Schmelze dagegen keinen Einfluss auf die teilkristalline Struktur, so können sich Lamellen bilden, die größer als die Kette in der Schmelze sind. Dieser Fall ist in Abbildung 4.9b rechts dargestellt.

Im nächsten Kapitel wird durch die Analyse der teilkristallinen Struktur der Einfluss der Dynamik der Polymerschmelze auf die Struktur untersucht, um diese Vorstellung zu überprüfen.

5. Teilkristalline Struktur

In diesem Kapitel wird als erstes gezeigt, dass die Beschreibung des teilkristallinen Zustands durch ein eindimensionales Lamellenstapelmodell gerechtfertigt ist. Dazu werden rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Lamellen gezeigt. Weiterhin wird die Kristallinität der Proben untersucht, um die Zuordnung der Maxima in der Grenzflächenverteilungsfunktion vorzunehmen. Es wird die teilkristalline Struktur für verschiedene Kristallisationstemperaturen und Molekulargewichte untersucht. Im Anschluss an die Kristallisation wird die thermodynamische Stabilität der Lamellen bestimmt.

5.1. Morphologie und Kristallinität

Polymere kristallisieren in einer lamellaren Stapelstruktur aus kristallinen Lamellen und amorphen Zwischenschichten. Abbildungen 5.1a bis 5.1c zeigen rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von kristallisiertem PEO1, PEO3 und PEO5. Die Aufnahmen wurden im intermittierenden Modus aufgenommen [49]. Es ist die Terrassenstruktur flach liegender Lamellen zu erkennen.

Die Höhenprofile entlang der in den Abbildungen 5.1a bis 5.1c eingezeichneten Linien sind in Abbildung 5.1d gezeigt. Die Stufenhöhen bewegen sich im Bereich von 7 nm für PEO1 bis etwa 12 nm für PEO3 und PEO5. Die Stufenhöhe, d.h. die Langperiode der teilkristallinen Struktur, ist kleiner als in den folgenden Experimenten. Die Proben für die Rasterkraftmikroskopie kristallisierten während des Abkühlens aus der Schmelze mit einer Kühlrate von etwa 1 K/min. Für alle folgenden Experimente wurden die Proben dagegen isotherm kristallisiert.

Die laterale Ausdehnung der Lamellen liegt im Bereich von einigen 100 nm bis in den μm -Bereich hinein und ist viel größer als ihre Dicke. Die Näherung eines eindimensionalen Lamellenstapels ist für dieses System gut erfüllt.

Um die Maxima in der Grenzflächenverteilungsfunktion der Dicke der amorphen bzw. der kristallinen Phase zuordnen zu können, wurde die Kristallinität kalorimetrisch mittels DSC bestimmt. Die Messungen wurden mit einem *Pyris Diamond* DSC der Firma *Perkin-Elmer* durchgeführt. Die Proben wurden in einem Trockenschrank unter Stickstoff-Atmosphäre aufgeschmolzen. In einem zweiten, auf die Kristallisationstemperatur von $T_C = 51\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizten, Trockenschrank wurden die Proben nach dem Transfer isotherm kristallisiert. Nach 24 h bei der Kristallisationstemperatur wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Proben wurden danach im DSC mit 10 K/min aufgeheizt. Die spezifische Wärmekapazität während des Heizens ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Zur Bestimmung der Kristallinität wurde die Schmelzenthalpie ΔH_m berechnet. Die Schmelzenthalpie entspricht der Fläche zwischen der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Basislinie des Schmelzpeaks. Aus dem Vergleich der gemessenen Schmelzenthalpie ΔH_m mit der Schmelzenthalpie ΔH_f für 100 % Kristallinität lässt sich die Kristallinität Φ_C bestimmen. In [50] ist die Schmelzenthalpie pro Monomer ΔH_{Mon} für PEO mit 8,66 kJ/mol

5. Teilkristalline Struktur

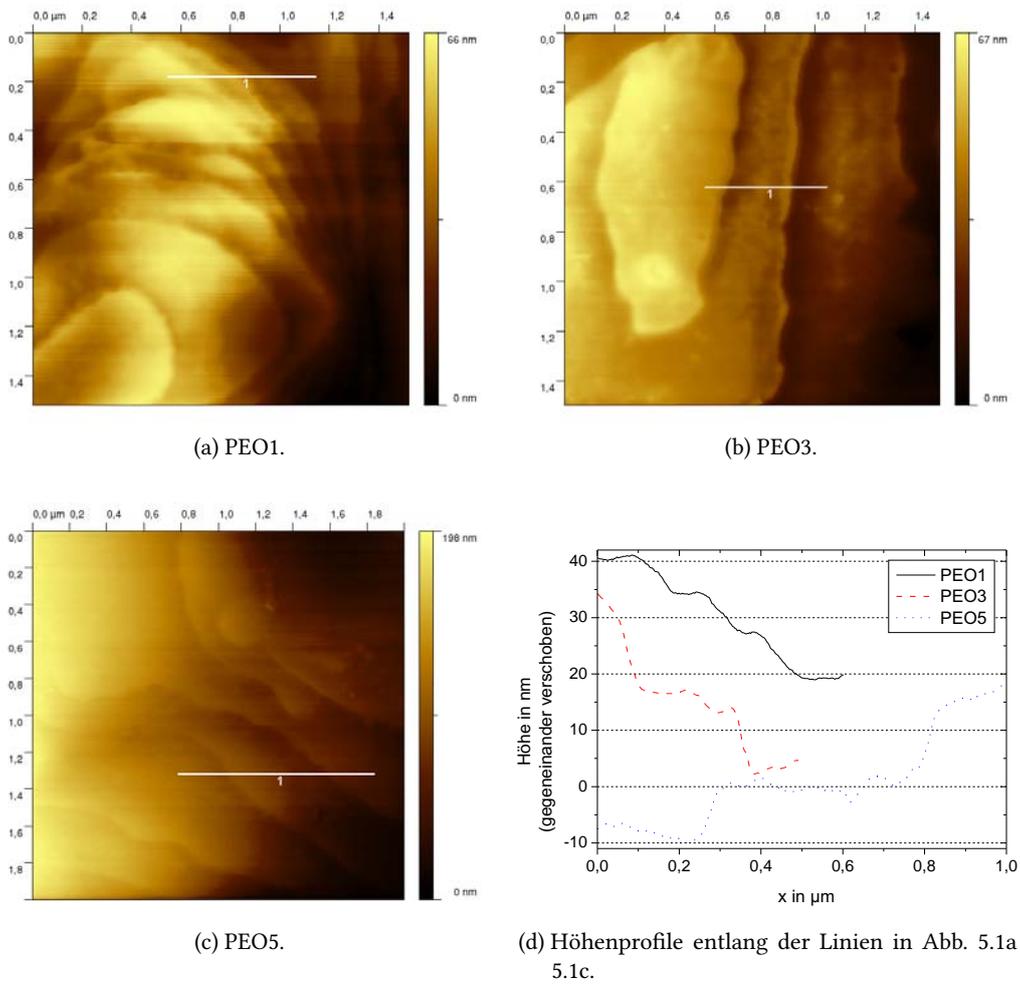


Abbildung 5.1.: Rasterkraftmikroskopische Höhenbilder der PEO-Proben.

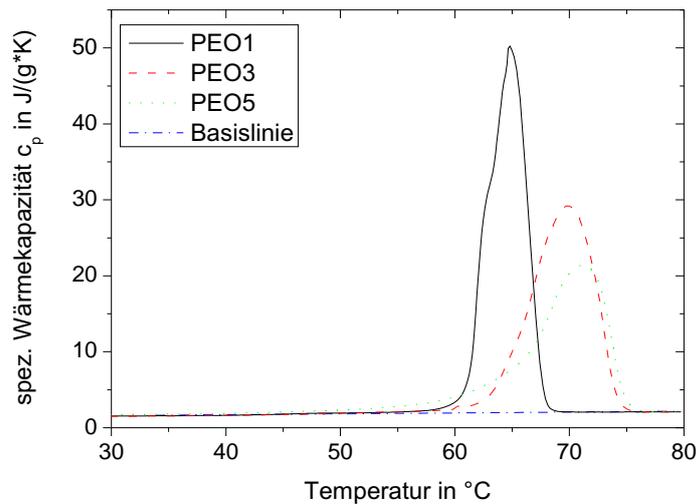


Abbildung 5.2.: Spezifische Wärmekapazität während des Aufschmelzens von PEO1, PEO3 und PEO5.

angegeben. Mit dem Molekulargewicht eines Monomers von $M_{Mon} = 44,06 \text{ g/mol}$ ergibt sich die Schmelzenthalpie für 100 % Kristallinität zu

$$\Delta H_f = \frac{\Delta H_{Mon}}{M_{Mon}} = 196,82 \text{ J/g}. \quad (5.1)$$

Die aus dem Verhältnis von ΔH_f und ΔH_m bestimmten Kristallinitäten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Kristallinitäten aller Proben sind deutlich größer als 50 %. In der Grenzflächenverteilungsfunktion beschreibt das Maximum bei kleinen z somit die Dickenverteilung der amorphen Phase und das zweite Maximum die der kristallinen Phase.

5.2. Isotherme Kristallisation

Die Struktur nach isothermer Kristallisation wird in den folgenden Abschnitten für unterschiedliche Kristallisationsbedingungen untersucht. Zuerst soll die Struktur nach Kristallisation bei niedrigen Kristallisationstemperaturen, das heißt bei großer Unterkühlung, betrachtet werden. Im Vergleich dazu wird danach die Kristallisation bei hohen

Tabelle 5.1.: Schmelzenthalpie und Kristallinität nach isothermer Kristallisation bei 51 °C

Probe	ΔH_m	Kristallinität Φ_C
PEO1	190,5 J/g	0,968
PEO3	182,3 J/g	0,926
PEO5	153,0 J/g	0,777

5. Teilkristalline Struktur

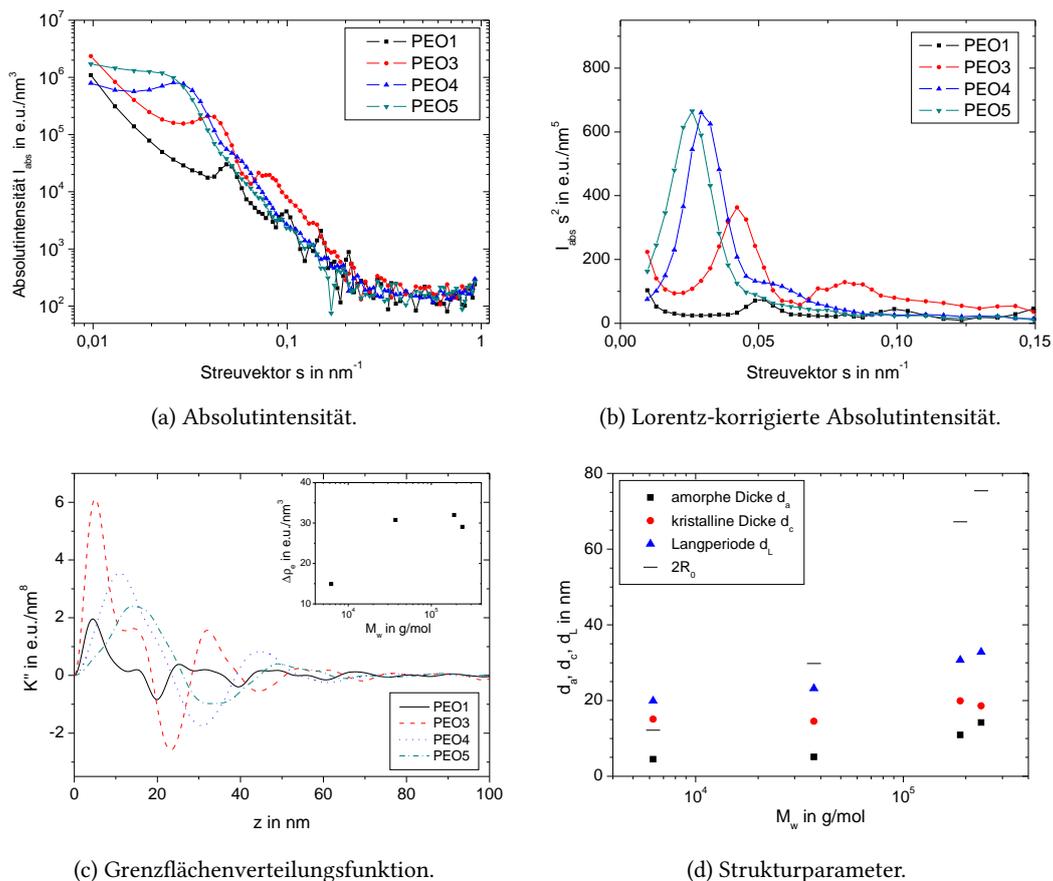


Abbildung 5.3.: Röntgenkleinwinkelmessung an PEO1, PEO3, PEO4 und PEO5 nach isothermer Kristallisation bei 45 °C.

Kristallisationstemperaturen untersucht. Erfasst wird die teilkristalline Struktur mit Röntgenkleinwinkelstreuung. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Grenzflächenverteilungsfunktion nach Ruland [6].

Um isotherme Bedingungen für die Kristallisation zu schaffen, erfolgte die Abkühlung schnell im Vergleich zur Kristallisationsdauer. Der Röntgen-Probenhalter wurde von 80 °C innerhalb von etwa einer Minute auf die Kristallisationstemperatur abgekühlt, die danach konstant gehalten wurde. Durch Temperaturgradienten im Probenhalter während der Abkühlphase wird davon ausgegangen, dass die Kristallisation am Rand der Probe beginnt. Die Proben benötigen, entsprechend der Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit aus Abbildung 4.6a, bei der niedrigsten Kristallisationstemperatur von 45 °C, etwa 10 min zur Kristallisation von außen nach innen.

5.2.1. Kristallisation bei niedrigster Kristallisationstemperatur

Die Röntgenkleinwinkelstreudaten für eine Kristallisation bei 45 °C sind in Abbildung 5.3 dargestellt. In Abbildung 5.3a sind die entschmierten Messdaten zu sehen. Es ist eine Verschiebung der Maxima s_{max} zu kleineren Streuvektoren für steigendes Molekular-

gewicht zu erkennen. Deutlicher wird dies in der Auftragung $I_{abs}s^2$ gegen s , wie es in Abbildung 5.3b gezeigt ist. Bei dieser Auftragung wird der Effekt der isotropen Lamellenorientierung korrigiert. Die Langperiode $d_L = s_{max}^{-1}$ verschiebt sich zu größeren Werten für steigendes Molekulargewicht.

Aus den Daten in Abbildung 5.3a wurde die Grenzflächenverteilungsfunktion berechnet und ist in Abbildung 5.3c dargestellt. Für PEO1 und PEO3 ist der typische Verlauf von $K''(z)$ gut zu erkennen: Es gibt jeweils zwei positive Peaks gefolgt von einem negativen.

Die Kristallinität liegt bei über 50%, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wurde. Der erste Peak entspricht damit der amorphen Dickenverteilung und der zweite stammt von der kristallinen Dickenverteilung. Das negative Minimum entspricht der Langperiode. Mit dieser Zuordnung der Peaks wird die Grenzflächenverteilungsfunktion im Folgenden interpretiert.

Die Grenzflächenverteilungsfunktionen in Abbildung 5.3c zeigen ein ausgeprägtes erstes Maximum. Dies bedeutet, die amorphe Dicke ist gut definiert und weist eine schmale Verteilung auf. Das zweite Maximum hat eine geringere Intensität. Dies hat zwei Ursachen: Zum einen ist die Verteilung der Lamellendicken breiter als die der amorphen Abstände. Zum anderen überlagert sich das Maximum mit dem sich daran anschließenden Minimum. Diese Überlappung sorgt für eine geringere Intensität für beide Peaks.

In Abbildung 5.3c ist, wie bereits in Abbildung 5.3a, der Anstieg der Langperiode d_L bei steigendem Molekulargewicht zu erkennen. Zusätzlich lässt sich hier der qualitative Verlauf der amorphen und der kristallinen Dicke ablesen. Bei größer werdendem Molekulargewicht verschiebt sich das erste Maximum zu größeren Werten, d.h. die amorphe Schicht vergrößert sich. Im Vergleich dazu bleibt das zweite Maximum in seiner Position unverändert. Die kristalline Dicke ist demzufolge für alle Molekulargewichte annähernd gleich.

Die konstante kristalline Dicke und die steigende amorphe Dicke führen zu einer Überlappung der beiden Maxima. Damit können d_a und d_c nicht mehr unabhängig voneinander bestimmt werden. Aufgrund der schmalen Verteilung der amorphen Dicke wird das so entstandene Maximum als amorphe Dicke interpretiert. Die Kristallitdicke wird über die Beziehung

$$d_c = d_L - d_a \quad (5.2)$$

berechnet. Für eine Kristallisationstemperatur von 45 °C wurde d_c für PEO4 und PEO5 auf diese Weise berechnet.

Aus den Strukturdaten und dem Porodparameter P kann der Elektronendichtekontrast $\Delta\rho_e$ berechnet werden. Für ein ideales Lamellensystem ist die innere Oberfläche pro Volumen

$$O_{ac} = \frac{2}{d_L}. \quad (5.3)$$

Damit lässt sich der Elektronendichtekontrast nach Gleichung (3.22) abschätzen zu

$$\Delta\rho_e = \sqrt{4\pi^3 P d_L}. \quad (5.4)$$

Der so berechnete Elektronendichtekontrast ist in Abbildung 5.3c im Inset in Abhängigkeit des Molekulargewichtes dargestellt.

Für eine Dicke der amorphen Bereiche von unter 5 nm steigt die Messunsicherheit bei der Bestimmung des Porodparameters. In der Grenzflächenverteilungsfunktion $K''(z)$

5. Teilkristalline Struktur

werden die Peaks durch die Fensterfunktion verbreitert. Die Fensterfunktion ist für die Berechnung notwendig, da damit das Rauschen in $I_{abs}s^4$ für große Streuvektoren unterdrückt wird. Die Verbreiterung der Peaks ist durch die spezielle Wahl der Fensterfunktion gaussförmig. Durch die Verbreiterung wird die Position des Maximums der amorphen Dicke im Allgemeinen nicht verändert. Die Verbreiterung beeinflusst aber den Wert $K''(0)$. Der Einfluss auf $K''(0)$ ist für kleine amorphe Dicke größer. Zum Fit des Porodparameters P wird $K''(0) = 0$ erzwungen. Dadurch kann die Form der Verteilung der amorphen Dicken verfälscht werden. Dadurch wird der Porodparameter etwas überschätzt und es erhöht sich die Messunsicherheit bei der Bestimmung der amorphen Dicke. Diese Verfälschung der amorphen Dickenverteilung ist vernachlässigbar, wenn bei einer Breite der Fensterfunktion von 2 nm, wie sie hier verwendet wurde, die Dicke der amorphen Bereiche $d_a \geq 5$ nm ist. Die Bestimmung des Elektronendichtekontrastes bei PEO1 ist aufgrund der Unsicherheit in der Bestimmung des Porodparameters ebenfalls mit einer größeren Messunsicherheit behaftet als bei den anderen Proben.

Für eine Kristallisationstemperatur von 45 °C ist der Elektronendichtekontrast für PEO1 kleiner als für die anderen Proben (siehe Abbildung 5.3c). Für PEO3, PEO4 und PEO5 ist $\Delta\rho_e$ etwa gleich groß. Unter der Annahme, dass die kristalline Phase für alle Proben eine ähnliche Struktur aufweist, lässt sich aus dem geringeren Elektronendichtekontrast schlussfolgern, dass die amorphe Phase bei PEO1 eine höhere Dichte als die bei höheren Molekulargewichten aufweist. Der größere Anteil von Kettenenden und scharfen Rückfaltungen könnte die Ursache für die höhere amorphe Dichte sein.

Die aus der Grenzflächenverteilungsfunktion ermittelten Strukturgrößen d_a , d_c und d_L sind in Abbildung 5.3d zusammenfassend dargestellt. Wie bereits qualitativ beschrieben steigt die Langperiode leicht mit steigendem Molekulargewicht an. Dieser Anstieg wird nahezu vollständig durch eine ansteigende amorphe Dicke verursacht. Die kristalline Dicke bleibt, unabhängig vom Molekulargewicht, annähernd konstant. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 2.4 vorgestellten Kristallisationstheorien. Experimente von Robelin-Souffaché und Rault sowie Mandelkern, Alamo und Kennedy an Polyethylen zeigen ebenfalls eine konstante kristalline Dicke und eine mit dem Molekulargewicht steigende amorphe Dicke ([1] und [2]). In Simulationen haben Ren u. a. die Kristallisation von PE-Ketten mit 128 Monomeren durch Abschrecken aus der Polymerschmelze untersucht. Sie fanden heraus, dass sich um eine Lamelle eine nichtkristallisierbare Schicht von der Größenordnung von R_0 bildet [51]. Das bedeutet, die Ketten mit kleinem Molekulargewicht befindet sich nach dem Abschrecken hauptsächlich in nur einer Lamelle. Dies ist eine mögliche Ursache für den Anstieg der amorphen Dicke d_a mit steigendem Molekulargewicht, da damit auch R_0 ansteigt.

In Abbildung 5.3d ist zusätzlich zu den Strukturgrößen auch der Durchmesser der Kette in der amorphen Schmelze $2R_0$ dargestellt. Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde, befinden sich innerhalb der Kugel mit dem Durchmesser $2R_0$ fast alle Monomere einer Kette. Bei PEO1 ist die Kristallitdicke d_c größer als $2R_0$. Um solch eine Konformation im teilkristallinen Zustand zu erreichen, ist eine globale Konformationsänderung der Kette während der Kristallisation nötig.

Bei einer Lamellendicke von $d_c = 15,1$ nm für PEO1 können die Lamellen nur aus einmal gefalteten Ketten bestehen. Für eine kleinere Anzahl an Kettenfaltungen ist die Konturlänge zu klein (vgl. Tabelle 4.3). Es sind auch Lamellen aus ungefalteten Ketten denkbar. Dafür müsste sich jedoch fast die Hälfte der Kette in der amorphen Phase befin-

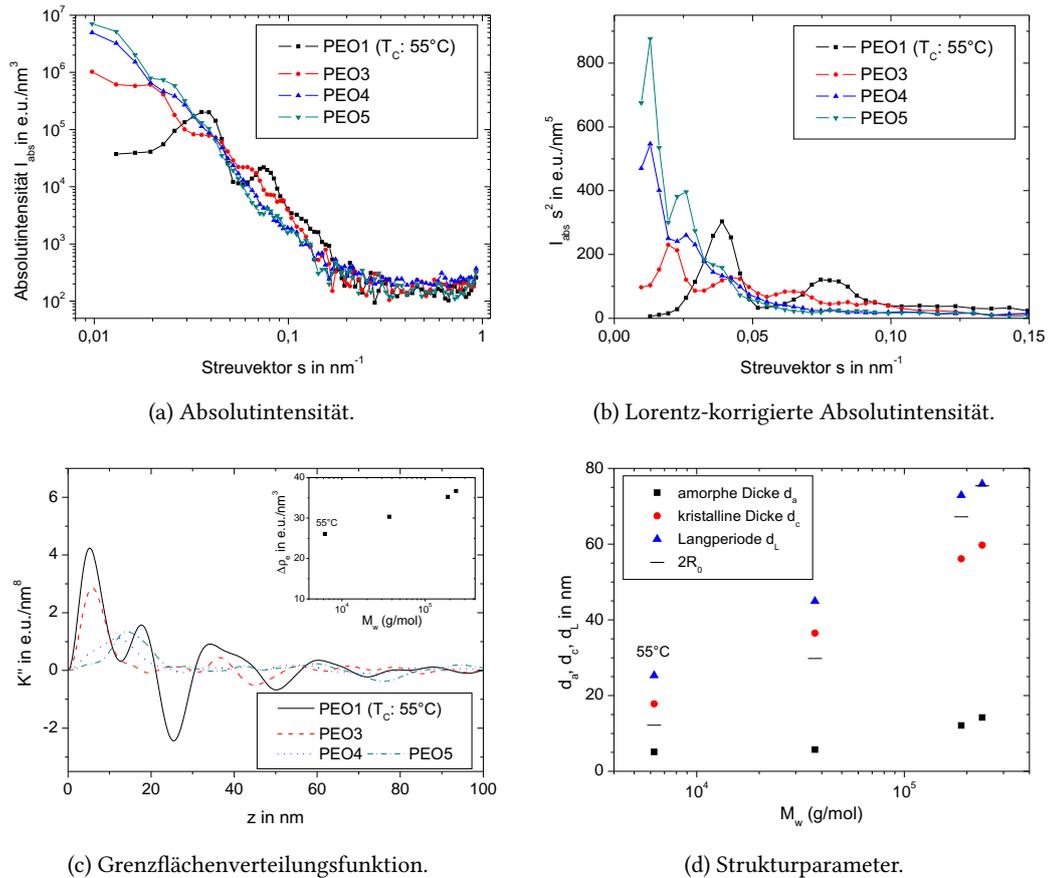


Abbildung 5.4.: Röntgenkleinwinkelmessung an PEO1 nach isothermer Kristallisation bei 55 °C und PEO3, PEO4 und PEO5 nach isothermer Kristallisation bei 60 °C.

den. Für die Proben wurde eine Kristallinität von $\Phi_C = 96,8\%$ bestimmt (vgl. Tabelle 5.1). Die meisten Ketten liegen somit in der einfach gefalteten Konformation im teilkristallinen Zustand vor.

Bei den Proben PEO3, PEO4 und PEO5 sind die für die Kristallisation nötigen Konformationsänderungen geringer. Dies ist daran zu erkennen, dass die Kristallitdicke d_c kleiner ist als der Knäueldurchmesser in der Schmelze $2R_0$.

5.2.2. Kristallisation bei höchster Kristallisationstemperatur

In Abbildung 5.4 sind die Röntgenkleinwinkeldaten nach isothermer Kristallisation bei 60 °C gezeigt. Wie in Abbildung 4.6a zu sehen, ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe für PEO1 bereits bei 55 °C etwa eine Größenordnung kleiner als für die anderen Proben. Der Unterschied in der Wachstumsgeschwindigkeit zwischen PEO1 und den anderen Proben vergrößert sich mit steigender Kristallisationstemperatur. Es war daher nicht möglich PEO1 im Labor bei 60 °C isotherm zu kristallisieren. Daher sind in Abbildung 5.4 für PEO1 zum Vergleich die Daten nach isothermer Kristallisation bei 55 °C dargestellt. Die Gleichgewichtsschmelztemperatur für PEO1 ist etwa 5 K geringer als für

5. Teilkristalline Struktur

die Proben mit höherem Molekulargewicht. Die Unterkühlungen sind deshalb für alle Proben vergleichbar.

Die entschmierten Messdaten zeigt Abbildung 5.4a. Analog zu Abbildung 5.3a ist eine Verschiebung der Peaks zu kleineren Streuvektoren mit steigendem Molekulargewicht zu erkennen. Die Verschiebung ist noch deutlicher in der Lorentz-korrigierten Intensität in Abbildung 5.4b zu erkennen.

Aus den Streudaten wurden die Grenzflächenverteilungsfunktionen bestimmt. Sie sind in Abbildung 5.4c dargestellt. Der ausgeprägte erste Peak entspricht der amorphen Dickenverteilung. Für PEO1 und PEO3 ist die Peakposition und damit die amorphe Dicke gleich. Beim Übergang zu PEO4 und PEO5 verschiebt sie sich zu größeren Werten. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Langperiode d_L stärker zu als die amorphe Dicke d_a . Daraus folgt, dass die mittlere kristalline Dicke d_c zunimmt. Bei PEO1 ist der Peak der kristallinen Dicke noch gut zu erkennen. Aber bereits bei PEO3 ist die Intensität des kristallinen Peaks bei $d_c = 36$ nm stark verringert. Für noch größere Molekulargewichte sind gar keine Maxima mehr zu erkennen. Nur die Langperiode wird als negativer Peak wieder sichtbar. Die Intensitätsabnahme des kristallinen Peaks hat zwei Ursachen: Durch die kleine amorphe Dicke überlagern sich die Peaks von Kristalldicke und Langperiode. Da beide unterschiedliches Vorzeichen besitzen, werden sie in ihrer Intensität vermindert. Weiterhin steigt die Breite der Lamellendickenverteilung an, was zu einer weiteren Verkleinerung des Peaks der Lamellendicke führt.

Mit steigendem Molekulargewicht verringert sich auch die Höhe des amorphen Peaks. Daran zeigt sich, dass der Porodparameter sich verringert. Aus den Strukturdaten und dem Porodparameter P wurde auch der Elektronendichtekontrast für diese Messung bestimmt und im Inset in Abbildung 5.4c dargestellt. Im Gegensatz zur Kristallisation bei 45 °C ist der Elektronendichtekontrast hier für alle Molekulargewichte ähnlich.

In Abbildung 5.4d sind die Strukturgrößen, die aus der Grenzflächenverteilungsfunktion in Abbildung 5.4c ermittelt wurden, dargestellt. Für PEO1 und PEO3 wurden die Peakpositionen zur Bestimmung von d_a , d_c und d_L ausgewertet. Bei PEO4 und PEO5 ließen sich auf diese Weise nur die amorphe Dicke d_a und die Langperiode d_L bestimmen. Die gezeigte Kristallitdicke ist aus der Differenz von d_L und d_a berechnet worden.

Im Gegensatz zur Kristallisation bei 45 °C ist in Abbildung 5.4d eine deutliche Zunahme der Lamellendicke d_c mit steigendem Molekulargewicht zu erkennen. Zum Vergleich ist die Größe des Kettenknäuels in der Schmelze $2R_0$ ebenfalls eingezeichnet. Durch das langsamere Lamellenwachstum bei $T_C = 60$ °C bleibt der Kette mehr Zeit zur Entschlafung. Dies führt zu dickeren Lamellen im Vergleich zum Knäueldurchmesser in der Schmelze $2R_0$. Für PEO1 und PEO3 ist die Kristallitdicke d_c größer als der Kettendurchmesser in der Schmelze. Die Ketten in diesen Proben haben ihre Konformation sehr stark ändern müssen, um vom geknäuelten Zustand der Schmelze in einen Zustand zu gelangen, bei dem die Kette auf der Größenordnung des Knäuels gestreckt ist. Die amorphe Dicke d_a ist für PEO1 und PEO3 gleich und steigt leicht bei höheren Molekulargewichten. Die absolute Größe von d_a ist vergleichbar mit der nach isothermer Kristallisation bei 45 °C.

Bei einer Lamellendicke von $d_c = 17,8$ nm sind die Ketten in der Lamelle einmal gefaltet. Dies folgt aus dem Vergleich mit der Konturlänge aus Tabelle 4.3. Bestätigt wird dies durch die hohe Kristallinität im DSC-Experiment, die Lamellen aus ungefalteten Ketten ausschließt. Für PEO3 ist die Lamellendicke $d_c = 36,5$ nm und die Konturlänge $\lambda = 234$ nm. Hier können die Ketten maximal sechsmal in die Lamelle eingebaut werden und dabei

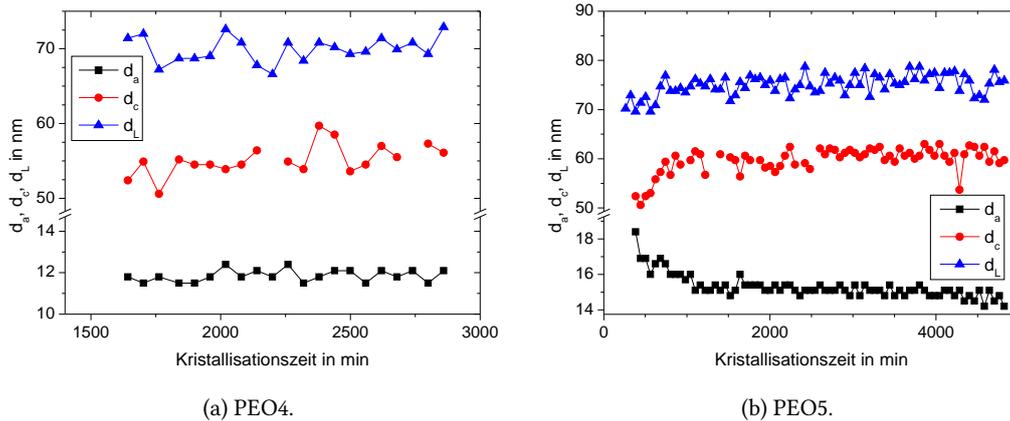


Abbildung 5.5.: Längenskalen der teilkristallinen Struktur während der isothermen Kristallisation bei 60 °C.

maximal fünfmal gefaltet sein. Die Ketten in den Proben PEO4 und PEO5 können dagegen mehr als zehnmals gefaltet sein.

Die isotherme Kristallisation bei 60 °C verlief langsam genug, um sie mit Röntgenkleinwinkelstreuung in situ verfolgen zu können. Beispielhaft sind die Strukturparameter, d_a , d_c und d_L , von PEO4 und PEO5 in Abhängigkeit der Zeit in Abbildung 5.5 aufgetragen. Erste Strukturen in der Röntgenstreuung sind nach etwa 1600 min zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Kristallisation ändern sich die Strukturparameter nicht weiter, d.h. während der Kristallisation ist keine Lamellenverdickung beobachtbar. Für PEO5 sind die zeitabhängigen Strukturparameter während der isothermen Kristallisation in Abbildung 5.5b dargestellt. Es ist ein Anstieg der Kristallitdicke d_c während der ersten Phase der Kristallisation zu erkennen. Damit einher geht eine Abnahme der amorphen Dicke d_a . Die Langperiode bleibt über die Zeit weitgehend konstant. Hier findet nach der Primärkristallisation eine Lamellenverdickung statt, die zu einer Maximierung der Kristallinität führt. Diese Reorganisation verläuft immer langsamer und nähert sich für lange Zeiten einer konstanten amorphen und kristallinen Dicke an. Ermöglicht wird diese isotherme Lamellenverdickung durch die Beweglichkeit der Ketten in der kristallinen Phase.

5.2.3. Teilkristalline Struktur in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur

Bisher wurden die beiden Extremfälle, die Kristallisation bei niedrigen Temperaturen und die bei hohen Temperaturen, einzeln besprochen. Im Folgenden wird die Strukturveränderung bei isothermer Kristallisation in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur erläutert, einschließlich der Extremfälle.

In Abbildung 5.6 sind die Strukturparameter amorphe Dicke d_a , Kristallitdicke d_c und Langperiode d_L nach der isothermen Kristallisation bei der jeweiligen Kristallisationstemperatur dargestellt. In Abbildung 5.6a ist zu erkennen, dass die amorphen Dicken, im Rahmen der Messunsicherheiten, bei PEO1 und PEO3 gleich groß sind. Mit weiter

5. Teilkristalline Struktur

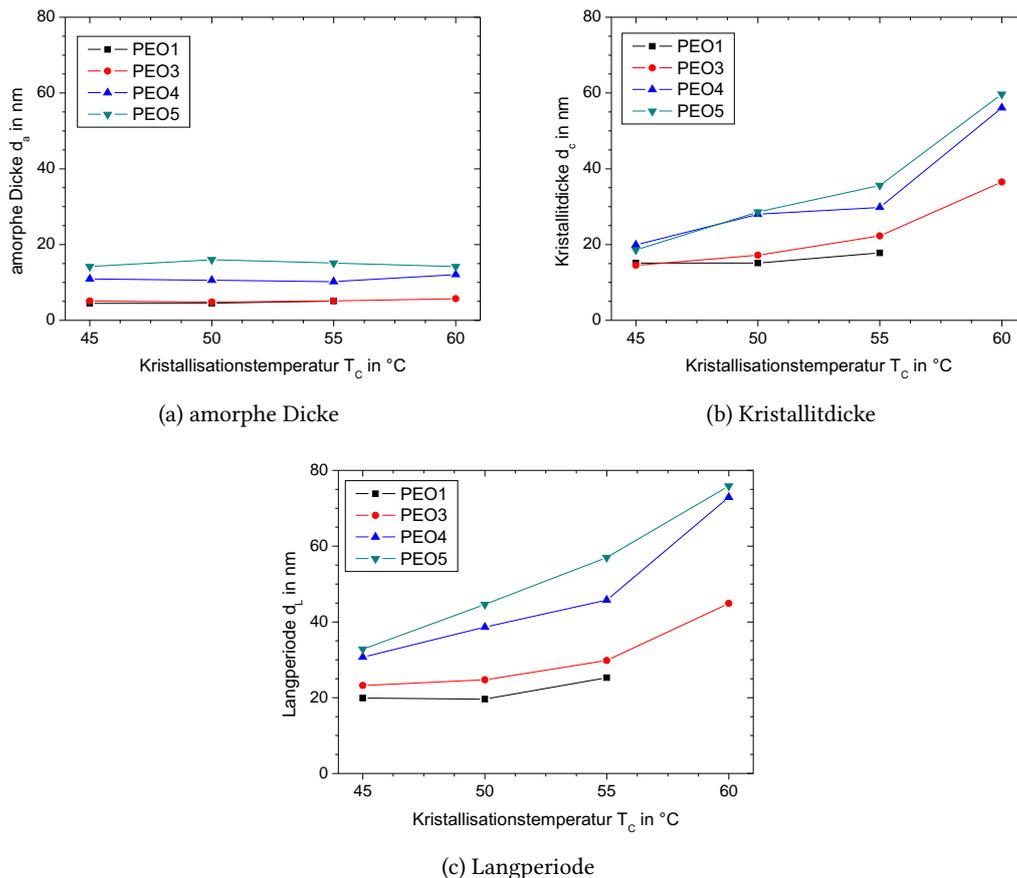


Abbildung 5.6.: Strukturparameter aus Röntgenkleinwinkelmessungen nach isothermer Kristallisation für PEO1, PEO3, PEO4 und PEO5 in Abhängigkeit von der jeweiligen Kristallisationstemperatur

steigendem Molekulargewicht ist eine Zunahme der Dicke der amorphen Bereiche in Abbildung 5.6a zu erkennen. Sie ist jedoch, im hier untersuchten Temperaturbereich, unabhängig von der Kristallisationstemperatur.

In Abbildung 5.6b ist die Lamellendicke d_c in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur dargestellt. Für eine Kristallisationstemperatur von 45 °C ist die Lamellendicke für allen Proben gleich, also unabhängig vom Molekulargewicht. Die Lamellendicke von PEO1 bleibt über den untersuchten Temperaturbereich konstant. Aus dem Vergleich von Lamellendicke und Konturlänge λ lässt sich schlussfolgern, dass die Lamellen aus einmal gefalteten Ketten bestehen. Bei den Proben mit höherem Molekulargewicht steigt die Lamellendicke d_c mit steigender Kristallisationstemperatur an. Der Anstieg ist größer für höhere Molekulargewichte.

Mit steigender Kristallisationstemperatur steigt die Lamellendicke an und es sinkt die Zahl der Kettenfaltungen in der Lamelle. Bei PEO3 reduziert sich die Zahl möglicher Faltungen der Ketten von 13 bei $T_C = 45$ °C auf sechs bei $T_C = 60$ °C. Bei PEO4 sinkt die Zahl der möglichen Kettenfaltungen in der Lamelle von 60 bei 45 °C auf 20 bei 60 °C.

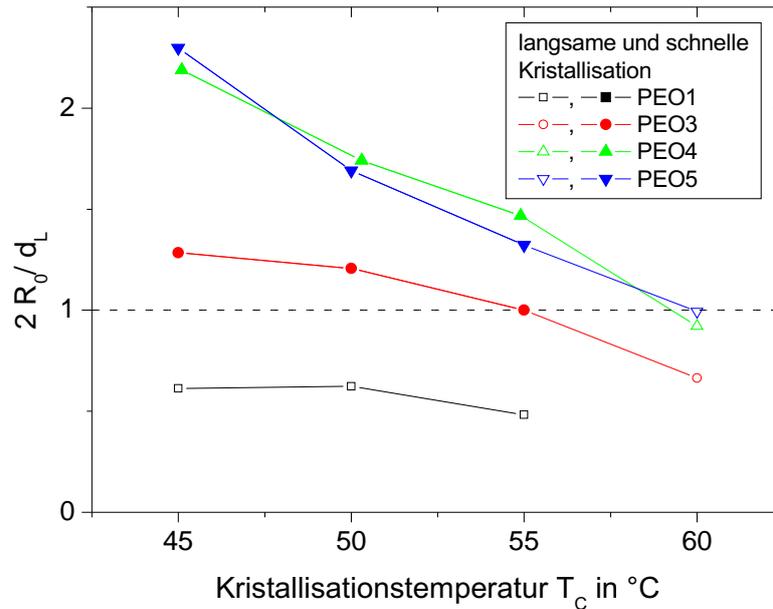


Abbildung 5.7.: Verhältnis von Kettengröße in der Schmelze und der Langperiode im teilkristallinen Zustand.

Die Lamellen nähern sich mit steigender Kristallisationstemperatur dem Grenzfall an, in dem die Lamellen aus n -fach gefalteten Ketten bestehen. Ein Effekt auf die Sphärlithwachstumsgeschwindigkeit durch die verringerte Zahl der Kettenfaltungen konnte nicht beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.6).

Das Verhalten der Kristallitdicke d_c findet sich auch in Abbildung 5.6c für die Langperiode wieder. Die Langperiode d_L ist für PEO1 über den hier untersuchten Temperaturbereich konstant. Bei höheren Molekulargewichten steigt die Langperiode mit der Kristallisationstemperatur. Der Anstieg ist größer für höheres Molekulargewicht.

Zum Abschluss dieses Kapitels soll die Größe der Ketten in der Schmelze mit der Größe der teilkristallinen Struktur verglichen werden. In Abbildung 5.7 ist für alle Proben das Verhältnis zwischen $2R_0$ und der Langperiode d_L dargestellt. In einer Kugel mit dem Radius $2R_0$ befinden sich fast alle Monomere einer Kette (99,96%). Ist die Langperiode größer als der Knäueldurchmesser, dann muss während der Kristallisation eine globale Reorganisation der Kette stattgefunden haben. Dies ist der Fall falls das Verhältnis $\frac{2R_0}{d_L} \lesssim 1$ ist. Zu beobachten ist dies bei PEO1 über den ganzen Temperaturbereich und für die höheren Molekulargewichte bei hohen Kristallisationstemperaturen. Für niedrige Kristallisationstemperaturen ist das Verhältnis $\frac{2R_0}{d_L} > 1$. Hier können sich höchstens Teile der Kette während der Kristallisation reorganisieren. Bei niedrigen Kristallisationstemperaturen T_C ist der Verlauf von $\frac{2R_0}{d_L}$ für PEO1 und PEO3 flacher als bei hohen T_C . Dies ist ein Indiz für eine minimale Langperiode, die auch bei schneller Kristallisation nicht unterschritten wird. Die kleinste beobachtete Lamellendicke ist von der Größenordnung des End-zu-End-Abstandes R_0 und wurde bei einer Kristallisationstemperatur von 45 °C gemessen.

5. Teilkristalline Struktur

Die hier beobachteten Größen der teilkristallinen Struktur sind konsistent mit der Hypothese aus Abschnitt 4.3. Nur wenn die Entschlaufungszeit τ_D kleiner als die Kristallisationszeit τ_C ist, dann ist es möglich, dass die Kette ihre Konformation global ändert. Aus Abbildung 4.8 geht hervor, dass dies für Kristallisationstemperaturen größer als 50 °C für PEO3 und für 60 °C für PEO4 und PEO5 der Fall ist. Für diese Temperaturen ist die Langperiode d_L größer als das Kettenknäuel in der Schmelze.

Ist dagegen die Entschlaufungszeit τ_D größer als die Kristallisationszeit τ_C , wie bei großer Unterkühlung beobachtet, so kann die Kette ihre Konformation nicht global ändern. Die für die Kristallisation notwendigen Konformationsänderungen können nur noch Teile der Kette umfassen. Deshalb kann die Langperiode d_L nicht größer werden als das Kettenknäuel in der Schmelze, es gilt $2R_0/d_L \leq 1$. Ein solches Verhalten findet sich für PEO4 und PEO5 bei Temperaturen unterhalb von 55 °C, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Dies ist in Übereinstimmung mit $\frac{\tau_D}{\tau_C} > 1$ in Abbildung 4.8.

Da die Ketten in den Lamellen beweglich sind, könnten sich die Lamellendicken nach der Kristallisation durch Reorganisationsvorgänge verändern. Im nächsten Kapitel wird in einem Temperexperiment untersucht, inwieweit sich die Lamellen nach der Kristallisation verdicken können.

5.3. Temperaturabhängigkeit der Struktur nach Abschluss der isothermen Kristallisation

In diesem Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit der teilkristallinen Struktur nach erfolgter isothermer Kristallisation behandelt. Es wird ein Experiment beschrieben, welches zeigt, dass die großen Lamellendicken während der langsamen Kristallisation entstehen und nicht durch nachträgliche Reorganisation zu erreichen sind. Die Stabilität der teilkristallinen Struktur wird im zweiten Teil untersucht. Es werden dafür die lamellendickenabhängigen Schmelztemperaturen bestimmt. Am Ende dieses Kapitels wird die amorphe Dicke in Abhängigkeit der Temperatur nach Abschluss der isothermen Kristallisation untersucht.

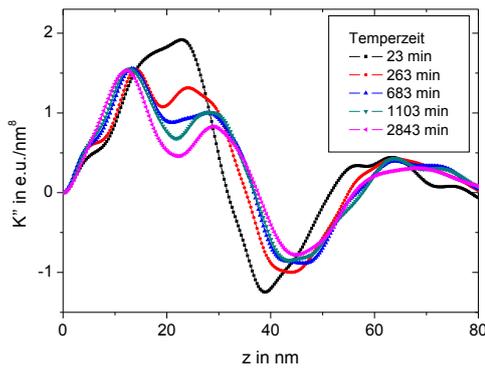
5.3.1. Temperexperiment

In diesem Kapitel geht es um die Frage, ob die Reorganisationsvorgänge der Kette zum Erreichen der teilkristallinen Struktur nur während der eigentlichen Kristallisation erfolgen können, oder auch später. Dafür wurde PEO4 bei 45 °C isotherm kristallisiert und danach bei 60 °C getempert. Die erzeugte Struktur wird mit der Struktur verglichen, die sich bei direkter Kristallisation bei 60 °C einstellt.

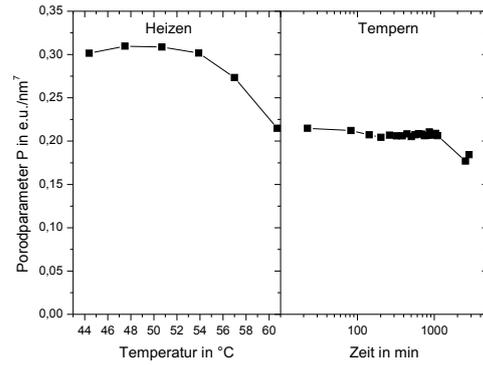
In Abbildung 5.8a ist die Grenzflächenverteilungsfunktion zu verschiedenen Zeiten während des Temperns dargestellt. Direkt nach dem Aufheizen auf 60 °C überlappt sich der amorphe mit dem kristallinen Peak. Während des Temperns bilden sich zwei getrennte Maxima heraus. Das bedeutet, die amorphe Dicke verringert sich im Verlauf des Temperns und die kristalline Dicke nimmt zu. Die Langperiode, das negative Minimum, verschiebt sich ebenfalls zu größeren Werten während des Temperns.

Abbildung 5.8b zeigt den Verlauf des Porodparameters während des Aufheizens und des Temperns. Der Porodparameter P steigt während des Heizens aufgrund des steigenden

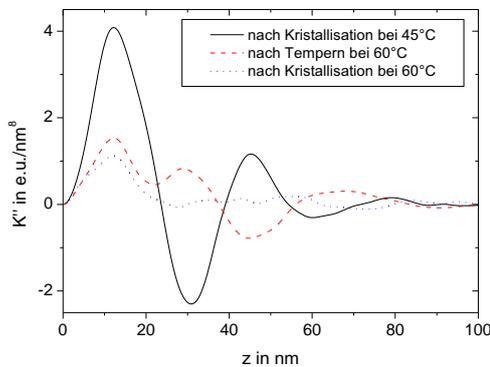
5.3. Temperaturabhängigkeit der Struktur nach Abschluss der isothermen Kristallisation



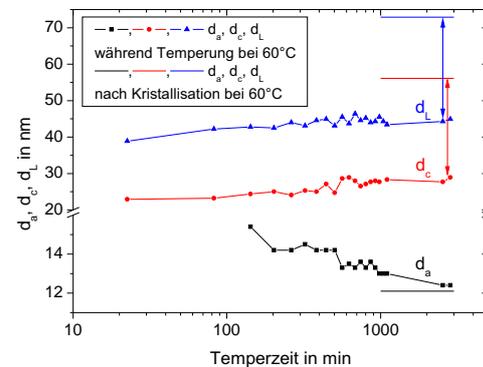
(a) Grenzflächenverteilungsfunktion für verschiedene Zeiten während des Temperns bei 60 °C.



(b) Porodparameter während des Heizens und Temperns.



(c) Grenzflächenverteilungsfunktion im Vergleich zwischen Tempern und direkter Kristallisation.



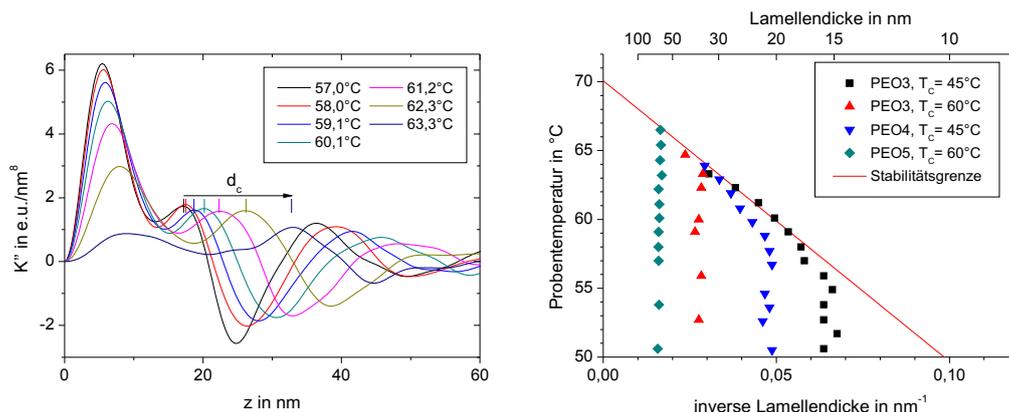
(d) Lamellenstruktur während des Temperns.

Abbildung 5.8.: Struktur von PEO4 während des Temperns.

Elektronendichtekontrastes zwischen amorpher und kristalliner Phase zuerst an. Mit weiter steigender Temperatur verringert sich P aufgrund der geringer werdenden inneren Oberfläche O_{ac} . Es schmelzen die dünnsten Lamellen. Während des Temperns bleibt der Porodparameter konstant. Die innere Oberfläche ändert sich nicht. Die Lamellen schmelzen nicht und rekristallisieren, sondern vorhandene Lamellen verdicken sich. Der Elektronendichtekontrast bleibt ebenfalls konstant. Die Abweichung des Porodparameters zum Ende des Experimentes bei langen Temperzeiten ist ein experimentelles Artefakt. Zum Ende der Messung wurde die Röntgenröhre zwischenzeitlich abgeschaltet. Nach dem erneuten Einschalten verändert sich die Primärstrahlintensität und damit die Absolutintensität und der Porodparameter. Auf die Bestimmung der Strukturparameter aus der Grenzflächenverteilungsfunktion hat dies keinen Einfluss.

Die Veränderungen in den Strukturparametern d_a , d_c und d_L sind in Abbildung 5.8d im Zeitverlauf während der Temperphase bei 60 °C dargestellt. Die Langperiode steigt leicht an, während sich die Lamellendicke d_c stärker vergrößert. Der Anstieg der Lamellendicke geschieht auf Kosten der verringerten amorphen Dicke d_a . Die Veränderung der Strukturparameter erfolgt auf logarithmischer Zeitskala.

5. Teilkristalline Struktur



(a) Grenzflächenverteilungsfunktion von PEO3 nach Kristallisation bei 45 °C während des nachfolgenden schrittweisen Aufheizens.

(b) Lamellendicke während des Heizens.

Abbildung 5.9.: Bestimmung der lamellendickenabhängigen Schmelztemperatur für PEO3 bis PEO5.

Der Wert der amorphen Dicke nähert sich im Verlauf des Temperexperimentes dem Wert an, der auch nach isothermer Kristallisation bei 60 °C für 48 h erreicht wird. Kristallitdicke und Langperiode erreichen auch nach 48 h tempern nur etwa 50 % der Werte von d_c und d_L nach isothermer Kristallisation bei 60 °C. D.h. die Kristallinität ist nach dem Tempern niedriger als nach Kristallisation bei gleicher Temperatur.

Durch die schnelle Kristallisation bei 45 °C sind Verschlaufungen durch den Einbau von Kettenstücken in die Lamelle fixiert worden. Da beim Tempern die Lamellen nicht schmelzen und rekristallisieren, sondern sich nur verdicken, können diese Verschlaufungen nicht aufgelöst werden. Im Gegensatz dazu können die Verschlaufungen bei langsamer isothermer Kristallisation während der Kristallisation aufgelöst werden. Dies führt zu einer größeren Lamellendicke und damit zu einer größeren Kristallinität.

5.3.2. Schmelzverhalten

Zur Bestimmung der Stabilität der teilkristallinen Struktur wird üblicherweise die inverse Lamellendicke d_c^{-1} gegen die Schmelztemperatur $T_m(d_c)$ der jeweiligen Lamellendicke aufgetragen. Dafür werden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisiert und beim Aufheizen wird die finale Schmelztemperatur gemessen. Diese Herangehensweise geht davon aus, dass sich die Lamellendicke zwischen der isothermen Kristallisation und dem Schmelzen nicht verändert. Beim Aufheizen ändert sich jedoch bei PEO die Lamellendicke mit der Temperatur. Dies ist bedingt durch die Beweglichkeit der Ketten in der kristallinen Phase. Diese Veränderung der Lamellendicke ist schnell im Vergleich mit der Messzeit in der Kratky-Kamera.

Daher wurde das Vorgehen zur Bestimmung der dickenabhängigen Schmelztemperaturen etwas verändert. Die Proben wurden schrittweise aufgeheizt und die Lamellendicke gemessen. Am Beispiel von PEO3 sind in Abbildung 5.9a die Grenzflächenverteilungsfunktionen für die Temperaturschritte beim Aufheizen dargestellt. Die mittlere kristal-

5.3. Temperaturabhängigkeit der Struktur nach Abschluss der isothermen Kristallisation

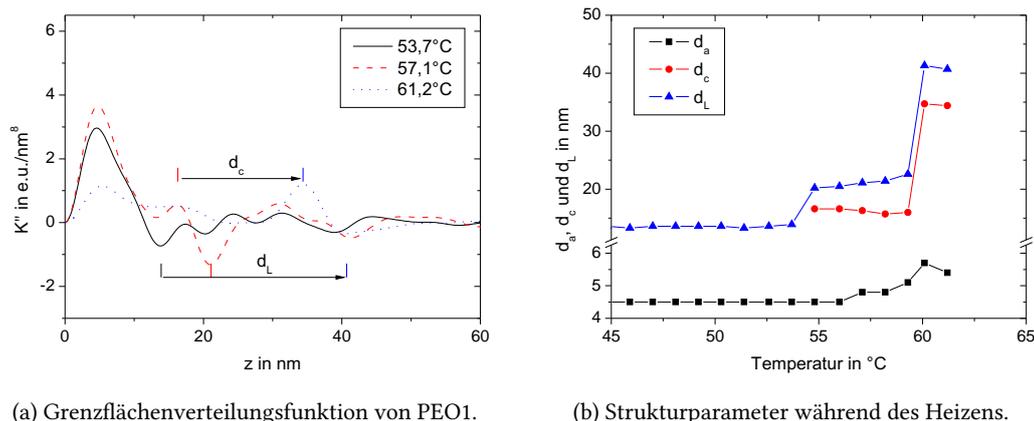


Abbildung 5.10.: Bestimmung der lamellendickenabhängigen Schmelztemperatur für PEO1 nach Kristallisation durch schnelles Abkühlen.

line Dicke d_c nimmt kontinuierlich zu. Nach der isothermen Kristallisation sind die Lamellendicken breit verteilt. Daraus resultiert ein kleiner, breiter Peak in der Grenzflächenverteilungsfunktion. Beim Aufheizen schmelzen die dünnsten Lamellen zuerst. Die Lamellendickenverteilung wird dabei schmaler und geschmolzene dünne Lamellen tragen nicht mehr zu diesem Peak bei. Während des Aufheizens ist das Verschwinden immer dickerer Lamellen an der Verschiebung des kristallinen Peaks erkennen. Die Lamellen schmelzen bei einer Temperatur zwischen den Messtemperaturen. Als lamellendickenabhängige Schmelztemperatur $T_m(d_c)$ wird der Mittelwert zwischen der Temperatur, bei der die Lamelle noch stabil war, und der Temperatur benutzt, bei der diese Lamellendicke nicht mehr auftauchte. Dies wurde für die Proben PEO3 bis PEO5 durchgeführt. Für ausgewählte Kombinationen aus Probe und Kristallisationstemperatur sind die ermittelten temperaturabhängigen Lamellendicken in Abbildung 5.9b dargestellt. Für PEO3, kristallisiert bei 45 °C, ist die Lamellendicke während des Aufheizens bis etwa 55 °C konstant. Danach folgt die inverse Kristallitdicke d_c^{-1} einer Geraden. Die Lamellendicke nimmt weiter zu bis zum finalen Schmelzen bei etwa 65 °C. Die Lamellendicke von PEO4 bleibt beim Aufheizen ebenfalls zunächst konstant. Die Reorganisation beim weiteren Heizen folgt jedoch einer anderen Gerade als bei PEO3. Die finalen Schmelzpunkte sowohl von PEO3 als auch von PEO4 liegen wieder auf einer gemeinsamen Geraden (rote Linie in Abbildung 5.9b).

Die finalen Schmelztemperaturen für PEO3 bis PEO5 wurden mit Gleichung (2.28) angepasst. Die ermittelte Gleichgewichtsschmelztemperatur $T_m^\infty = 70,1$ °C ist in guter Übereinstimmung mit den Werten, die in Abschnitt 4.2 aus der Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit bestimmt wurden (vgl. Tabelle 4.4).

Für PEO1 kann man nicht nach obiger Methode vorgehen. Bei isothermer Kristallisation zwischen 45 °C und 60 °C bestehen die Lamellen aus einmal gefalteten Ketten. Beim Aufheizen lassen sich aus diesen Proben nur zwei Schmelztemperaturen bestimmen, die der Lamelle aus einfach gefalteten Ketten und aus gestreckten Ketten. Um Lamellen bestehend aus zweimal gefalteten Ketten zu erzeugen wurde eine Probe von PEO1 durch schnelles Abkühlen, unter nicht isothermen Bedingungen, kristallisiert. In Abbildung 5.10a ist die

5. Teilkristalline Struktur

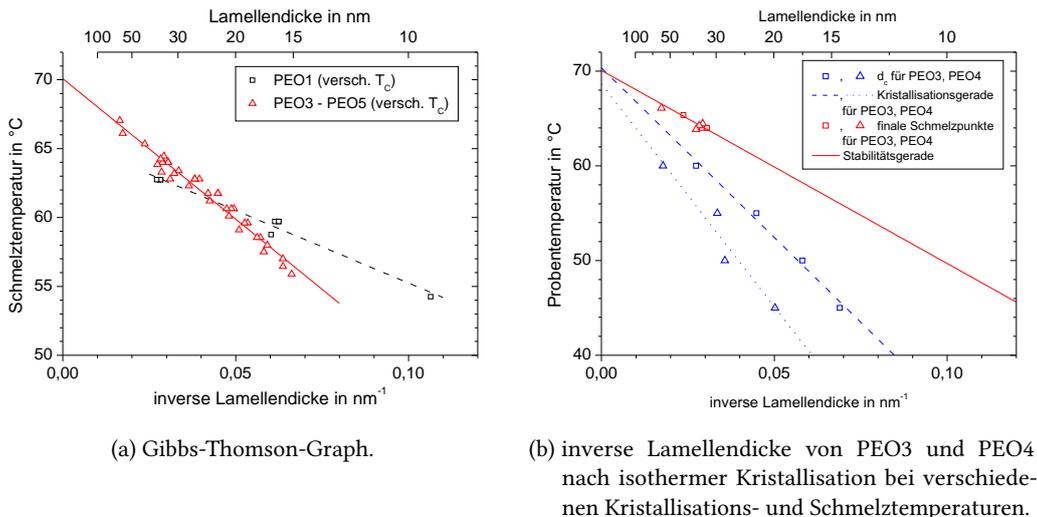


Abbildung 5.11.: Lamellendicken nach isothermer Kristallisation und Entwicklung beim Heizen.

Grenzflächenverteilungsfunktion für diese nicht isotherm kristallisierte Probe für ausgewählte Temperaturen während des darauf folgenden Heizens dargestellt. Während des Heizens ändern sich die Langperiode und die Lamellendicke sprunghaft. Den Verlauf der extrahierten Strukturparameter zeigt Abbildung 5.10b. Nach der Kristallisation während schneller Abkühlung entstehen Lamellen aus zweifach gefalteten Ketten. Beim Aufheizen schmelzen diese Lamellen und es bilden sich Lamellen aus einmal gefalteten Ketten. Bei weiter steigenden Temperaturen sind auch diese nicht mehr stabil, schmelzen und es bilden sich Lamellen aus gestreckten Ketten.

Die Strukturparameter für PEO1 während des Aufheizens zu bestimmen wird für Temperaturen unter 55 °C durch die Überlappung der Verteilungen für die amorphe und die kristalline Dicke erschwert. Das erste Maximum wird der amorphen Dicke zugeschrieben, da diese bei den Experimenten stets die schmalere Verteilung aufwies. Die Lamellendicke wurde aus der Differenz zwischen Langperiode und amorpher Dicke bestimmt. Bei Temperaturen zwischen 55 °C und 59 °C liegen die Ketten in den Lamellen in einfach gefalteter Konformation vor. Beim Übergang von zweifach zu einfach gefalteten Ketten in der Lamelle ist keine Änderung der Dicke der amorphen Phase zu beobachten. Oberhalb von 59 °C sind auch die Lamellen bestehend aus einfach gefalteten Ketten nicht mehr stabil. Es sind nur noch Lamellen aus gestreckten Ketten sichtbar. Die Langperiode entspricht in diesem Fall etwa der Konturlänge der Kette von $\lambda = 39,5$ nm aus Tabelle 4.3. Die lamellendickenabhängige Schmelztemperatur liegt zwischen den Temperaturen, bei denen eine bestimmte Lamellendicke zuletzt beobachtet wurde, und der folgenden Temperatur. Es wurde ebenfalls der Mittelwert zwischen diesen beiden Temperaturen als Schmelztemperatur interpretiert. Die Schmelztemperatur für den Kristall aus gestreckten Ketten $T_m = 62,7$ °C ist in guter Übereinstimmung mit dem von Cheng und Wunderlich gemessenen Wert von 63,4 °C an einer Probe mit einem Molekulargewicht von etwa 6 kg/mol [52].

5.3. Temperaturabhängigkeit der Struktur nach Abschluss der isothermen Kristallisation

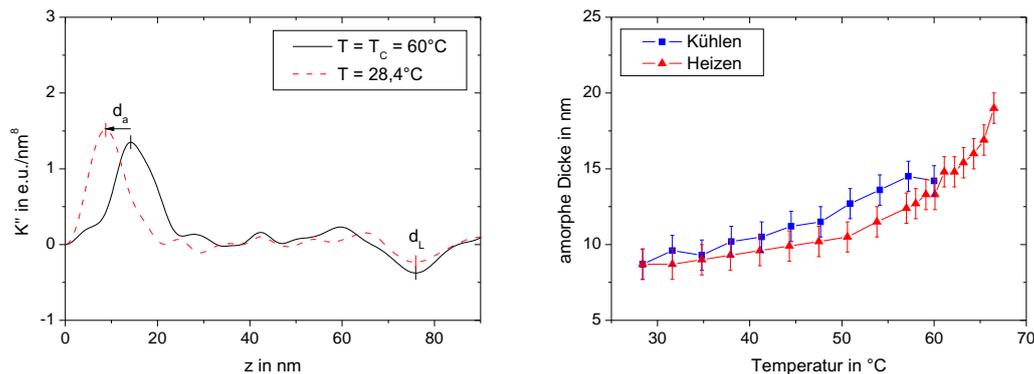
Die lamellendickenabhängigen Schmelztemperaturen wurden in einem Gibbs-Thomson-Graphen (Abbildung 5.11a) aufgetragen. Die Schmelztemperaturen für PEO1 haben einen geringeren Anstieg als die Schmelztemperaturen der anderen Proben. Der Anstieg ist proportional zu $\frac{\sigma_e T_m^\infty}{\Delta H(T_m^\infty)}$. Der geringere Anstieg der Gibbs-Thomson-Gerade lässt sich auf verschiedene Faktoren zurückführen. Die Schmelzenthalpie $\Delta H(T_m^\infty)$ pro Monomer ist für Molekulargewichte kleiner als 10 kg/mol etwa 10 % geringer als bei höheren Molekulargewichten [52]. Der kleinere Wert des Achsenabschnittes für PEO1 verringert den Anstieg der lamellendickenabhängigen Schmelztemperaturen $T_m(d_c)$. Eine Interpretation des Achsenabschnittes als Schmelztemperatur einer unendlich dicken Lamelle für das kleine Molekulargewicht ist nicht möglich, da die größte Lamellendicke der Konturlänge entspricht. Den größten Einfluß auf den Anstieg von $T_m(d_c)$ hat die Oberflächenspannung der Faltungsflächen σ_e . Die Oberflächenspannung ist unterschiedlich, je nachdem ob die Oberfläche aus Rückfaltungen besteht oder von Kettenenden gebildet wird. Das Verhältnis zwischen Rückfaltungen und Kettenenden an der Oberfläche hängt von der Zahl der Faltungen der Kette in der Lamelle ab. Die Oberflächenspannung ist demnach nicht konstant, deshalb ist Gleichung (2.28) nicht zur Bestimmung der Oberflächenspannung σ_e anwendbar. Bei den Proben mit höherem Molekulargewicht ist der Einfluss der Kettenenden auf die Oberflächenspannung vernachlässigbar. Die Oberflächenspannung ist konstant für alle Lamellendicken, daher liegen alle Schmelzpunkte für PEO3 bis PEO5 auf der gleichen Geraden.

In Abbildung 5.9b ist für PEO3 gezeigt, dass die Reorganisation der teilkristallinen Struktur während des Aufheizens entlang der Stabilitätsgeraden erfolgt. Auf der Stabilitätsgeraden durch die finalen Schmelzpunkte liegen auch die Schmelztemperaturen für geringere Lamellendicken. Die Lamellen sind nach der Reorganisation gerade noch thermodynamisch stabil. Durch das Schmelzen der dünnsten Lamellen entsteht mehr Platz für die Verdickung der noch vorhandenen Lamellen.

Bei den Proben mit höherem Molekulargewicht, PEO4 und PEO5, erfolgt die Reorganisation innerhalb der Messzeit nicht bis zur Stabilitätsgrenze. Dies ist ebenfalls in Abbildung 5.9b beispielhaft für PEO4, kristallisiert bei 45 °C gezeigt. Die Lamellen bleiben beim Aufheizen dicker, als für die thermodynamische Stabilität nötig, nähern sich aber diesem Limit an. Dies könnte die von Strobl [28] beschriebene Rekrystallisationsgerade sein. Der unterschiedliche Verlauf der Lamellendicke für PEO3 und PEO4 impliziert eine Molekulargewichtsabhängigkeit der Rekrystallisation. Die finale Schmelztemperatur von PEO4 liegt wieder auf der Gibbs-Thomson-Gerade.

Abbildung 5.11b zeigt neben den finalen Schmelztemperaturen auch die nach der isothermen Kristallisation gemessenen Lamellendicken für PEO3 und PEO4. Die Kristallisationstemperaturen zu verschiedenen inversen Lamellendicken $T_C(d_c^{-1})$ liegen wie die Schmelztemperaturen auf Geraden. Der Anstieg dieser Kristallisationsgeraden ist jedoch abhängig vom Molekulargewicht. Generell sind die Anstiege der Kristallisationsgeraden vom Betrag her größer als die der Schmelzgeraden. Bei einer Kristallisationstemperatur entstehen Lamellen, die dicker sind als für ihre thermodynamische Stabilität nötig ist. Im Rahmen der Messunsicherheit extrapolieren die Kristallisationsgeraden für PEO1 und PEO4 zur gleichen Temperatur wie auch die Schmelzgerade. Das kann an PEO und dessen Kettenmobilität im Kristall liegen. Für Polymere ohne diese Mobilität wie z.B.

5. Teilkristalline Struktur



(a) Grenzflächenverteilungsfunktion für verschiedene Temperaturen. (b) Temperaturabhängigkeit der amorphen Dicke.

Abbildung 5.12.: temperaturabhängige Struktur von PEO5, kristallisiert bei 60°C .

Poly(ϵ -caprolacton) und Poly(ethylen-co-octen) zeigen die Ergebnisse von Strobl, dass beide Geraden zu unterschiedlichen Temperaturen extrapolieren [28].

5.3.3. Temperaturabhängigkeit der Dicke der amorphen Bereiche

Abbildung 5.12a zeigt die Grenzflächenverteilungsfunktion für PEO5 direkt nach isothermer Kristallisation bei 60°C und nach anschließender Abkühlung. Die amorphe Dicke d_a verringert sich während dieser Abkühlung während die Langperiode d_L konstant bleibt. D.h. die kristalline Dicke steigt beim Abkühlen der Probe an. Dieses Phänomen, das sogenannte Grenzflächenschmelzen, wurde bereits bei Polyethylen beobachtet [33, 53].

Den Verlauf der amorphen Dicke d_a beim Abkühlen und Aufheizen der Probe zeigt Abbildung 5.12b. Ausgehend von der Kristallisationstemperatur nimmt die amorphe Dicke beim Abkühlen ab und steigt beim anschließenden Aufheizen wieder an. Im Rahmen der Messunsicherheiten in der Bestimmung der amorphen Dicke sind die Dicken beim Abkühlen und Aufheizen gleich. Dies deutet auf ein temperaturabhängiges lokales Gleichgewicht zwischen der amorphen und der kristallinen Phase hin. Fischer schlug ein Modell zur Beschreibung des Grenzflächenschmelzens vor [54]. Hier spielen zwei entgegengesetzte Kräfte eine Rolle. Die eine ist die gummielastische Rückstellkraft, deren Ursprung entropischer Natur ist. Sie entsteht durch die an den Enden gebundenen Kettenteile in der amorphen Phase bei deren Streckung. Durch diese Kraft werden Kettenteile aus der kristallinen Phase gezogen. Entgegengesetzt dazu wirkt das Dickenwachstum der Lamelle. Dadurch werden Monomere in die kristalline Phase befördert. Bei steigender Temperatur steigt die gummielastische Rückstellkraft und das lokale Gleichgewicht verschiebt sich zu Gunsten einer größeren amorphen Phase.

Abbildung 5.13 zeigt die temperaturabhängige amorphe Dicke d_a für die hier untersuchten Proben. Dargestellt ist d_a während des Abkühlens und des Aufheizens für jede Kristallisationstemperatur. Die Temperaturabhängigkeit der amorphen Dicke nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. Dies wird im Vergleich der Abbildungen 5.13a bis 5.13d

5.3. Temperaturabhängigkeit der Struktur nach Abschluss der isothermen Kristallisation

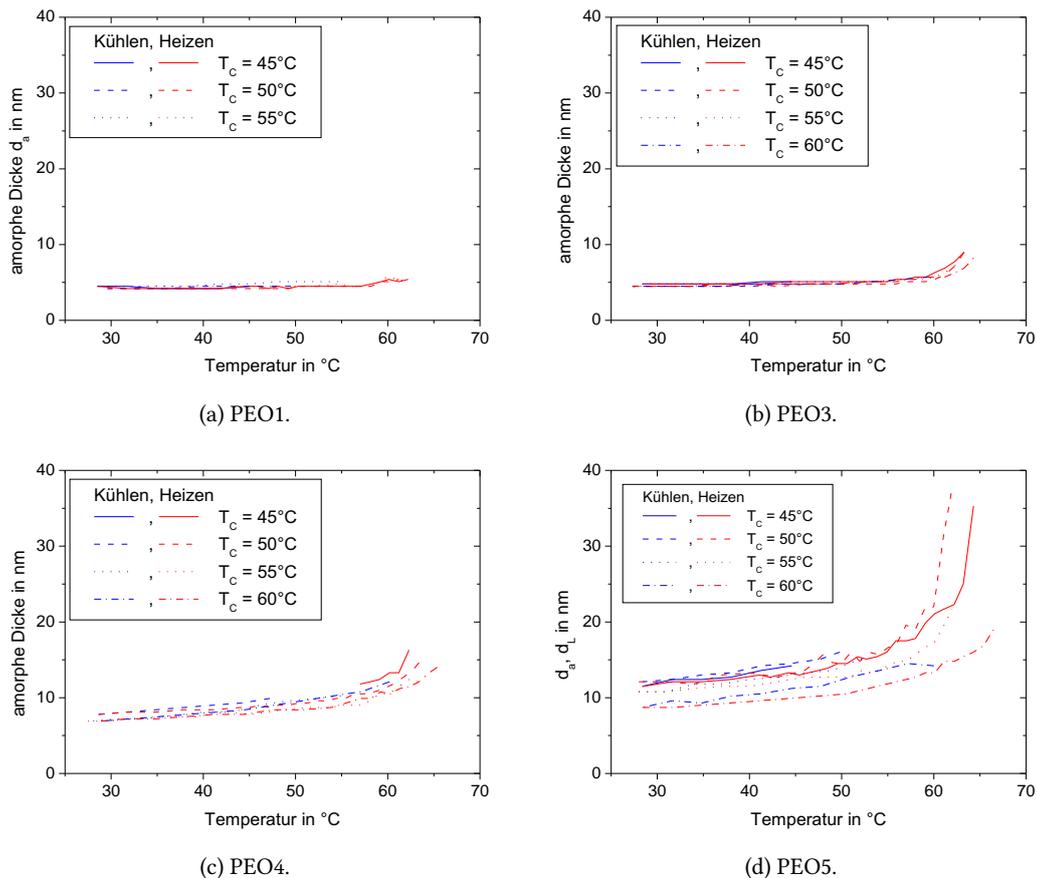


Abbildung 5.13.: reversibles Grenzflächenschmelzen bei Temperaturänderung.

deutlich. Es steigt sowohl die absolute Größe von d_a als auch die Änderung während des Abkühlens und Aufheizens.

Die Proben PEO1 und PEO3 zeigen, im Rahmen der Messunsicherheit, ein ähnliches Temperaturverhalten der amorphen Dicke (Abbildung 5.13a und 5.13b). Unterhalb der Kristallisationstemperatur ändert sich d_a für beide Proben nur wenig. Der Verlauf von d_a ist der Gleiche, unabhängig von der Kristallisationstemperatur.

In Abbildung 5.13c ist für PEO4 ist eine leichte Temperaturabhängigkeit der amorphen Dicke unterhalb der Kristallisationstemperatur zu beobachten. Beim Heizen über die Kristallisationstemperatur hinaus steigt die amorphe Dicke stark an. Hierbei schmelzen die ersten Lamellen auf und rekristallisieren mit größerer Lamellendicke und größeren Abständen zwischen den Lamellen. Auch hier ist der temperaturabhängige Verlauf der amorphen Dicke im Rahmen der Messunsicherheiten unabhängig von der Kristallisationstemperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der amorphen Dicke d_a weist bei PEO5 eine Abweichung vom bisher geschilderten Verhalten auf. Dies ist in Abbildung 5.13d zu sehen. Die Dicke der amorphen Bereiche ist nach der Kristallisation, unabhängig von der Kristallisationstemperatur, zunächst gleich (siehe auch Abbildung 5.6a). Bei Kristallisationstemperaturen

5. Teilkristalline Struktur

von 45 °C bis 55 °C verläuft die amorphe Dicke beim nachfolgenden Abkühlen und Aufheizen etwa gleich. Nach isothermer Kristallisation bei 60 °C ist die amorphe Dicke bereits etwas geringer als bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen. Die amorphe Dicke bleibt dann im Vergleich zu den anderen Kristallisationstemperaturen für alle Temperaturen während des Abkühlens und Aufheizens kleiner. Als Ursache kommen Entschlafungen während der Kristallisation in Betracht. Dies ist bei der langsamen Kristallisation bei dieser hohen Kristallisationstemperatur möglich. Diese führen dazu, dass Verschlaufungen aufgelöst werden und die Schlaufen der Ketten in der amorphen Phase kleiner werden. Damit verringert sich auch die amorphe Dicke d_a .

5.4. Diskussion

In den vergangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die möglichen Konformationsänderungen einer Kette während der Kristallisation von der Kristallisationstemperatur und dem Molekulargewicht abhängen. Um beide Einflüsse zu erfassen wurde die Langperiode mit der Größe der Kette in der Schmelze verglichen.

Für hohes Molekulargewicht und niedrige Kristallisationstemperaturen ist die Langperiode begrenzt auf die Größe der Kette in der Schmelze. Das bedeutet, während der Kristallisation findet keine globale Reorganisation der Kette statt. Dies ist der Grenzfall der schnellen Kristallisation, bei der die Entschlafungszeit τ_D größer ist als die Kristallisationszeit τ_C . Die minimale beobachtete Langperiode in diesem Grenzfall ist von der Größenordnung des End-zu-End-Abstandes R_0 . Offen bleibt, ob R_0 eine untere Grenze für die Langperiode darstellt. Um diese Frage zu beantworten müssen weitere Experimente bei schneller Kristallisation durchgeführt werden. Um das Verhältnis von Entschlafungszeit und Kristallisationszeit zu vergrößern, könnten höhere Molekulargewichte im hier genutzten Temperaturbereich untersucht werden. Es ist auch denkbar die vorhandenen Proben bei größerer Unterkühlung isotherm zu kristallisieren.

Im Grenzfall der schnellen Kristallisation ist die Lamellendicke unabhängig von der Konturlänge und damit vom Molekulargewicht. Dies zeigt sich bei Kristallisation von PEO3 bis PEO5 bei einer Kristallisationstemperatur von 45 °C, wie in Abbildung 5.3d dargestellt. Die Frage nach dem Kristallisationsregime wird oft gar nicht gestellt, sondern es wird implizit angenommen, dass die Lamellendicke unabhängig vom Molekulargewicht ist. Dies gilt jedoch nur im Grenzfall schneller Kristallisation.

Bei hohen Kristallisationstemperaturen oder kleinem Molekulargewicht ist die Lamellendicke vom Molekulargewicht abhängig. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Lamellendicke zu, wie in Abbildung 5.4d für PEO3 bis PEO5 zu erkennen ist. Es ist sogar möglich, dass die Lamellendicke die Größe der Kette in der Schmelze übersteigt. Um diese Struktur zu bilden muss sich die Kette global reorganisieren können. Dies ist nur im Grenzfall der langsamen Kristallisation möglich. Die Entschlafungszeit τ_D ist in diesem Fall kleiner als die Kristallisationszeit τ_C . Während der Kristallisation können in der Schmelze vorhandene Verschlaufungen aufgelöst werden und behindern die Bildung dickerer Lamellen nicht mehr. Dadurch geht der Zusammenhang zwischen der Größe der Kette in der Schmelze und der Größe der teilkristallinen Struktur verloren. Durch die langsame Kristallisation wird die Lamellendicke maximiert. Dies führt nicht zu einer Verkleinerung der Dicke der amorphen Bereiche. Im Extremfall von sehr langsamer

Kristallisation bilden sich Lamellen, in denen die Ketten n -fach gefaltet sind. Dann ist die Lamellendicke direkt von der Konturlänge der Kette und damit vom Molekulargewicht abhängig.

Die teilkristalline Struktur wird vorrangig durch Prozesse während der Kristallisation bestimmt. Die Reorganisation, die durch die Beweglichkeit der Ketten in den Lamellen möglich ist, führt nur zu kleinen Änderungen der teilkristallinen Struktur. Das Temperexperiment in Unterabschnitt 5.3.1 hat gezeigt, dass die Änderung in der Größe der teilkristallinen Struktur nur zu einem kleinen Teil durch Reorganisation nach der Kristallisation verursacht werden.

Die Dicke der amorphen Bereiche ist im hier untersuchten Temperaturbereich unabhängig von der Kristallisationstemperatur, wie in Abbildung 5.6a dargestellt. Dort ist auch ein Anstieg der Dicke der amorphen Bereiche mit steigendem Molekulargewicht zu erkennen. Die Struktur der amorphen Phase ist unabhängig davon, ob die Kristallisation langsam oder schnell verläuft. Nur im Extremfall sehr langsamer Kristallisation, in dem sich Lamellen aus n -fach gefalteten Kette bilden, ändert sich die Struktur der amorphen Phase. Sie ist dann nicht mehr der Schmelze ähnlich, sondern besteht nur noch aus Rückfaltungen und Kettenenden. Nach erfolgter Kristallisation wurde beim Abkühlen und Aufheizen ein reversibles partielles Schmelzen beobachtet, analog zu PE. Das bedeutet, während des Abkühlens und Aufheizens ist die amorphe Dicke das Ergebnis eines lokalen Gleichgewichtes.

Bisherige Ansätze zur Beschreibung der Polymerkristallisation berücksichtigen nur Einzelketteneigenschaften als mögliche Limitierung der Lamellendicke. Hier wurde gezeigt, dass auch kollektive Eigenschaften der Polymerschmelze einen limitierenden Einfluss auf die Langperiode und damit auch indirekt auf die Lamellendicke haben. Dazu gehören die topologischen Einschränkungen in der Schmelze durch Verschlaufungen, die die Relaxationszeiten der Ketten vergrößern.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Dynamik der Polymerschmelze auf die teilkristalline Struktur nach isothermer Kristallisation untersucht. Die relevante Zeitskala für diesen Einfluss ist das Verhältnis von Entschlaufungszeit und Kristallisationszeit. Während der längsten Relaxationszeit der Kette in der Schmelze, der Entschlaufungszeit τ_D , diffundiert der Schwerpunkt der Kette um den End-zu-End-Abstand. Innerhalb der Kristallisationszeit wächst die Lamelle über diesen Abstand. Bei schneller Kristallisation ist die Entschlaufungszeit größer als die Kristallisationszeit. Die Kette kann ihre Konformation nicht global ändern und es können nicht alle Verschlaufungen während der Kristallisation aufgelöst werden. Im Fall der langsamen Kristallisation kann sich die Kette global reorganisieren und es können alle Verschlaufungen aufgelöst werden.

Durch rheologische Messungen wurden die Entschlaufungszeiten von PEO-Ketten in der Schmelze über einen weiten Molekulargewichtsbereich bestimmt. Die Entschlaufungszeiten wurden auf die Kristallisationstemperaturen umgerechnet. Bei den Kristallisationstemperaturen wurde die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe bestimmt und in die Kristallisationszeit überführt. Aus dem Verhältnis von Entschlaufungs- und Kristallisationszeit wurden die Temperatur- und Molekulargewichtsbereiche für die beiden Kristallisationsregime bestimmt. Durch Analyse der teilkristallinen Struktur im ermittelten Parameterbereich wurde der Einfluss der Dynamik der Polymerschmelze auf die Struktur untersucht.

Die Untersuchung der teilkristallinen Struktur erfolgte mit Röntgenkleinwinkelstreuung. Die nötigen Werkzeuge zur Analyse der Röntgendaten wurden geschaffen. Es wurde ein Entschmierprogramm, aufbauend auf dem Entschmieralgorithmus von Strobl, in einer modernen Programmiersprache geschrieben, um es in das Messwerterfassungssystem zu integrieren. Dafür wurde der Algorithmus numerisch umgesetzt und erweitert. Die Berechnung der Entschmierfunktion nach Strobl wurde mit der Methode von Soliman, Jungnickel und Meister kombiniert. Dadurch wurde die numerische Stabilität der Berechnung der Entschmierfunktion erhöht. Weiterhin wurde die Berechnung der Grenzflächenverteilungsfunktion nach Ruland in einem grafischen Computerprogramm umgesetzt.

Die Untersuchung der teilkristallinen Struktur zeigte unterschiedliche Konformationsänderungen für die beiden Kristallisationsregime. Globale Konformationsänderungen müssen während der Kristallisation stattgefunden haben, wenn die Langperiode der teilkristallinen Struktur größer als die Kette in der Schmelze ist. Die Größe der Kette in der Schmelze wurde durch eine Kugel mit dem Radius des End-zu-End-Abstandes abgeschätzt.

Im Temperatur- und Molekulargewichtsbereich der schnellen Kristallisation ist die Lamellendicke kleiner als die Kettengröße in der Schmelze (vgl. Abbildung 6.1a). Die Lamellendicke ist in diesem Regime unabhängig vom Molekulargewicht. Die Kette hat ihre Konformation während der Kristallisation nur lokal geändert. Dabei konnten nicht

6. Zusammenfassung

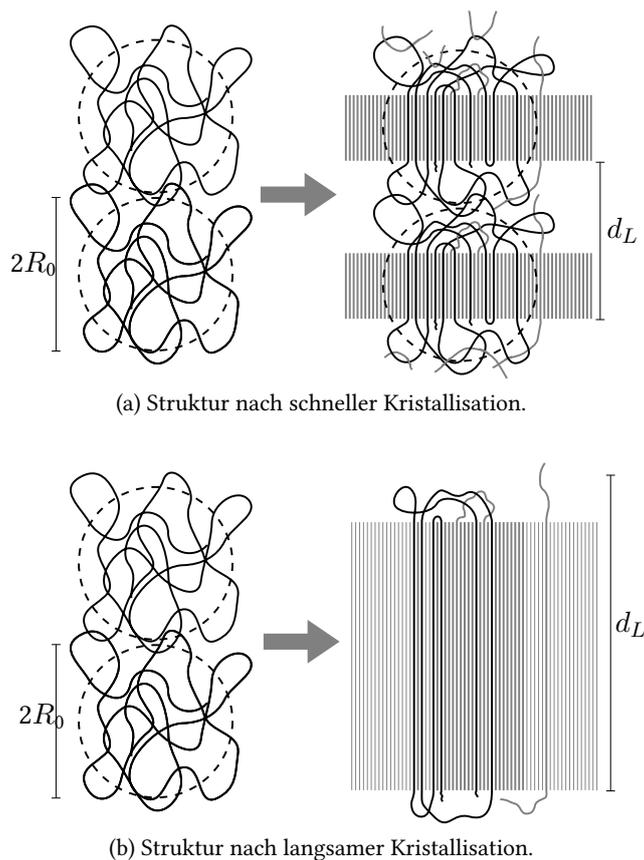


Abbildung 6.1.: Teilkristalline Struktur nach Kristallisation in verschiedenen Regimen.

alle Verschlaufungen aufgelöst werden. Die verbliebenen Verschlaufungen sammeln sich in der amorphen Phase und geben ihr ihre schmelzartigen Eigenschaften.

Die Analyse der teilkristallinen Struktur zeigt, dass sich im Temperatur- und Molekulargewichtsbereich der langsamen Kristallisation die Kettenkonformation global geändert hat (vgl. Abbildung 6.1b). Dies wird an der Langperiode deutlich, die in diesem Fall die Größe der Kette in der Schmelze übersteigt. Die Langperiode der teilkristallinen Struktur ist von der Struktur der Kette in der Polymerschmelze entkoppelt. In diesem Regime ist die Lamellendicke molekulargewichtsabhängig: Sie steigt mit steigendem Molekulargewicht bei gleicher Unterkühlung. Im Extremfall bilden sich Lamellen aus n-fach gefalteten Ketten.

Die Größe der amorphen Bereiche ändert sich beim Übergang zwischen den beiden Kristallisationsregimen nicht. Durch die erhöhte Kristallinität gibt es nach langsamer Kristallisation weniger amorphe Zwischenschichten in der teilkristallinen Struktur. Im Extremfall der Bildung von Lamellen aus n-fach gefalteten Ketten ändert sich die Struktur der amorphen Phase. Sie ist dann nicht mehr der Schmelze ähnlich, sondern besteht nur noch aus Rückfaltungen und Kettenenden.

Bei vielen Kristallisationstheorien wurde die Frage nach dem Kristallisationsregime gar nicht gestellt. Die Theorien beschränken sich auf die Betrachtung der kristallinen Lamelle

und vernachlässigen dabei viele Aspekte der teilkristallinen Struktur. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass für die teilkristalline Struktur nicht nur Einzelketteneigenschaften, wie Konformationsänderungen, bestimmend sind. Vielmehr muss auch der Einfluss der Langzeitdynamik und der topologischen Struktur der Schmelze berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit motivieren neue Fragen und Untersuchungen. Es wäre interessant das Konzept der langsamen und schnellen Kristallisation auf andere Polymere zu übertragen. Als mögliche Systeme kommen zum Beispiel Polymere ohne Kettenbeweglichkeit in der kristallinen Lamelle in Betracht. Ist auch in solchen Systemen eine Entkopplung der Struktur der Kette in der Schmelze und der Langperiode sichtbar? Auch im Limit der schnellen Kristallisation gibt es noch Punkte, die weiter untersucht werden können. Eine Frage, die in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden konnte, ist zum Beispiel, ob bei sehr schneller Kristallisation eine Grenze für die kleinstmögliche Langperiode existiert. Diese Fragestellung kann durch Kristallisationsexperimente in einem erweiterten Parameterbereich von Molekulargewicht und Kristallisationstemperatur untersucht werden.

A. Entschmierprogramm

A.1. Bedienung

Das Entschmierprogramm ist eine Kommandozeilenanwendung. Ein Aufruf von

```
> SAXSDesmearing -h
```

auf der Kommandozeile gibt die folgende Hilfe aus

```
*** Welcome to SAXSDesmearing v. 0.3 ***
```

```
Usage: SAXSDesmearing [options] file  
Desmears the X-ray data in file.
```

Available options:

Unspecific parameters:

- help, -h shows this help
- show, -s shows saved parameters
- unattended, -u no interactive questions, just errors
- debug output of more information as G, G*, F, T, S1, ...

Device parameter:

- d=x moving slit factor [1/(mm*s)], radius [mm],
counter window width [mm] w/o spaces e.g.
110.5,200,16

Primary beam profile parameter:

- p=x end of plateau [mm], end of beam [mm]
w/o spaces e.g. 4.2,13.7

Desmearing:

- a=x averaging interval [points]
- b=x path/to/background/file

Beim ersten Aufruf müssen die Parameter als Optionen angegeben werden. Nach der Eingabe werden die Optionen gespeichert. Für folgende Entschmierungen müssen nur noch die Änderungen übergeben werden.

Nun folgt eine Erläuterung der Parameter. Als erstes sind die Geräteparameter zu nennen. Dazu gehört der Wanderspaltfaktor. Zusammen mit der Zählrate, die aus der

A. Entschmierprogramm

Datei mit den Messwerten extrahiert wird, ergibt sich die Primärstrahlintensität wie in Gleichung (3.90). Der Wanderspaltfaktor (engl.: moving slit factor) ist demnach

$$\frac{v}{L_1 L_2 i} = 110,5 \text{ 1/s.mm.} \quad (\text{A.1})$$

Dabei durchläuft der Wanderspalt den Primärstrahl sechs Mal. Im gleichen Block wird auch die Eingabe des Abstandes zwischen Probe und Detektor (engl.: radius) und die Breite des Detektorfensters (engl.: counter window width) erwartet. Die Angabe erfolgt in mm, durch Komma getrennt und ohne Leerzeichen. Eine Eingabe dieses Blockes für den oben angegebenen Wanderspaltfaktor, einen Abstand zwischen Probe und Detektor von 200 mm und einer Detektorfensterbreite von 16 mm sieht wie folgt aus:

```
-d=110.5,200,16
```

Im nächsten Block werden die Daten des Primärstrahlprofiles eingegeben. Der Parameter C_2 ist die Position am Ende des Primärstrahlplateaus (engl.: end of plateau). Zur Veranschaulichung siehe auch Abbildung 3.7. Der Zweite Wert dieses Blockes ist C_3 , das Ende des Primärstrahlprofiles. Beide Werte werden in mm und durch Komma getrennt eingegeben. Eine typische Eingabe dieses Blockes:

```
-p=4.2,13.7
```

Über wieviel Punkte bei der Ableitung der integralen Intensität gemittelt wird entscheidet der Parameter $-a$ (engl.: averaging interval). Er entspricht dem Wert von $m + 1$ in Gleichung (3.71). Typischerweise wird über drei Punkte gemittelt.

```
-a=3
```

Mit der Option $-b$ wird der Pfad zur Datei mit den Messwerten des Untergrundes angegeben. Zum Beispiel

```
-b=./background.dat
```

Ein erster Aufruf des Entschmierprogrammes könnte so aussehen:

```
> SAXSDesmearing -d=110.5,200,16 -p=4.2,13.7 -a=3 -b=background.dat  
messung.dat
```

Die verschmierten Daten werden aus `messung.dat` eingelesen, entschmiert und in der Datei `messung.phg` gespeichert. Zusätzlich wird im Ordner von `messung.dat` eine Logdatei angelegt, in der die zur Entschmierung genutzten Parameter aufgeführt sind. Eventuell auftretende Fehler werden hier ebenfalls vermerkt. Eine Logdatei nach einer fehlerfreien Entschmierung sieht z.B. wie folgt aus

```
SAXS Desmearing log file  
*** starting new session ***  
07.10.2010 11:32:40 Notice: Saved device parameters (moving slit  
factor, radius and counter window width) are used.  
07.10.2010 11:32:40 Notice: Saved averaging interval is used.  
07.10.2010 11:32:40 Notice: The following parameters are used for  
desmearing:  
07.10.2010 11:32:40 Notice: WSF: 112.9, Radius: 200mm, counter  
window width: 16mm
```

```
07.10.2010 11:32:40 Notice: end of plateau: 4.2mm, end of beam:
13.7mm
07.10.2010 11:32:40 Notice: averaging interval: 3
07.10.2010 11:32:40 Notice: BG file: background.dat
07.10.2010 11:32:40 Notice: Processing messung.dat
07.10.2010 11:32:40 Notice: saved desmeared data to "messung.phg"
07.10.2010 11:32:40 *** end of session ***
```

Die gespeicherten Parameter lassen sich durch

```
> SAXSDesmearing -s
```

wieder ausgeben. Die Ausgabe sieht wie folgt aus

```
*** Welcome to SAXSDesmearing v. 0.3 ***
```

Device parameter:

```
counter window width: 16 mm
moving slit factor: 110.5 1/(mm*s)
distance sample-detector: 200 mm
```

Beam parameter:

```
End of plateau: 4.2 mm
End of beam: 13.7 mm
```

Desmearing parameter:

```
Averaging interval: 3
background data file: background.dat
```

Sind alle Parameter einmal eingegeben vereinfacht sich der Programmaufruf zu

```
> SAXSDesmearing messung.dat
```

Als Parameter werden die gespeicherten Werte genutzt.

Wird die Entschmierung zusätzlich mit der `-debug`-Option gestartet, so wird zusätzlich eine Datei `debugOutput.dat` angelegt. Darin befinden sich berechnete Zwischenwerte, wie die Verschmierfunktion \bar{G} , die Entschmierfunktion \bar{G}^* , die integrierte Entschmierfunktion F^* , die integrale Intensität \bar{T} und die Ableitung davon \bar{I}_1 .

A.2. Datenformate

Die Messdaten werden vom Messprogramm in Textdateien gespeichert. Der typische Aufbau einer solchen Datei ist

```
# Measurement file from Kratky-Camera:
# date: Do 21. Mai 07:36:06 2009
#
# [ScanData]
# scanfile = D:/ScanFiles/THPE0100_fast_30s.scn
# primary beam position [ $\mu\text{m}$ ] = 1600
```

A. Entschmierprogramm

```
# intensity = 9255
# sample thickness [mm] = 2
# beam width [cm] = 1
# detector slit width [μm] = 100
# generator data = 40 kV, 30 mA
# cooling water speed [Hz] = 123
# notes =
#
# [ScanResults]
# *****
# height in um      counts      time in s      rate in cps
# *****
#           0           3           30.00           0.1
#          100          7809           30.00          260.3
#          200          9350           30.00          311.67
```

Im Header sind die folgenden Metadaten gespeichert:

scanfile Speicherort der Datei mit dem benutzten Messprogramm

primary beam position absolute Höhe des Primärstrahlmaximums

intensity Zahl der detektierten Photonen bei i Durchläufen des Wanderspalt

sample thickness Dicke der Probe

beam width Einstellung des breitenbegrenzenden Spaltes

detector slit width Höhe des Detektorspaltes

generator data Betriebsdaten des Hochspannungsgenerators

cooling water speed Rotationsfrequenz der Turbine zur Messung des Kühlwasser-
durchflusses

notes Notizen

Im Anschluss an den Header folgen die Messdaten. Das sind für jeden Messpunkt die Höhe über dem Primärstrahlmaximum (`height`), die Zahl der detektierten Photonen (`counts`), die Messzeit (`time`) und die Zählrate (`rate`).

Die entschmierten Daten werden ebenfalls als Textdateien in einem ähnlichen Format gespeichert.

```
# Desmeared data file from Kratky-Camera:
# date: Do. Okt 7 11:32:40 2010
#
# [Desmearing]
# input file = messung.dat
# background file = background.dat
# primary beam profile from C2 = 4.2 mm, C3 = 13.7 mm
```

```

# averaging interval = 3
# desmearing range: 0 - 30200 μm
#
#[Results]
# *****
# height scat. vector pinhole cps abs. intensity error
# μm 1/nm pulses/s/mm^2 e.u./nm^3
# *****
    100 0.00324675 -55.0109 -334982 25871.8
    200 0.00649351 -24.336 -148191 26955.5
    300 0.00974026 0.443553 2700.96 22513.2

```

Die Angaben im Header sind

`input file` ursprüngliche Messdaten

`background file` Datei mit Untergrundmessung

`primary beam profile` Daten des Primärstrahlprofiles

`averaging interval` Mittelungsintervall für die numerische Differentiation

`desmearing range` Entschmierbereich von 0 bis $h_{max} - C_4$

Die Daten enthalten pro entschmiertem Datenpunkt die Höhe über dem Primärstrahlmaximum (`height`), den Streuvektor s (`scat. vector`), die entschmierte Intensität, normiert auf die Primärstrahlbreite, I_0 (`pinhole cps`) sowie die Absolutintensität I_{abs} (`abs. intensity`) und deren Ungenauigkeit (`error`).

Literatur

- [1] E. Robelin-Souffaché und J. Rault. „Origin of the Long Period and Crystallinity in Quenched Semicrystalline Polymers“. In: *Macromolecules* 22 (1989), S. 3581.
- [2] L. Mandelkern, R. G. Alamo und M. A. Kennedy. „Interphase Thickness of Linear Polyethylene“. In: *Macromolecules* 23 (1990), S. 4721.
- [3] C. Fougny u. a. „Morphological study and melting behavior of narrow molecular weight fractions of poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) annealed from the glassy state“. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 6266.
- [4] P. J. Flory und D. Y. Yoon. „Molecular morphology in semicrystalline polymers“. In: *Nature* 272 (1978), S. 226.
- [5] P.-G. de Gennes. „Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles“. In: *J. Chem. Phys.* 55 (1971), S. 572.
- [6] W. Ruland. „The evaluation of the small-angle scattering of lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions“. In: *Colloid Polym. Sci.* 255 (1977), S. 417.
- [7] P. J. Flory. „The Configuration of Real Polymer Chains“. In: *J. Chem. Phys.* 17 (1947), S. 303.
- [8] H. Benoit u. a. „Dimensions of A Flexible Polymer Chain in Bulk and in Solution“. In: *Nature-Physical Science* 245 (1973), S. 13.
- [9] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Third Revised and Expanded Edition. Springer-Verlag, 2007.
- [10] H. Yamakawa. *Modern Theory of Polymer Solution*. Harper & Row, 1971.
- [11] M. Doi und S. F. Edwards. „Dynamics of Concentrated Polymer Systems Part 1- Brownian Motion in the Equilibrium State“. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74 (1978), S. 1789.
- [12] M. Abdel-Goad u. a. „Rheological properties of 1,4-polyisoprene over a large molecular weight range“. In: *Macromolecules* 37 (2004), S. 8135.
- [13] R. Eppe, E. W. Fischer und H. A. Stuart. „Morphologische Strukturen in Polyäthylenen, Polyamiden und anderen kristallisierenden Hochpolymeren“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 34 (1959), S. 721.
- [14] B. Wunderlich. *Macromolecular Physics*. Bd. 2. Academic Press, 1976.
- [15] J. P. Arlie, P. A. Spegt und A. E. Skoulios. „Etude de la cristallisation des polymères. II. Structure lamellaire et repliement des chaînes du polyoxyéthylène“. In: *Makromol. Chem.* 104 (1967), S. 212.
- [16] G. Strobl. „Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers“. In: *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009), S. 1287.

Literatur

- [17] A. S. Vaughan und D. C. Bassett. „Crystallization and Morphology“. In: *Comprehensive Polymer Science*. Hrsg. von C. Booth und C. Price. Bd. 2. Pergamon Press, 1989. Kap. 11, S. 415.
- [18] T.-Y. Cho, W. Stille und G. Strobl. „Zero growth temperature and growth kinetics of crystallizing poly(ϵ -caprolactone)“. In: *Colloid Polym. Sci.* 285 (2007), S. 931.
- [19] E. W. Fischer. „Studies of Structure and Dynamics of Solid Polymers by Elastic and Inelastic Neutron Scattering“. In: *Pure Appl. Chem.* 50 (1978), S. 1319.
- [20] M. Stamm u. a. „Chain Conformation in the Crystalline State by means of Neutron Scattering Methods“. In: *Faraday Discussions* 68 (1979), S. 263.
- [21] D. M. Sadler. „Roughness of growth faces of polymer crystals: Evidence from morphology and implications for growth mechanisms and types of folding“. In: *Polymer* 24 (1983), S. 1401.
- [22] G. Strobl. „From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization?“ In: *Eur. Phys. J. E* 3 (2000), S. 165.
- [23] K. Armitstead und G. Goldbeck-Wood. „Polymer Crystallization Theories“. In: *Adv. Polym. Sci.* 100 (1992), S. 219.
- [24] J. I. Lauritzen und J. D. Hoffman. „Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution“. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 64 (1960), S. 73.
- [25] B. Lotz. „Analysis and observation of polymer crystal structures at the individual stem level“. In: *Adv. Polym. Sci.* Advances in polymer science 180 (2005), S. 17.
- [26] J. D. Hoffman und R. L. Miller. „Test of the Reptation Concept: Crystal Growth Rate as a Function of Molecular Weight in Polyethylene Crystallized from the Melt“. In: *Macromolecules* 21 (1988), S. 3038.
- [27] J. J. Point und M. Dosière. „Crystal growth rate as a function of molecular weight in polyethylene crystallized from the melt: an evaluation of the kinetic theory of polymer crystallization“. In: *Polymer* 30 (1989), S. 2292.
- [28] G. Strobl. „Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme“. In: *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006), S. 398.
- [29] O. Kratky und H. Stabinger. „X-Ray Small-Angle Camera with Block-Collimation System An Instrument of Colloid Research“. In: *Colloid Polym. Sci.* 262 (1984), S. 345.
- [30] G. R. Strobl. „A New Method for Evaluating Slit-Smeared Small Angle X-ray Scattering Data“. In: *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 26 (1970), S. 367.
- [31] 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 (1996), S. 783.
- [32] G. Porod. „Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen“. In: *Colloid and Polymer Science* 124 (1951), S. 83.
- [33] 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 (1995), S. 5827.

- [34] FFTW. Version: 3.2.2. URL: <http://www.fftw.org/>.
- [35] 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.
- [36] R. J. Roe. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, 2000.
- [37] A. Guinier und G. Fournet. „Correction of Measurements of Low-angle X-ray Scattering“. In: *Nature* 160 (1947), S. 501.
- [38] J. A. Lake. „An iterative method of slit-correcting small angle X-ray data“. In: *Acta Cryst.* 23 (1967), S. 191.
- [39] M. Soliman, B.-J. Jungnickel und E. Meister. „Stable Desmearing of Slit-Collimated SAXS Patterns by Adequate Numerical Conditioning“. In: *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 54 (1998), S. 675.
- [40] H. Stabinger und O. Kratky. „A new technique for the measurement of the absolute intensity of X-ray small angle scattering. The moving slit method“. In: *Macromol. Chem. Phys.* 179 (1978), S. 1655.
- [41] M. Rubinstein und R. H. Colby. *Polymer physics*. Oxford University Press, 2004.
- [42] N. G. McCrum, B. E. Read und G. Williams. *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. Reprint. Dover, 1991.
- [43] K. Niedzwiedz u. a. „Chain Dynamics and Viscoelastic Properties of Poly(ethylene oxide)“. In: *Macromolecules* 41 (2008), S. 4866.
- [44] F. E. Bailey und R. W. Callard. „Some Properties of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution“. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 1 (1959), S. 56.
- [45] J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke, Hrsg. *Polymer Handbook*. 4th edition. Wiley, 1999.
- [46] Y. Takahashi und H. Tadokoro. „Structural Studies of Polyethers, $-(\text{CH}_2)_m\text{-O}-$ _n.10. Crystal-Structure of Poly(ethylene oxide)“. In: *Macromolecules* 6 (1973), S. 672.
- [47] U. W. Gedde und A. Mattozzi. „Polyethylene Morphology“. In: *Advances in Polymer Science* 169 (2004), S. 29.
- [48] G. Strobl und T.-Y. Cho. „Growth kinetics of polymer crystals in bulk“. In: *Eur. Phys. J. E* 23 (2007), S. 55.
- [49] K. Schröter u. a. „Quantitative Analysis of Scanning Force Microscopy Data Using Harmonic Models“. In: *Macromolecules* 42 (2009), S. 1114.
- [50] M. Pyda. *ATHAS DataBank*. Abruf: 16.12.2010. URL: <http://athas.prz.edu.pl/>.
- [51] Y. J. Ren u. a. „Polymer semicrystalline texture made by interplay of crystal growth“. In: *Polymer* 50 (2009), S. 5871.
- [52] S. Z. D. Cheng und B. Wunderlich. „Molecular Segregation and Nucleation of Poly(ethylene Oxide) Crystallized from the Melt. I. Calorimetric Study“. In: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 24 (1986), S. 577.

Literatur

- [53] Y. Tanabe, G. R. Strobl und E. W. Fischer. „Surface Melting in Melt-Crystallized Linear Polyethylene“. In: *Polymer* 27 (1986), S. 1147.
- [54] E. W. Fischer. „Das Grenzflächenschmelzen der Kristallite in teilkristallisierten Hochpolymeren Teil I: Theoretische Grundlagen“. In: *Kolloid-Z. Z. Polym.* 218 (1967), S. 97.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Thomas Thurn-Albrecht für die Heranführung an dieses interessante Thema. Seine fachliche Unterstützung in umfangreichen und inspirierenden Diskussionen waren für den Erfolg dieser Arbeit von entscheidender Bedeutung. Ich danke auch Dr. Klaus Schröter für seine ständige Gesprächsbereitschaft. Durch seinen großen Erfahrungsschatz fand ich den Einstieg in viele Themen. Mein Dank gilt PD Mario Beiner, Dr. Peter Kohn und Thomas Henze für erhellende physikalische und nicht-physikalische Diskussionen bei angenehmen Kaffeerunden. Außerdem möchte ich mich bei allen Angehörigen der Fachgruppe „Experimentelle Polymerphysik“ für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Ich danke Prof. Gert Strobl für die freundlichen Gespräche, die das Verständnis der Entschmierung vervollständigten. Danken möchte ich auch Elvira Starke und Susanne Tanner. Sie haben mir die Bestimmung der Molekulargewichte ermöglicht.

Der mechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt unseres Institutes danke ich für die Herstellung von Experimentzubehör und die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei allen auftretenden Problemen.

Ich danke den Familien Achilles und Wedekind für eine regelmäßige Ablenkung vom Wissenschaftsbetrieb. Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern für ihre langjährige Unterstützung danken.

Ich bin meiner Frau Julia zu tiefstem Dank verpflichtet, für ihre Liebe sowie ihre nicht enden wollende Unterstützung und Geduld.

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), 22. Februar 2011
Ort, Datum

Unterschrift

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dipl.-Phys. Albrecht Petzold
Geburtsdatum: 09. September 1981
Geburtsort: Halle (Saale), Deutschland
Familienstand: verheiratet

Schulbildung

1988 – 1992 Grundschule Freimfelde in Halle (Saale)
1992 – 2000 Johann-Gottfried-Herder-Gymnasium in Halle (Saale)

Zivildienst

2000 – 2001 Hallesche Behindertenwerkstätten e.V. in Halle (Saale)

Studium

09/2001 – 12/2006 Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
12/2005 – 12/2006 Diplomarbeit in experimenteller Polymerphysik
seit 1/2007 Dissertation in experimenteller Polymerphysik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Halle (Saale), 22. Februar 2011

Ort, Datum

Unterschrift

Publikationsliste

- [1] K. Schröter, A. Petzold, T. Henze und T. Thurn-Albrecht. „Quantitative Analysis of Scanning Force Microscopy Data Using Harmonic Models“. In: *Macromolecules* 42 (2009), S. 1114.
- [2] ZY. Wu, A. Petzold, T. Henze, T. Thurn-Albrecht, R. H. Lohwasser, M. Sommer und M. Thelakkat. „Temperature and Molecular Weight Dependent Hierarchical Equilibrium Structures in Semiconducting Poly(3-hexylthiophene)“. In: *Macromolecules* 43 (2010), S. 4646.