

Einfluss von Kristallisationskinetik
und Dynamik im Kristall und in der
Schmelze auf die Strukturbildung
teilkristalliner Polymere

Dissertation

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

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Anne Seidlitz

geb. am 06. Februar 1987 in Wolfen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht
2. Prof. Dr. Jörg Kressler
3. Prof. Dr. Bernd Stühn

Datum der Verteidigung: 14. Juli 2016

"Nach unserer bisherigen Erfahrung sind wir zum Vertrauen berechtigt,
dass die Natur die Realisierung des mathematisch denkbar Einfachsten ist."

(Albert Einstein)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Polymerkristallisation und Kettendynamik	5
2.1. Die Polymerschmelze	5
2.1.1. Kettenkonformation in der Schmelze	5
2.1.2. Dynamik einer verschlauften Polymerschmelze	7
2.2. Polymerkristallisation	8
2.2.1. Kristallisationskinetik	9
2.2.2. Morphologie teilkristalliner Polymere	10
2.2.3. Kettendynamik im Kristall	11
2.2.4. Kristallisationstheorien	13
2.3. Modellsysteme	17
2.3.1. Poly- ϵ -Caprolacton	17
2.3.2. Polyethylenoxid	19
3. Röntgenkleinwinkelstreuung zur Analyse der Morphologie teilkristalliner Polymere	21
3.1. Grundlagen der Röntgenkleinwinkelstreuung	21
3.2. Methoden zur Analyse der Morphologie	23
3.2.1. Die Korrelationsfunktion	23
3.2.2. Die Grenzflächenverteilungsfunktion	25
3.2.3. Modell der Grenzflächenverteilungsfunktion für einen eindimensionalen Lamellenstapel	27
3.3. Die Kratky-Kamera	30
3.4. Auswertung und Analyse der Messdaten	33
4. Einfluss der molekularen Dynamik im Kristall auf die Morphologie	37
4.1. Charakteristische Morphologie von <i>crystal-fixed</i> und <i>crystal-mobile</i> Polymeren	37
4.2. Molekulare Dynamik in der kristallinen Phase	41
4.2.1. Der freie Induktionszerfall teilkristalliner Polymere	41
4.2.2. Untersuchung der Kristallmobilität	43
4.3. Modell für die Strukturbildung	45
5. Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die Morphologie	49
5.1. Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik	49
5.1.1. Messung der Entschlaufungszeiten	49
5.1.2. Messung der Kristallisationszeiten	54
5.1.3. Bestimmung der Kristallisationsregime	56

5.2.	Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die teilkristalline Struktur	58
5.2.1.	<i>Crystal-fixed</i> : Poly- ϵ -Caprolacton	58
5.2.2.	<i>Crystal-mobile</i> : Polyethylenoxid	62
5.2.3.	Vergleich der Modellsysteme	68
5.3.	Anhang	70
6.	Topologische Struktur der amorphen Phase von PCL und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	77
6.1.	Grundlagen der Spannungs-Dehnungs-Messung	78
6.2.	Veränderungen der teilkristallinen Struktur während der Deformation	80
6.3.	Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf den Modul der amorphen Phase	84
6.4.	Diskussion	90
7.	Zusammenfassung	93
A.	Anhang	97
A.1.	Strukturparameter	97
A.1.1.	PCL	97
A.1.2.	PEO	98
A.1.3.	Vergleich von PEO und PCL	101
A.2.	2D-SAXS-Streckexperimente an PCL37	102
A.3.	Dokumentation MATLAB Programm	105
	Literaturverzeichnis	i

1. Einleitung

Die Kristallisation von Polymeren aus der Schmelze bleibt fast immer unvollständig und führt zur Bildung einer teilkristallinen Struktur, die aus kristallinen Lamellen und amorphen Zwischenschichten besteht [1]. Diese teilkristalline Struktur ist verantwortlich für die spezifischen makroskopischen Eigenschaften dieser wichtigen Materialklasse [2]. Welche Faktoren die teilkristalline Morphologie bestimmen ist seit langem eine zentrale Frage der Polymerphysik.

Die etablierten Theorien konzentrieren sich dabei auf die Frage, wie und warum eine bestimmte kristalline Dicke während des Wachstums ausgewählt wird. Dies gilt sowohl für die Theorie von Hoffmann und Lauritzen [3, 4] als auch für das Modell von Sadler und Gilmer [4–6]. Neuere Mehrphasenmodelle [7–11] gehen davon aus, dass die Kristallisation eine vorhergehende lokale Konformationsänderung von Kettenmolekülen in der Schmelze erfordert [12]. Sommer [13] bringt die entstehende Kristallitdicke in direkten Zusammenhang mit der verschlauften Konformation in der Schmelze.

Auf der anderen Seite sollte eine vollständige Beschreibung des Kristallisationsprozesses und der teilkristallinen Struktur auch die amorphen Bereiche umfassen. Bis auf wenige Ausnahmen [14, 15] ist die amorphe Phase jedoch nur selten im Fokus experimenteller Arbeiten und wird meist nicht in den Modellen oder Theorien der Kristallisation betrachtet. Auch die molekulare Dynamik der Ketten wird i. Allg. nicht berücksichtigt. Ein Sonderfall ist die Theorie von J. Rault [16], welche die entstehende Lamellendicke mit der α_c -Relaxation verknüpft. Durch NMR¹-Experimente wurde gezeigt, dass diese Relaxation durch intrakristalline Kettendynamik verursacht wird [17]. Ein wichtiges Versuchsergebnis in diesem Kontext ist Boyds Beobachtung, dass in der Regel Polymere mit einem kristallinen Relaxationsprozess (*crystal-mobile*) eine höhere Kristallinität haben als Polymere ohne diesen Prozess (*crystal-fixed*) [18].

Ein weiterer Faktor, der die entstehende Morphologie und die Topologie der amorphen Phase beeinflussen kann, ist das Zusammenspiel zwischen der Dynamik in der Schmelze und der Kinetik des Kristallwachstums. Schon vor längerer Zeit beschäftigen sich mehrere Autoren [14, 19–21] mit der Frage, ob eine Reorganisation der Ketten während der Kristallisation möglich ist. Flory und Yoon [19] kamen durch einen Vergleich der Rouse-Dynamik mit der Kinetik der Kristallisation zu dem Ergebnis, dass die verschlaupte Konformation der Ketten in der Schmelze weitgehend im teilkristallinen Zustand konserviert wird. DiMarzio [21] sowie Klein und Ball [20] verwendeten die Reptationstheorie [22] für die Beschreibung der Schmelzdynamik und folgerten, dass eine Entschlaufung der Ketten während der Kristallisation möglich ist. Robelin-Souffaché und Rault [14] benutzten ebenfalls

¹Nuclear magnetic resonance

das Reptationsmodell um die Zeitskala der Schmelzdynamik mit der Zeitskala der Kristallisationskinetik zu vergleichen. Sie unterscheiden zwischen zwei Kristallisationsregimen, der langsamen und der schnellen Kristallisation, abhängig davon ob die Ketten während der Kristallisation relaxieren können oder nicht.

Im Reptationsmodell erfolgt die vollständige Relaxation einer Kette in der Schmelze innerhalb der Entschlaufungszeit τ_D . Für die Kristallisationskinetik lässt sich eine entsprechende Zeitskala τ_C , als Zeit, die nötig ist, eine Polymerkette in einen wachsenden Kristall einzubauen, definieren.

Bei der langsamen Kristallisation ist die Entschlaufungszeit τ_D kleiner als die Kristallisationszeit τ_C . Die Kette kann sich theoretisch während der Kristallisation reorganisieren und entschlaufen, was zu einer vergrößerten kristallinen Dicke d_c und Langperiode L oder zu einer Verringerung der Verschlaufungsdichte (helleres grün in Abb. 1.1) in der amorphen Phase der Dicke d_a führen könnte. Bei schneller Kristallisation ist die Entschlaufungszeit größer als die Kristallisationszeit und die Ketten können nur unvollständig relaxieren. Abb. 1.1 fasst schematisch und unskaliert die Grenzfälle der langsamen und schnellen Kristallisation und deren vorstellbaren Einfluss auf die teilkristalline Struktur zusammen.

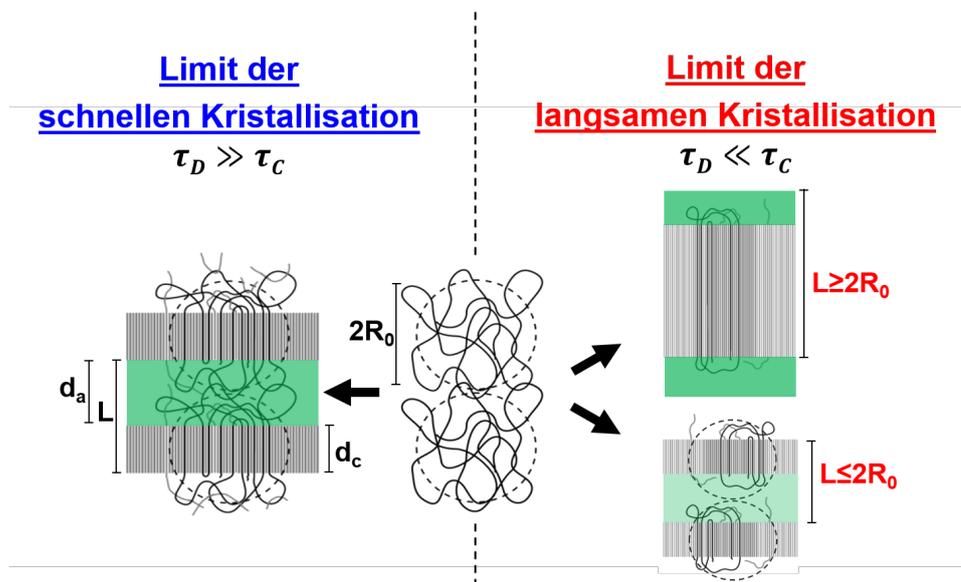


Abb. 1.1: Mögliche Strukturen nach schneller und langsamer Kristallisation: Bei der langsamen Kristallisation kann die Reorganisation der Ketten während der Kristallisation zu einer vergrößerten kristallinen Dicke d_c und Langperiode L oder zu einer Verringerung der Verschlaufungsdichte (helleres grün) in der amorphen Phase (d_a) führen

Bisher blieben diese Überlegungen theoretisch und es wurde nicht zwischen *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymeren unterschieden. Die α_c -Relaxation ermöglicht auf der Zeitskala τ_R eine Reorganisation der Ketten in der kristallinen Phase, was nach [18] ebenfalls die finale Morphologie beeinflusst.

Ziel dieser Arbeit soll deshalb ein systematischer Vergleich der Zeitskalen der Kristall- und Schmelzdynamik sowie der Kristallisationskinetik sein. Sind diese Zeitskalen relevant für die finale Struktur? Ein zentraler Punkt ist dabei die Frage, was die Dicke der amorphen Bereiche bestimmt und welche Zeitskalen entscheidend sind.

Als Modellsysteme werden Polyethylenoxid (PEO) als *crystal-mobile* und Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) als *crystal-fixed* Polymer verwendet. Im ersten Teil wird die charakteristische Morphologie beider Modellsysteme m. H. der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS²) und der in Kapitel 3 eingeführten Auswertemethode analysiert. Mittels kombinierten NMR- und SAXS-Messungen wird die Zeitskala τ_R abgeschätzt. In *crystal-mobile* Polymeren führt eine Reorganisation und Verdickung direkt an der Wachstumsfront zu einer lokal äquilibrierten topologischen Struktur der amorphen Phase. Für *crystal-fixed* Polymere wachsen in Abwesenheit dieses Relaxationsprozesses die kristallinen Lamellen zufällig in die verschlaufte Schmelze.

Im nächsten Schritt erfolgt durch die experimentelle Bestimmung von τ_D und τ_C ein systematischer Vergleich der für die Kristallisation und Reptation nötigen Zeitskalen. Das Verhältnis von τ_D/τ_C dient dabei als dimensionsloser Parameter um zwischen den Grenzfällen der schnellen ($\tau_D \gg \tau_C$) und langsamen ($\tau_D \ll \tau_C$) Kristallisation zu unterscheiden.

Anschließend wird der Einfluss der Kristallisationsregime auf die Morphologie untersucht. Für PEO wird außerdem die Zeitskala der α_c -Relaxation mit τ_D und τ_C verglichen und ihr kombinierter Einfluss auf die resultierende Struktur analysiert. Die Morphologie von PEO hängt maßgeblich von der Kombination der Zeitskalen ab, wohingegen PCL weitgehend unbeeinflusst von einer Variation der Kristallisationsbedingungen bleibt.

Aus diesem Grund wird für PCL in Kapitel 6 mittels mechanischer Messungen der Effekt des Parameters τ_D/τ_C auf die Verschlaufungsdichte in der amorphen Phase studiert. Tatsächlich lässt sich das amorphe Netzwerk durch das Verhältnis τ_D/τ_C beeinflussen.

²Small angle X-ray scattering

2. Polymerkristallisation und Kettendynamik

Um den Einfluss der Schmelzdynamik auf die Morphologie zu untersuchen, wird zu Beginn dieses Kapitels die Konformation der Polymerketten in der Schmelze betrachtet. Es folgt die Beschreibung der Kettendynamik in der Schmelze m. H. des Reptationsmodells [22].

In Abschnitt 2.2 werden die Grundlagen der Polymerkristallisation vorgestellt. Die Zeitskala der Kristallisationskinetik wird eingeführt. Anschließend wird die teilkristalline Struktur anhand von Literaturbeispielen und ausgewählten Kristallisationstheorien näher betrachtet. Dabei werden auch die verschiedenen Ideen für den Vergleich der Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik wiederholt.

Zum Abschluss des Kapitels werden die Modellsysteme PEO und PCL vorgestellt.

2.1. Die Polymerschmelze

2.1.1. Kettenkonformation in der Schmelze

Polymere sind Makromoleküle, die aus einer großen Anzahl kovalent gebundener Monomereinheiten aufgebaut sind. In der Schmelze sind die Polymerketten in der sogenannten *random-coil*-Konformation, d. h. die Ketten liegen statistisch verteilt in allen möglichen Konformationen vor. Mit Neutronenstreuung [23] wurde nachgewiesen, dass die Polymerketten in der Schmelze als ideale Ketten beschrieben werden können, da sich Wechselwirkungen der Ketten mit sich selbst und untereinander abschirmen [24]. Eine ideale Kette besteht aus N frei verbundenen Kettensegmenten der Länge l mit unkorrelierten Orientierungsvektoren \vec{r}_i . Das Eigenvolumen wird vernachlässigt. Die Kettenkonformation kann durch den End-zu-End-Abstand

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i, \quad (2.1)$$

also den Abstand der Kettenenden, charakterisiert werden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\vec{R})$ für End-zu-End-Abstände \vec{R} einer idealen Kette ist gaußförmig [1, 25]:

$$p(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle R^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle} \right). \quad (2.2)$$

Der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand ist $R_0^2 = \langle R^2 \rangle = Nl^2$. Somit steigt der End-zu-End-Abstand R_0 mit $\sqrt{N}l$ und ist viel kleiner als die Länge $R_{\max} = Nl$ einer vollständig gestreckten Kette, auch Konturlänge genannt. Zur Beschreibung von R_0^2 für eine reale Kette mit n Monomeren der Länge l' wird das charakteristische Verhältnis C_∞ eingeführt:

$$R_0^2 = C_\infty n l'^2 = Nl^2. \quad (2.3)$$

C_∞ stellt einen durch bestimmte Bindungswinkel, Konformationsverhältnisse sowie sterische Effekte für das betreffende Polymer individuellen Parameter dar [26]. Die Kuhn-Länge $a_k = \langle R^2 \rangle / R_{\max}$ und Persistenzlänge $l_p \approx 0,5a_k$ sind ebenfalls ein Maß für die Steifigkeit und können analog als Segmentlänge l verwendet werden. Bewegungen von Kettensegmenten mit einer Länge $\geq l_p$ bzw. a_k sind untereinander nicht korreliert.

Die Verteilung der Monomereinheiten um den Schwerpunkt der Kette kann näherungsweise als gaußverteilt angenommen werden [27]. Für die Segmentdichte $\rho_s(\vec{r})$, also die Anzahl der Monomere pro Volumeneinheit, gilt dann:

$$\rho_s(\vec{r}) = N \left(\frac{3}{2\pi R_G^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2R_G^2} \right). \quad (2.4)$$

Dabei ist $R_G = \sqrt{\frac{1}{6}\langle R^2 \rangle}$ der Trägheits- oder Gyrationradius. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung $f(r) = 4\pi r^2 \rho_s(r)$ ein Monomer auf einer Kugeloberfläche im Abstand r vom Schwerpunkt der Kette zu finden, sowie die resultierende integrale Verteilungsfunktion $F(r) = \int_0^r 4\pi r^2 \rho_s(r) dr$, sind in Abb. 2.1 beispielhaft für $R_0 = 7,91$ nm und $R_0 = 25$ nm dargestellt.

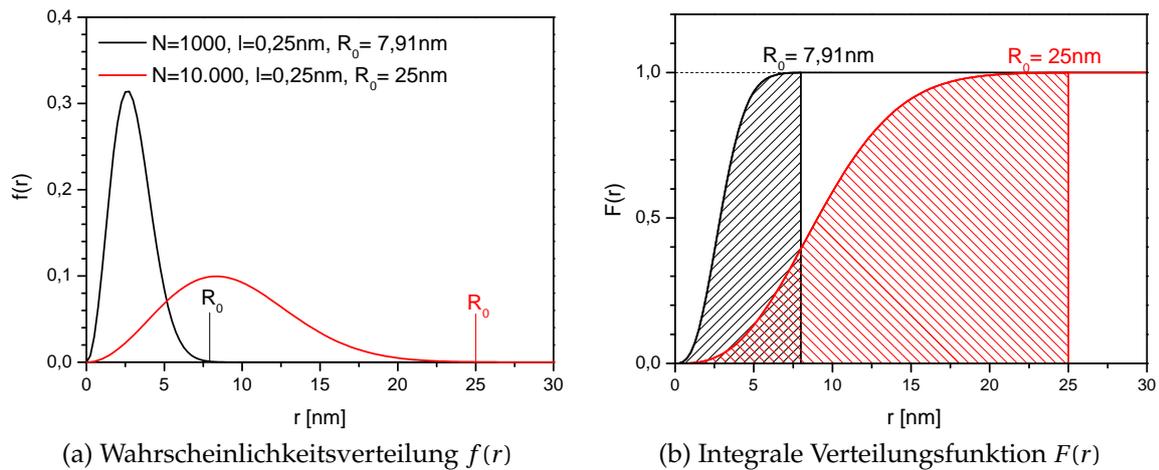


Abb. 2.1: (a) Wahrscheinlichkeitsverteilung und (b) integrale Verteilungsfunktion der Kettensegmente um den Schwerpunkt $r = 0$ nm für $R_0 = 7,91$ nm (schwarz) und $R_0 = 25$ nm (rot)

In einer Kugel mit dem Radius $R_0 = \sqrt{\langle R^2 \rangle}$ befinden sich etwa 99,9% aller Monomere einer Kette. Deshalb wird i. Allg. das von einer Kette eingenommene Volumen als Kugel mit dem Radius R_0 beschrieben.

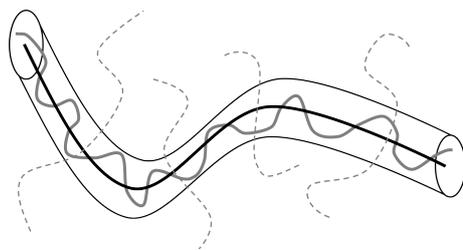
Der Volumenanteil ϕ einer Kette der Dicke d ist

$$\phi \propto \frac{d^2 N l}{N^{3/2} l^3} \propto \left(\frac{d}{l} \right)^2 \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right) \ll 1, \quad (2.5)$$

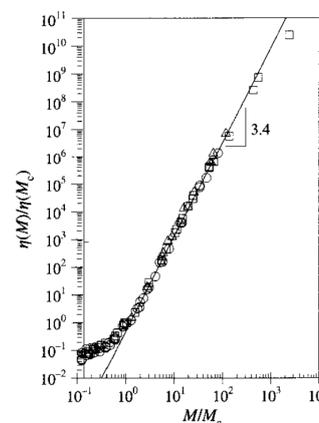
also proportional zu $1/\sqrt{N}$. In der Schmelze ist die Monomerdichte konstant [1]. Im betrachteten Kugelvolumen befinden sich somit viele Ketten, die sich gegenseitig durchdringen. Ihre Anzahl ist proportional zu \sqrt{N} .

2.1.2. Dynamik einer verschlauften Polymerschmelze

Oberhalb eines kritischen Molekulargewichtes $M_c \approx 2M_e$ treten messbare Verschlaufungseffekte auf, die sich z. B. in der Rheologie als Plateaumodul bemerkbar machen (siehe Kapitel 5.1.1). Das *entanglement*-Molekulargewicht M_e ist das Molekulargewicht zwischen den Verschlaufungen. Diese Verschlaufungen, auch *entanglements* genannt, schränken die freie Beweglichkeit der Kette ein und verändern somit deren Dynamik¹. Zur Beschreibung dieser Bewegung wird das Reptationsmodell von de Gennes [22] und Doi und Edwards [28] verwendet. Abb. 2.2(a) veranschaulicht die Grundidee dieses Modells. Die betrachtete Kette befindet sich in einer fixierten Röhre, die von den Schlaufen der anderen Ketten gebildet wird. Die Schlaufen begrenzen die laterale Bewegung der Kette. Entlang der Kettenkontur ist die Bewegung weiterhin kurvilinear diffusiv und wird Reptation genannt.



(a) Reptationsmodell: Bewegung einer Kette (graue Linie) entlang der aus den umgebenden Ketten (gestrichelte Linien) gebildeten Röhre



(b) Reduzierte Molekulargewichtsabhängigkeit M/M_c der Viskosität η für verschiedene Polymerschmelzen [29]

Abb. 2.2: (a) Reptationsmodell und (b) Abhängigkeit der Viskosität vom Molekulargewicht

Der Diffusionskoeffizient D kann unter Verwendung eines Reibungskoeffizienten anstelle der Beweglichkeit mit der Einstein-Relation beschrieben werden:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta_K}. \quad (2.6)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und $\zeta_K = N\zeta_M$ der Reibungskoeffizient der gesamten Polymerkette und entspricht der Summe des Reibungskoeffizienten der einzelnen Monomere ζ_M . Die Reptationsbewegung führt zu einer Entschlafung der Kette. Verlässt ein Teil der Kette die ursprüngliche Röhre wird dieser Bereich von neuen Ketten eingenommen und verschwindet. Am Ende der Bewegung befindet sich die Kette in einer neuen Röhre und der Schwerpunkt der Kette hat sich um den End-zu-End-Abstand R_0 bewegt. Um die Röhre der Länge $R_{\max} = Nl$ komplett zu verlassen ist eine gewisse Zeit τ_D nötig. Diese ist für Diffusionsbewegungen

¹Unterhalb von M_c wird die Kettendynamik mit dem Rouse-Modell beschrieben

proportional zur mittleren quadratischen Verschiebung R_{\max}^2 :

$$\tau_D = \frac{R_{\max}^2}{D} = \frac{N^3 l^2 \zeta_M}{k_B T} \propto N^3 \propto M^3. \quad (2.7)$$

Die Entschlaufungszeit steigt theoretisch mit der dritten Potenz des Molekulargewichtes M an. Experimentelle Ergebnisse liefern $\tau_D \propto M^{3,2-3,6}$. Da die Entschlaufungszeit τ_D auch die Viskosität η bestimmt, gilt ebenfalls $\eta \propto M^3$, wobei auch hier die experimentellen Ergebnisse von der theoretischen Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität abweichen. Abb. 2.2(b) zeigt die auf M_c normierte Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität für verschiedene Polymerschmelzen. Die Viskosität steigt proportional zu $M^{3,4}$.

2.2. Polymerkristallisation

Ausgangspunkt für die Kristallisation ist die in Abschnitt 2.1 behandelte verschlaufte Schmelze. In der Schmelze befinden sich die Polymerketten in geknäuelter Form mit maximaler Entropie und durchdringen sich gegenseitig. Haben die Ketten einen ausreichend regelmäßigen chemischen Aufbau können sie bei Abkühlung unter den Gleichgewichtsschmelzpunkt² T_m^∞ kristallisieren. Die Kristallisation ist verbunden mit der Streckung von Kettensegmenten und einer partiellen Entschlaufung [30]. Durch die Anordnung von gestreckten Kettensegmenten auf einem regelmäßigen Gitter entstehen kristalline Lamellen der Dicke d_c , die durch amorphe Bereiche der Dicke d_a getrennt sind. In der amorphen Phase konzentrieren sich die nicht kristallisierfähigen Einheiten wie Verschlaufungen, Kettenfaltungen, chemische Defekte und Kettenenden [1]. Die Summe aus kristalliner und amorpher Dicke ergibt die Langperiode L . Abb. 2.3(a) zeigt schematisch die Struktur eines solchen teilkristallinen Polymers.

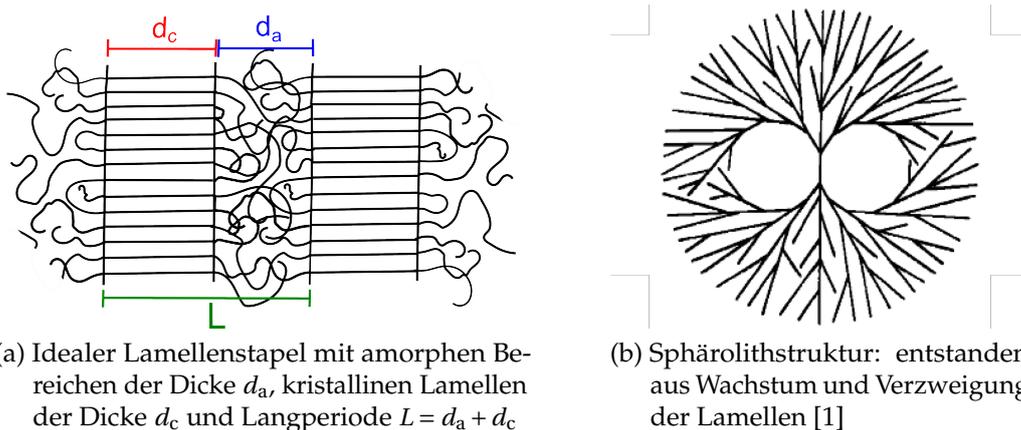


Abb. 2.3: (a) Struktur eines idealen Lamellenstapels und (b) eines Sphärolithen

Die Dicke der Kristalle entlang der Kettenachse ist typischerweise auf einige 10 nm begrenzt und viel kleiner als ihre laterale Ausdehnung, die im Bereich von einigen

²Temperatur, bei der eine unendlich dicke Lamelle schmelzen würde

100 nm bis zu mehreren μm liegt. Auch die Konturlänge R_{max} ist wesentlich größer als d_c . Die Ketten müssen zu einem großen Teil Rückfaltungen (mit variabler Faltungslänge) bilden, können aber auch in benachbarte Kristalle eingebaut werden [31–33].

Demzufolge bildet sich eine Nichtgleichgewichtsstruktur, denn im thermodynamischen Gleichgewicht wäre die dickste Lamelle am stabilsten und hätte die größte Wachstumsgeschwindigkeit. Es existiert offenbar eine Barriere, die das Wachstum dicker Lamellen behindert. Die Kristallisationstheorien unterscheiden sich in der Ursache dieser Barriere. Es wird davon ausgegangen, dass nicht die Struktur mit maximaler freier Enthalpie entsteht, sondern die am schnellsten wachsende Struktur [34]. Demnach ist nicht die Thermodynamik entscheidend, sondern kinetische Faktoren dominieren.

2.2.1. Kristallisationskinetik

Ausgehend von einem Kristallisationskeim wachsen und verzweigen sich die kristallinen Lamellen und bilden auf größeren Längenskalen Sphärolithe als Überstruktur. In Abb. 2.3(b) ist ein solcher Sphärolith schematisch dargestellt. Dieser wächst mit einer konstanten Geschwindigkeit μ , die abhängig von der Kristallisationstemperatur ist. Sie ist bei einer bestimmten Temperatur maximal und fällt zu tiefen und hohen Temperaturen steil ab. Abb. 2.4 zeigt exemplarisch die Wachstumsgeschwindigkeit von isotaktischem Polystyrol (iPS) und Polycaprolactam (Nylon 6) in Abhängigkeit von der Unterkühlung unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur.

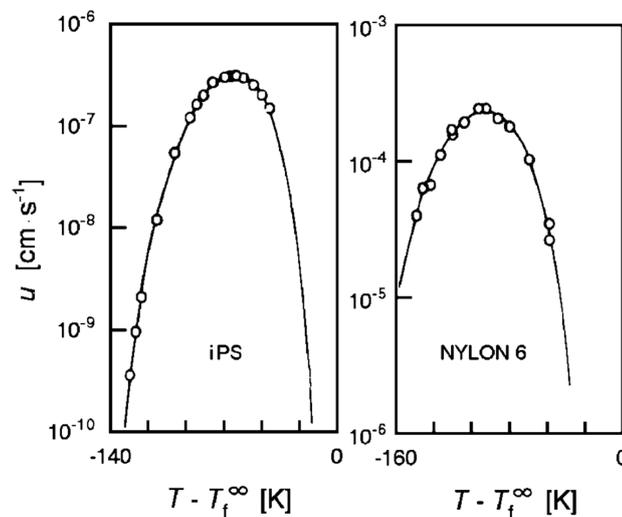


Abb. 2.4: Temperaturabhängigkeit der Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit von isotaktischem Polystyrol (iPS) und Polycaprolactam (Nylon6). [1] mit Daten aus [35]

Dieses Verhalten wird oft durch die phänomenologische Gleichung

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{T_A}{T_c - T_V}\right) \exp\left(-\frac{T_B}{T_m^\infty - T_c}\right) \quad (2.8)$$

beschrieben [36]. Dabei liegt die Vogeltemperatur T_V etwa 50°C unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g . Für tiefe Temperaturen nähert sich das Polymer dem Glasübergang an, die Kettenmobilität sinkt (1. Term). Mit zunehmender Unterkühlung

unter T_m^∞ steigt die Triebkraft für die Kristallisation und die Wachstumsgeschwindigkeit steigt exponentiell (2. Term). Die exponentielle Abhängigkeit deutet auf einen aktivierten Prozess hin, bei dem eine Barriere überwunden werden muss. In [19] wurde die grundlegende Idee eingeführt, die Zeitskala der Schmelzdynamik mit der Kristallisationskinetik zu vergleichen. Ausgehend davon definieren Robelin-Souffaché und Rault, in Analogie zur Reptationszeit, eine charakteristische Zeit τ_C für die Kristallisation [14]. Dabei ist

$$\tau_C = \frac{R_0}{\mu} \quad (2.9)$$

die Zeit, in der eine Lamelle entlang der Strecke des End-zu-End-Abstandes R_0 kristallisiert ist. Da für ausreichend große Sphärolithe die Lamellen radial nach außen wachsen, entspricht μ der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit der Lamellen.

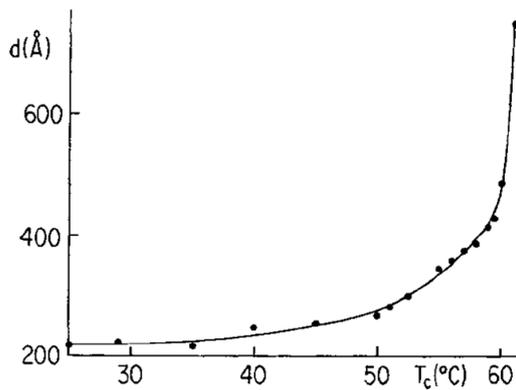
2.2.2. Morphologie teilkristalliner Polymere

Nach Abschnitt 2.2.1 ist die Wachstumsgeschwindigkeit der kristallinen Lamellen stark temperaturabhängig. Auch die Lamellendicke d_c wird durch die Kristallisationstemperatur T_c beeinflusst. Lange bekannt ist ein Anstieg der Lamellendicke bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur [1], wie in Abb. 2.5(a) am Beispiel von Polyethylenoxid gezeigt. Die kristalline Dicke steigt um mehrere 10 nm. Neuere Experimente zeigen eine lineare Abhängigkeit der inversen Lamellendicke von der Unterkühlung unter eine charakteristische Temperatur T_c^∞ [37]. In Abb. 2.5(b) ist diese Abhängigkeit für Poly- ϵ -Caprolacton durch die offenen Kreise dargestellt, wobei die absolute Änderung der Lamellendicke wenige nm beträgt. Die geschlossenen Kreise zeigen in Übereinstimmung mit der Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl. 2.12) den Einfluss der Lamellendicke auf die Schmelztemperatur.

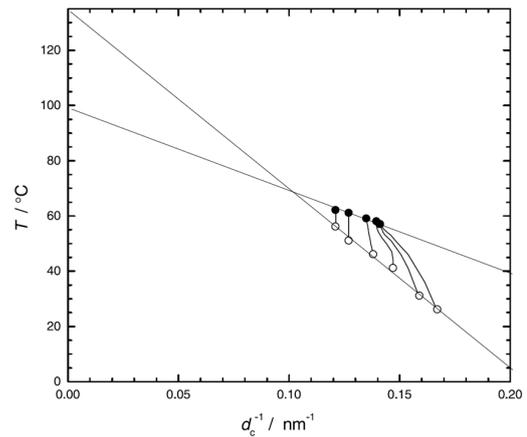
Ein selten untersuchter Faktor ist der Einfluss des Molekulargewichtes auf die Morphologie. Experimente an kaltkristallisiertem Polyetheretherketon (PEEK) in Abb. 2.5(c) zeigen eine Zunahme der amorphen Dicke mit zunehmendem Molekulargewicht [15]. Die kristalline Dicke ist unabhängig vom Molekulargewicht. Abgeschreckte Polyethylenproben liefern das gleiche Ergebnis [40]. Diese Abhängigkeit führt bei Erhöhung des Molekulargewichtes zu einer Abnahme der Kristallinität. In Abb. 2.5(d) ist die Molekulargewichtsabhängigkeit der kristallinen Dicke (schwarz) für verschiedene abgeschreckte Polymere dargestellt. Für Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) ist die Lamellendicke unabhängig vom Molekulargewicht. Polytetrahydrofuran (PTHF) und Poylethylen (PE) zeigen eine leichte Zunahme der kristallinen Dicke mit steigendem Molekulargewicht. Die amorphe Dicke von PE in Abb. 2.5(d) (rot) steigt mit der Wurzel des Molekulargewichtes an, also proportional zur Kettendimension in der Schmelze [14]:

$$d_a = d_a^0 + \gamma \sqrt{M_w}, \quad (2.10)$$

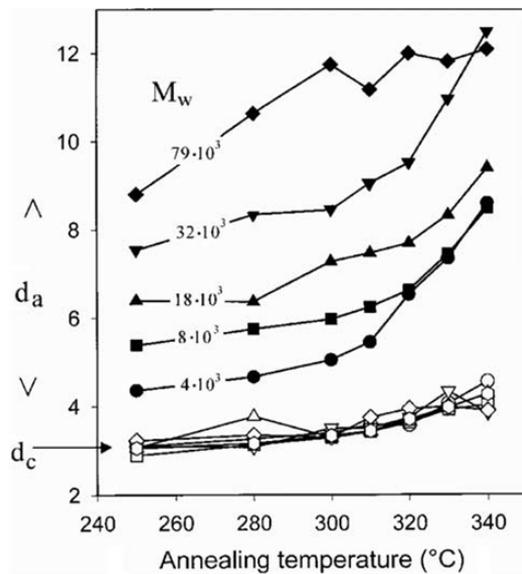
mit $d_a^0 = 12 \text{ \AA}$ und $\gamma = 0,44 \text{ \AA} \sqrt{\text{mol}} / \sqrt{g}$ für PE. Die experimentelle Auswertung der gezeigten molekulargewichtsabhängigen Experimente ist jedoch nur schlecht nachvollziehbar. Ein kritischer Punkt dabei ist die Analyse der SAXS-Daten lediglich m. H. der Korrelationsfunktion (siehe Kapitel 3).



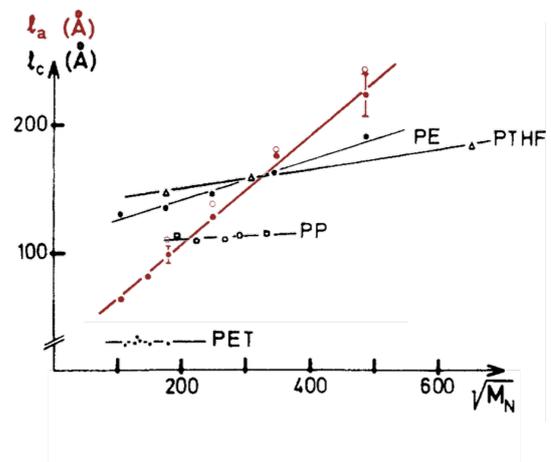
(a) PEO: Abhängigkeit der Lamellendicke von der Kristallisationstemperatur [38]



(b) PCL: lineare Abhängigkeit der inversen Lamellendicke von der Unterkühlung (offene Kreise) [37]



(c) Kristalline (d_c) und amorphe (d_a) Dicke von PEEK mit verschiedenen Molekulargewichten, kristallisiert bei unterschiedlichen Temperaturen. [39] mit Daten aus [15]



(d) Kristalline Dicke (schwarz) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht für Polyethylen (PE), Polytetrahydrofuran (PTHF), Polypropylen (PP) und Polyethylterephthalat (PET). Amorphe Dicke (rot) für Polyethylen. Grafik nach [14]

Abb. 2.5: Änderung der kristallinen und amorphen Dicke in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur (a,b,c) und vom Molekulargewicht (c,d)

2.2.3. Kettendynamik im Kristall

Zwischen Glasübergang (T_g) und Schmelzen (T_m) ist für manche teilkristalline Polymere ein Hochtemperatur-Relaxationsprozess, die α_c -Relaxation, beobachtbar [4]. Dielektrische Messungen zeigen, dass die Stärke der dielektrischen α_c -Relaxation mit der Kristallinität steigt [41]. Sie wird demnach der kristallinen Phase zugeordnet und ermöglicht eine gewisse Mobilität der Ketten innerhalb des Kristalls.

Nach Boyd [18] zeigen Polymere mit einer hohen Kristallinität diese Relaxation, Polymere mit niedriger Kristallinität hingegen nicht. Aus dieser Unterteilung lässt sich schlussfolgern, dass eine hohe Kristallinität nur möglich ist, wenn das Polymer eine α_c -Relaxation hat. Auch mechanische Eigenschaften wie die Zugfestigkeit sind davon beeinflusst [18].

Hu und Schmidt-Rohr [17] unterteilen die Polymere in zwei Klassen, abhängig von der An- oder Abwesenheit der α_c -Relaxation. Polymere mit α_c -Relaxation wie PE, isotaktisches Polypropylen (iPP), Polyoxymethylen (POM) und PEO sind *crystal-mobile*. Ohne diese Relaxation sind die Polymere *crystal-fixed*, wie z. B. PCL, PET, iPS und syndiotaktisches Polypropylen (sPP). Polymere mit einer mittleren Kristallinität um 50%, wie Polyester und Polyamide, können *crystal-mobile* oder *crystal-fixed* sein.

Kapitel 4 bestätigt anhand von NMR-Messungen die Zuordnung der in dieser Arbeit verwendeten Polymere in *crystal-mobile* (PEO) und *crystal-fixed* (PCL).

Die Mobilität der Ketten im Kristall wird durch Sprünge (*helical jumps*) von Defekten der Kristallketten entlang der Kontur ihrer Helix und einer damit verbundenen Translation ermöglicht [42]. In Abb. 2.6 ist ein Sprungprozess schematisch dargestellt.

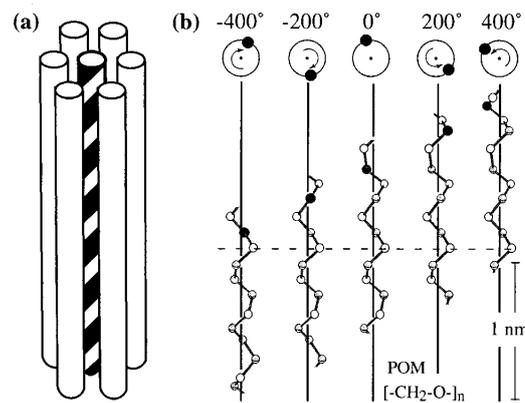


Abb. 2.6: (a) Schematische Darstellung einer helixförmigen Kette, die von weiteren Ketten umgeben ist. (b) Für die 9_5 -Helix von POM bringt eine Rotation um 200° in Verbindung mit einer Translation um eine Monomereinheit, die Kette in eine energetisch äquivalente Position mit selber Orientierung im Kristall wie vor dem Sprung. [17]

Die helixförmige Kette ist im Kristall von weiteren Ketten umgeben. Deshalb ist die Translation entlang der Kettenachse einfacher als eine Diffusion in lateraler Richtung. Die Translation um eine Monomereinheit ist verbunden mit einer Rotation der Kette. Der Rotationswinkel ist dabei abhängig von der Helix. Für die 9_5 -Helix von POM rotiert die Kette innerhalb von 9 Monomeren 5 mal um 360° . Eine Rotation um $5/9 \cdot 360^\circ = 200^\circ$, zusammen mit einer Translation um eine Monomereinheit, bringt die Kette in eine energetisch äquivalente Position mit selber Orientierung im Kristall wie vor dem Sprung. Im Bsp. der 7_2 -Helix von PEO [43] rotiert die Kette um $2/7 \cdot 360^\circ$ und übt dabei eine Translation um 3,5 Monomereinheiten ($\Delta z = 0,974 \text{ nm}$) aus, um nach dem Sprung wieder in der energetisch günstigsten Position im Kristall zu sein. Dieser lokale Sprungprozess kann zu einer langreichweitigen, longitudinalen Kettendiffusion führen. In PEO finden z. B. nach

Gl. 4.7 bei einer Temperatur von 300 K ca. $1,3 \cdot 10^6$ Sprünge/s statt. Die α_c -Relaxation ist eine thermisch aktivierte Bewegung mit einer konstanten, d. h. von d_c unabhängigen, polymerspezifischen Aktivierungsenergie [44, 45]. Der Sprungprozess wird als lokaler Defekt interpretiert, der durch den Kristall wandert [44, 46, 47].

Analog zur Reptationszeit und Kristallisationszeit wird in Kapitel 4.3 für die α_c -Relaxation eine charakteristische Zeit τ_R definiert. Innerhalb der Reorganisationszeit τ_R bewegt sich die Kette diffusiv entlang einer Strecke, die der Kristallitdicke d_c entspricht.

2.2.4. Kristallisationstheorien

Viele Details der Kristallisation von Polymeren auf mikroskopischer Skala konnten bisher nicht vollständig geklärt werden. Das zeigt auch die Vielzahl der verschiedenen existierenden Kristallisationstheorien [4, 6–11, 13, 16, 48], von denen einige in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden. Der Fokus liegt dabei i. Allg. auf der Frage, wie und warum während der Kristallisation eine bestimmte kristalline Dicke entsteht.

Die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen experimentellen Ergebnisse zeigen, dass sich die Ketten im teilkristallinen Zustand nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dort wäre die stabilste Lamelle unendlich dick und hätte die größte Wachstumsgeschwindigkeit [49].

Thermodynamische Betrachtungen

Als Maß für die Antriebskraft der Kristallisation betrachtet man in der Gleichgewichtsthermodynamik den Unterschied der freien Enthalpie $\Delta G = (G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}})$ zwischen Kristall und Schmelze:

$$\Delta G = 2A\sigma_e + \Delta g Ad_c. \quad (2.11)$$

Die freie Enthalpie des Kristalls wird in einen Oberflächen- und Volumenanteil getrennt. Der letzte Term in Gleichung 2.11 ist der Volumenanteil. Er entspricht der freien Enthalpie eines Kristalls ohne Oberflächen. Die Änderung der freien Enthalpie zwischen Schmelze und Kristall pro Einheitsvolumen beschreibt Δg und Ad_c das Kristallvolumen. Der Oberflächenanteil $2A\sigma_e$ beschreibt die Erhöhung der freien Enthalpie des Kristalls durch die Anwesenheit von Oberflächen. Dabei ist σ_e die Oberflächenenergie der Deckflächen A der Lamelle. Die Oberflächenenergie der lateralen Wachstumsflächen wurden aufgrund der typischerweise großen lateralen Ausdehnung der Polymerkristalle vernachlässigt. In Abb. 2.7(a) ist die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie von Schmelze und Kristall dargestellt, sowie die Erhöhung von G_{Kristall} durch die erwähnten Oberflächeneffekte. Die Triebkraft für die Kristallisation, also der Gewinn an freier Enthalpie ΔG , steigt mit der Unterkühlung. Bei konstanter Unterkühlung hängt ΔG von der Lamellendicke ab. Je dünner die Lamellen sind, desto stärker ist der Einfluss der Grenzflächen. Dünnere Lamellen schmelzen daher schon bei niedrigeren Temperaturen. Die Absenkung der Schmelztemperatur T_m durch eine endliche Lamellendicke beschreibt die Gibbs-Thomson-Gleichung:

$$T_m(d_c) = T_m^\infty \left(1 - \frac{2\sigma_e}{d_c \Delta h(T_m^\infty)} \right). \quad (2.12)$$

Dabei ist Δh die Schmelzenthalpie pro Volumen [50]. Aus der Darstellung T_m gegen d_c^{-1} , der sog. Schmelzgeraden, kann man durch Extrapolation auf $d_c^{-1} \rightarrow 0$ die Temperatur T_m^∞ ermitteln. Trägt man T_c gegen d_c^{-1} auf, ergibt sich für diese Kristallisationsgerade ein anderer Anstieg als für die Schmelzgerade. Strobl interpretiert diesen Unterschied als Beweis dafür, dass Kristallisation und Schmelzen keine inversen Prozesse sind [1].

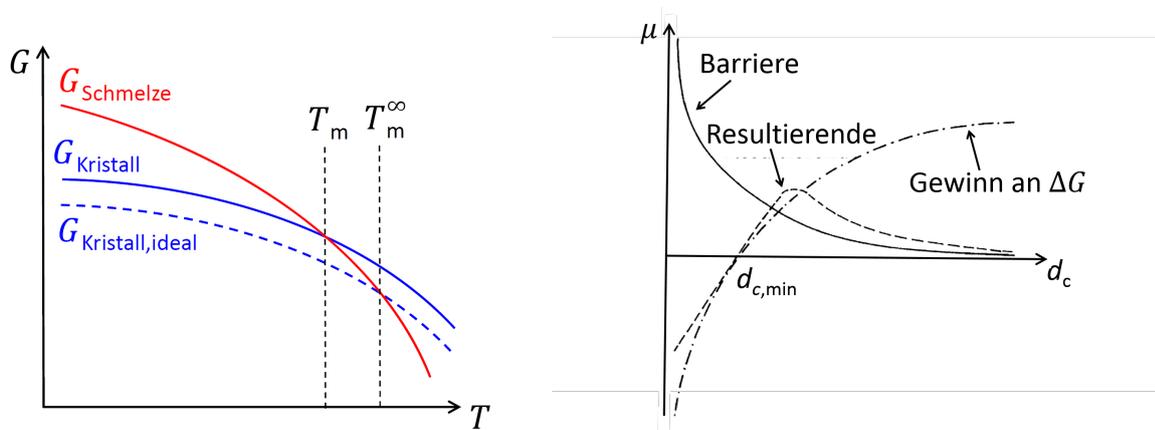
Bei der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ ist $\Delta G = 0$. Damit die Lamelle stabil gegenüber der Schmelze ist, muss der Unterschied in der freien Enthalpie negativ sein:

$$\Delta G = (G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}}) < 0. \quad (2.13)$$

Für einen stabilen Kristall ist ΔG stets negativ. Das bedeutet die stabilste Lamelle mit minimaler freier Enthalpie wäre unendlich dick. Aber jede Lamelle mit $\Delta G < 0$ ist stabil:

$$d_c > -\frac{2\sigma_e}{\Delta g}. \quad (2.14)$$

Da für die Kristallisation eine Antriebskraft erforderlich ist, entstehen Lamellen die etwas größer sind als $d_{c,\min} = -\frac{2\sigma_e}{\Delta g}$. Abb. 2.7(b) zeigt den Gewinn an ΔG mit steigender Lamellendicke d_c bei einer gegebenen Temperatur T_c . Die Wachstumsgeschwindigkeit steigt durch die größere Antriebskraft für die Kristallisation mit steigendem ΔG . Wäre das der einzige Faktor, der den Kristallisationsprozess beeinflusst, hätte ein unendlich dicker Kristall die größte Wachstumsgeschwindigkeit. Dem gegenüber steht eine Barriere, die das Wachstum von dicken Lamellen behindert. Die existierenden Kristallisationstheorien unterscheiden sich in der Ursache dieser Barriere.



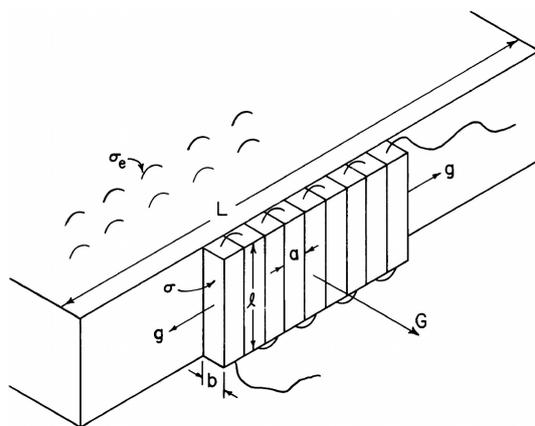
(a) Freie Enthalpie G der Schmelze, eines realen (G_{Kristall}) und idealen ($G_{\text{Kristall,ideal}}$), d. h. unendlich ausgedehnten, Kristalls

(b) Durch den Gewinn an ΔG steigt die Wachstumsgeschwindigkeit μ für größere Lamellendicken und sinkt gleichzeitig durch den Barriereneffekt. Die resultierende Wachstumsgeschwindigkeit ist für ein bestimmtes d_c maximal. Grafik nach [49]

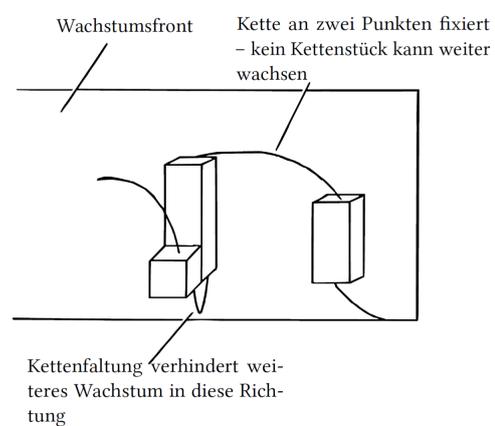
Abb. 2.7: (a) Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie und (b) Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit einer kristallinen Lamelle für eine bestimmte Temperatur

Übersicht: Kristallisationstheorien

Bei der klassischen Kristallisationstheorie von Hoffman und Lauritzen [4, 51], sowie deren Weiterentwicklung [52], ist die Barriere enthalpisch. An eine atomar glatte Wachstumsfront lagert sich als Keim ein gestrecktes Kettensegment (*stem*) der Länge d_c an. Eine Verdickung der Lamelle wird nicht betrachtet. Durch die Anlagerung dieses Sekundärkeims verringert sich Δg der Kette. Durch den Oberflächenbeitrag erhöht sich aber die gesamte freie Enthalpie ΔG , was als enthalpische Barriere wirkt. Um die Barriere zu überwinden müssen weitere Kettensegmente angelagert werden. Anschließend sinkt ΔG durch die Anlagerung weiterer *stems*. Somit ist die Bildung neuer Sekundärkeime der begrenzende Schritt für das Lamellenwachstum. Abb. 2.8(a) stellt die Anlagerung von Kettensegmenten an die atomar glatte Wachstumsfront dar.



(a) Nach der Theorie von Hoffman und Lauritzen erfolgt das Lamellenwachstum durch eine schrittweise Anlagerung von Kettensegmenten an die atomar glatte Wachstumsfront [53]



(b) Raue Wachstumsfront nach dem Modell von Sadler mit Kettenkonfigurationen, die ein weiteres Wachsen der Lamelle verhindern (Grafik nach [49])

Abb. 2.8: (a) Kinetisches Modell von Hoffman und Lauritzen und (b) statistisches Modell von Sadler

Sadler [4–6, 54] schlägt eine raue Wachstumsfront vor, sodass bereits Sekundärkeime vorhanden sind. Kettensegmente, die kleiner als d_c sind, können sich an die Wachstumsfront anlagern oder ablösen. Verschiedene Kettenkonfigurationen können das weitere Wachstum verhindern und müssen erst wieder abgelöst werden, was einer entropischen Barriere entspricht. Abb. 2.8(b) zeigt verschiedene mögliche Konfigurationen. Mit zunehmender Lamellendicke steigt diese Barriere. Damit die Lamelle wächst müssen mehr *stems* angelagert als abgelöst werden. Die Lamellendicke ist für beide Theorien kinetisch kontrolliert [49]. Es entstehen Lamellen der Dicke, die die größte Wachstumsgeschwindigkeit haben. Der Übergang von der Schmelze zum Kristall erfolgt dabei in einem Schritt.

Andere Theorien, wie von Keller [9], Olmstedt [10] und Strobl [7, 8], betrachten die Kristallisation als einen mehrstufigen Prozess. Bei dem Mehrphasenmodell von Strobl (*multistage*-Modell) ist die Lamellendicke durch den Phasenübergang zwischen mesomorpher und kristalliner Phase festgelegt. Zwischen Kristall und Schmelze bildet sich eine dünne mesomorphe Schicht, aus der alle nicht kristallisierfähigen Einheiten entfernt wurden. Eine hohe innere Mobilität erlaubt eine

spontane Verdickung der Schicht bis zu einem kritischen Wert, bei dem der Kern der Schicht kristallisiert. Durch die für die Kristallbildung notwendige Streckung der Kettensegmente ist die Barriere entropisch. Im weiteren Verlauf der Kristallisation ordnen sich die Deckflächen des Kristalls. Streuexperimente, die nach solchen Vorstrukturen während der Kristallisation suchten, lieferten widersprüchliche Ergebnisse [55, 56].

Für eine komplette Beschreibung des Kristallisationsprozesses sollte auch die amorphe Phase berücksichtigt werden, sowie der Einfluss von Verschlaufungen während der Kristallisation. Die amorphe Phase ist aber nur selten Gegenstand von genauen Untersuchungen und wird nur in wenigen Modellen oder theoretischen Betrachtungen berücksichtigt [14, 15, 57, 58].

Ebenfalls selten berücksichtigt ist die Dynamik in der kristallinen Phase (α_c -Relaxation). Im *sliding-diffusion*-Modell von Hikosaka [48] kann die anfangs gebildete Kristallitdicke d_0 durch Diffusion der Ketten in der kristallinen Phase erhöht werden, wobei die Energiebarriere für den Verdickungsprozess mit d_0 steigt. Rault [16] erklärt die entstehende Lamellendicke ebenfalls mit Hilfe der α_c -Relaxation im Kristall. Es bildet sich zunächst ein Kristall der Dicke d_0 . Dieser kann sich durch die Mobilität der Ketten im Kristall bis zu einer bestimmten Größe verdicken, denn die Kristallisationstemperatur ist höher als die Temperatur $T_{\alpha_c}(d_0)$, bei der die α_c -Relaxation aktiv ist. Das Dickenwachstum kommt zum Erliegen, wenn d_c eine Dicke erreicht bei der $T_{\alpha_c}(d_c) = T_c$ gilt. Mit diesem Modell lässt sich ebenfalls die typische lineare Abhängigkeit der inversen Lamellendicke von der Unterkühlung ΔT erklären. Anzumerken ist hierbei, dass keine kritische Temperatur des α_c -Prozesses existiert. Die Temperaturabhängigkeit wird durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben [59, 60].

Vergleich von Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik

Flory und Yoon [19] kamen durch einen Vergleich der Dynamik der Polymer-schmelze mit der Kinetik der Kristallisation zu dem Schluss, dass die Konformation der Ketten in der Schmelze die Konformation der Ketten in der teilkristallinen Struktur beeinflussen muss. Die typische Relaxationszeit einer Polymerkette mit $M = 10^2$ kg/mol wurde m. H. des Rouse-Modells auf 1 s abgeschätzt. Die Zeit, eine Kette dieser Länge an die Wachstumsfront der Lamelle anzulagern, wurde aus experimentellen Daten für die Wachstumsgeschwindigkeit von PE ($T_c = 120^\circ\text{C}$) [51] auf 10^{-2} s berechnet. Die Relaxationszeit ist in dieser Betrachtung viel größer als die Kristallisationszeit.

Im Gegensatz dazu kalkulierten DiMarzio [21], basierend auf dem Reptationsmodell, für eine Polymerkette mit äquivalentem Molekulargewicht eine um mehrere Größenordnungen schnellere Relaxationszeit (10^{-2} s). Somit haben die Zeitskalen der Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik eine vergleichbare Größenordnung. Weiterhin lieferte, in Übereinstimmung mit den Kalkulationen von Klein und Ball [20], eine Abschätzung der Zeit, die eine reptierende Kette braucht um aus der verschlauften Schmelze komplett an die Lamelle angelagert zu werden, eine noch kleinere charakteristische Zeit für die Schmelzdynamik (10^{-4} s).

Robelin-Souffaché und Rault [14] erweiterten die Idee, die Dynamik der Polymer-schmelze mit der Kinetik der Kristallisation zu vergleichen. Als charakteristische Zeit für die Kristallisation wurde die in Abschnitt 2.2.1 eingeführte Kristallisationszeit τ_c verwendet. In dieser Zeit wächst die Lamelle um den End-zu-End-

Abstand R_0 . Die vollständige Relaxation der Kette in der Schmelze erfolgt nach dem Reptationsmodell innerhalb der Entschlaufungszeit τ_D (siehe Abschnitt 2.1.2). Innerhalb dieser Zeit diffundiert der Schwerpunkt der Kette um den End-zu-End-Abstand R_0 . Sie führten m. H. eines Vergleiches dieser Zeitskalen zwei Kristallisationsregime ein. Im Regime der langsamen Kristallisation ($\tau_D < \tau_C$) können die Ketten während der Kristallisation relaxieren und im Prinzip Verschlaufungen auflösen. Im schnellen Regime ($\tau_D > \tau_C$) können die Ketten nur teilweise relaxieren und die in der Schmelze vorhandenen Verschlaufungen theoretisch nicht auflösen. Bisher beruhen diese Überlegungen auf Abschätzungen der Zeitskalen für die Kristallisation und Relaxation. Es fehlt ein systematischer Vergleich der beiden Zeitskalen inklusive einer Analyse der entstehenden Morphologie. Des Weiteren wurde ein möglicher Einfluss der Kettendynamik im Kristall nicht berücksichtigt.

2.3. Modellsysteme

Als Modellsystem für diese Arbeit dienen die kommerziell erhältlichen Polymere Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) und Polyethylenoxid (PEO). In Kapitel 4 wird gezeigt, dass PCL in Übereinstimmung mit der Literatur zur Klasse der *crystal-fixed* Polymere gehört und PEO zur Klasse der *crystal-mobile* Polymere [43, 61, 62].

2.3.1. Poly- ϵ -Caprolacton

PCL ist ein aliphatischer Polyester mit einer Kristallinität von etwa 50%. Die Glasübergangstemperatur T_g liegt bei -60°C und die Schmelztemperatur T_m liegt üblicherweise bei etwa 60°C (SAXS-Messungen). Fünf CH_2 -Einheiten und eine Estergruppe ($\text{OC}=\text{O}$) bilden ein PCL-Monomer. Abb. 2.9 stellt eine PCL-Monomereinheit schematisch dar.

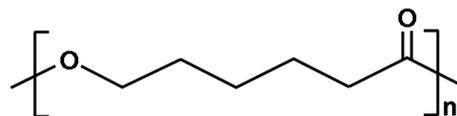


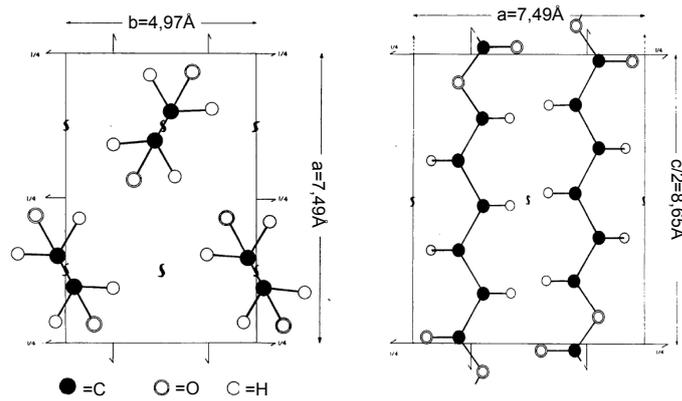
Abb. 2.9: Monomereinheit von Poly- ϵ -Caprolacton

PCL kristallisiert in einer planaren all-trans-Konfiguration und bildet eine orthorhombische Einheitszelle, welche in Abb. 2.10 gezeigt ist. Die Länge der Einheitszelle in Richtung der Kettenachse beträgt $c = 1,73 \text{ nm}$, was zwei Monomereinheiten entspricht [63].

Eine Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten PCL-Proben liefert Tab. 2.1. Der Name der Proben setzt sich aus der Abkürzung des Polymers und dem Molekulargewicht M_w in der Einheit kg/mol zusammen.

Die Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel) und M_n (Zahlenmittel), sowie die daraus resultierende Polydispersität (PD) wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC³) in der Fachgruppe für Makromolekulare Chemie von Prof. Binder ermittelt.

³Gel permeation chromatography


 Abb. 2.10: Einheitszelle von Poly- ϵ -Caprolacton (Grafik nach [63])

Probe	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PD	R_0 [nm]	R_{max} [nm]	Hersteller
PCL11	10,65	6,90	1,54	8,1	52,3	Polymersource
PCL12	12,49	7,93	1,58	8,8	60,1	Polymersource
PCL22	22,46	11,16	2,01	11,7	84,5	Polymersource
PCL28	27,95	18,15	1,54	13,1	137,5	Scientific Polymer Products
PCL37	36,82	24,32	1,51	15,0	184,2	Scientific Polymer Products
PCL40	39,6	22,0	1,8	15,6	166,7	E. Ostas
PCL50	50,20	35,96	1,40	17,5	272,4	Polymersource
PCL52	51,55	34,76	1,48	17,8	263,3	Scientific Polymer Products
PCL60	59,88	40,90	1,46	19,2	309,8	Sigma Aldrich
PCL77	77,36	54,55	1,42	21,8	413,3	Scientific Polymer Products
PCL207	207	115	1,8	35,6	871,2	E. Ostas

Tab. 2.1: Übersicht über die verwendeten PCL-Proben

Das Molekulargewicht aller Proben ist deutlich größer als das *entanglement*-Molekulargewicht $M_e \approx 2,3 - 3 \text{ kg/mol}$ [64] bzw. das kritische Molekulargewicht $M_c \approx 3 - 5 \text{ kg/mol}$ [65]. Der doppelte End-zu-End-Abstand $2R_0$ entspricht dem Durchmesser des Polymerknäuels in der Schmelze. R_0 lässt sich m. H. von $\frac{r_0}{\sqrt{M_{\text{Mon}}}} = 7,83 \cdot 10^{-2} \text{ nm} \sqrt{\text{mol}/\sqrt{g}}$ [66] berechnen:

$$R_0 = \frac{r_0}{\sqrt{M_{\text{Mon}}}} \sqrt{M_w}. \quad (2.15)$$

Dabei ist $M_{\text{Mon}} = 114,14 \text{ g/mol}$ das Molekulargewicht eines PCL-Monomers. Für die Berechnung von τ_D aus Viskositätsmessungen wird das Gewichtsmittel M_w genutzt, da das Viskositätsmittel nicht zur Verfügung steht. Für den Vergleich von τ_D mit $\tau_C = R_0/\mu$ wird aus diesem Grund auch für die Berechnung von R_0 das Gewichtsmittel genutzt.

Die Konturlänge R_{max} entspricht der Länge einer vollständig gestreckten Kette:

$$R_{\text{max}} = \frac{M_n}{M_{\text{Mon}}} \cdot \frac{c}{2} = \frac{M_n}{0,132 \text{ kg/mol} \cdot \text{nm}}. \quad (2.16)$$

Für PCL existiert eine Vielzahl von Proben, weshalb für bestimmte Experimente nur

ausgewählte Proben untersucht wurden. Hauptsächlich wurden die Proben von *Scientific Polymer Products* (PCL28, PCL37, PCL52, PCL77) und PCL60 verwendet, da diese in großen Mengen vorhanden sind. Die Proben des Herstellers *PolymerSource* zeigten einen zusätzlichen Streubeitrag im kristallinen und geschmolzenen Zustand [67]. Obwohl dieser Beitrag korrigiert werden kann [67], wurden diese Proben nur für molekulargewichtsabhängige Messungen verwendet.

2.3.2. Polyethylenoxid

PEO ist ein aus $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ -Monomeren aufgebauter Polyether mit einer Kristallinität von deutlich über 50%. Die Monomereinheit ist in Abb. 2.11 zu sehen. Die Glasübergangstemperatur T_g liegt bei -63°C [68] und die Schmelztemperatur T_m bei etwa 65°C (DSC-Messungen).

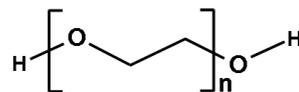


Abb. 2.11: Monomereinheit von Polyethylenoxid

PEO kristallisiert in einer 7_2 -Helix und bildet eine, in Abb. 2.12 dargestellte, monokline Einheitszelle. Die Länge der Einheitszelle in Richtung der Kettenachse beträgt $c = 1,95\text{ nm}$, was sieben Monomereinheiten entspricht [69].

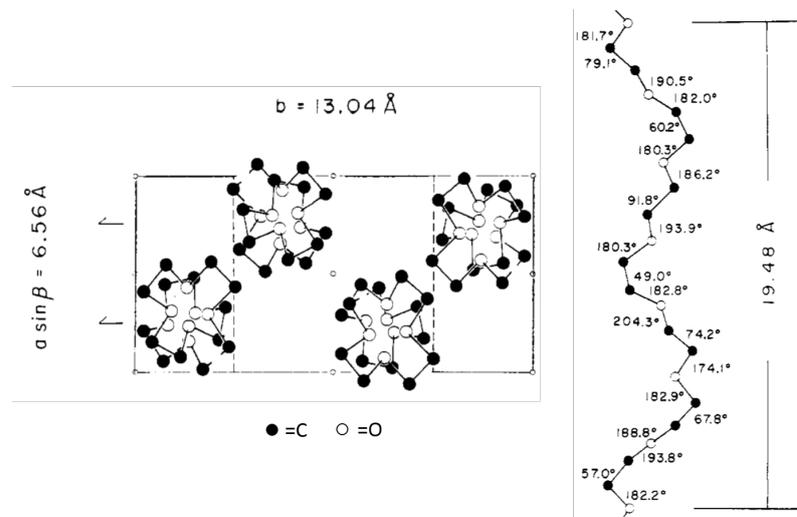


Abb. 2.12: Einheitszelle von Polyethylenoxid (Grafik nach [69])

Eine Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten PEO-Proben liefert Tab. 2.2. Die Molekulargewichte M_w und M_n , sowie die daraus resultierende Polydispersität (PD) wurden mittels GPC oder über Viskositätsmessungen (PEO188, PEO237) [70] ermittelt. Das Molekulargewicht aller Proben ist deutlich größer als $M_e = 2,00\text{ kg/mol}$ bzw. $M_c = 5,87\text{ kg/mol}$ [71]. R_0 lässt sich m. H. von $\frac{r_0}{\sqrt{M_{\text{Mon}}}} = 7,75 \cdot 10^{-2}\text{ nm}\sqrt{\text{mol}/\sqrt{\text{g}}}$ [68] mit Gl. 2.15 berechnen. Dabei ist $M_{\text{Mon}} = 44,06\text{ g/mol}$ das Molekulargewicht eines PEO-Monomers.

Die Konturlänge R_{max} entspricht der Länge einer vollständig gestreckten Kette:

$$R_{\text{max}} = \frac{M_n}{M_{\text{Mon}}} \cdot \frac{c}{7} = \frac{M_n}{0,158\text{ kg/mol} \cdot \text{nm}}. \quad (2.17)$$

Auch für PEO wurden aufgrund der Vielzahl der vorhandenen Proben für bestimmte Experimente nur ausgewählte Proben verwendet.

Probe	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PD	R_0 [nm]	R_{max} [nm]	Hersteller
PEO6	6,25	5,5	1,13	6,1	34,8	Polymersource
PEO37	37,1	23,9	1,55	14,9	151,3	Polymersource
PEO53	52,9	44,5	1,19	17,7	281,4	Polymer Standards Service
PEO91	90,9	72,9	1,25	22,8	461,4	Polymersource
PEO187	187	161,2	1,16	33,5	1020,3	Polymer Standards Service
PEO188	188	-	-	33,6	-	Polymersource
PEO237	237	-	-	37,7	-	Polymersource

Tab. 2.2: Übersicht über die verwendeten PEO-Proben

3. Röntgenkleinwinkelstreuung zur Analyse der Morphologie teilkristalliner Polymere

3.1. Grundlagen der Röntgenkleinwinkelstreuung

Dieses Kapitel liefert einen kurzen Überblick über grundlegende Aspekte der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), eine detaillierte Beschreibung findet man z. B. in [72–74]. Das allgemeine Prinzip eines Streuexperimentes ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Ein einfallender monochromatischer Strahl mit der Wellenlänge λ und dem Fluss J_0 trifft auf eine Probe und wird gestreut. Der Fluss J des gestreuten Strahls wird in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ im Abstand R zur Probe detektiert.

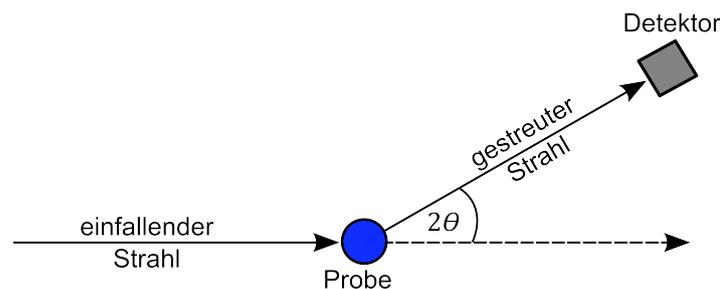


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines Streuexperimentes

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen. Die einfallende ebene Welle wechselwirkt mit den Elektronen der Probe und regt diese zu Oszillationen an. Die von den Elektronen emittierten Kugelwellen interferieren miteinander, was zu einem winkelabhängigen Fluss J führt. Mit dem Fluss J_0 des einfallenden Strahls pro Fläche und dem Fluss J des gestreuten Strahls pro Raumwinkel erhält man den differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ oder die gestreute Intensität¹ $I(\vec{s})$:

$$I(\vec{s}) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J}{J_0}. \quad (3.1)$$

Der Streuvektor \vec{s} ist definiert als die Differenz des Wellenvektors \vec{k} des gestreuten Strahls und dem Wellenvektor \vec{k}_0 des einfallenden Strahls:

$$\vec{s} = \frac{1}{2\pi}(\vec{k} - \vec{k}_0). \quad (3.2)$$

¹Streng genommen bezieht sich das Wort Intensität auf das Verhältnis $\frac{J}{J_0}$ mit der Einheit Fläche pro Raumwinkel, es wird jedoch i. Allg. auch für den Fluss in der Einheit Energie pro Fläche pro Zeit verwendet.

3. Röntgenkleinwinkelstreuung

Bei elastischer Streuung gilt $|\vec{k}| \approx |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ und der Betrag des Streuvektors $|\vec{s}|$ ist

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

Alternativ wird auch $q = 2\pi s$ verwendet, wobei der Vorteil von s in der symmetrischen Fouriertransformation der folgenden Gleichungen liegt.

Der Fluss J des gestreuten Strahls berechnet sich aus dem Betragsquadrat der Amplitude A des gestreuten Strahls:

$$J(\vec{s}) = |A(\vec{s})|^2 = A(\vec{s}) \cdot A(\vec{s})^*. \quad (3.4)$$

$A(\vec{s})$ ist die Summe der Amplituden der an N Streuzentren (Elektronen) an den Orten r_j gestreuten Wellen:

$$A(\vec{s}) = A_0 b_e \sum_{j=1}^N e^{-i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}_j}. \quad (3.5)$$

Dabei ist A_0 die Amplitude des einfallenden Strahls und $b_e = r_e \left(\frac{1+\cos^2(2\theta)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx r_e$ die Streulänge eines Elektrons. Da der Polarisationsfaktor (2. Term) für kleine Winkel ($2\theta \leq 8^\circ$) ungefähr 1 ist, entspricht b_e dem klassischen Elektronenradius $r_e = 2,818 \cdot 10^{-15}$ m. Bei einer Wellenlänge der Röntgenstrahlen von $\lambda = 0,154$ nm streuen in diesen Winkelbereich Strukturen im Bereich von 1 nm bis 100 nm. Für ein ausreichend großes N kann zu einer kontinuierlichen Darstellung von Gl. 3.5 übergegangen werden. Die Summe wird durch ein Integral ersetzt und die Elektronen werden als kontinuierliche Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ beschrieben:

$$A(\vec{s}) = A_0 b_e \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.6)$$

Integriert wird über das gesamte Streuvolumen V (das bestrahlte Probenvolumen). Mathematisch gesehen ist die Amplitude $A(\vec{s})$ proportional zur dreidimensionalen Fouriertransformation der Elektronendichte. Im Experiment wird die zeitlich gemittelte Intensität

$$I(\vec{s}) = \frac{J(\vec{s})}{J_0} = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{s}) = \left\langle \frac{|A(\vec{s})|^2}{|A_0|^2} \right\rangle = \left\langle |b_e \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}} d\vec{r}|^2 \right\rangle \quad (3.7)$$

gemessen, was für thermodynamische Systeme nach der Ergodenhypothese² dem Ensemble-Mittelwert entspricht. Mit

$$g(\vec{r}) = \langle \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' + \vec{r}) \rangle_{\vec{r}'} = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' + \vec{r}) d\vec{r}' \quad (3.8)$$

folgt Gl. 3.9 [73]:

$$I(\vec{s}) = b_e^2 V \int_V g(\vec{r}) e^{-i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.9)$$

²Die Ergodenhypothese der statistischen Mechanik besagt, dass ein zeitlicher Mittelwert gleich dem Ensemble- oder Scharmittelwert ist.

Das bedeutet die gestreute Intensität $I(\vec{s})$ ist proportional zur Fouriertransformation der dreidimensionalen Korrelationsfunktion $g(\vec{r})$ der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$. Die Korrelationsfunktion ist eine wesentliche Größe in der Analyse von Streudaten teilkristalliner Polymere und wird in Abschnitt 3.2.1 für den eindimensionalen Fall behandelt. Anschließend wird $\rho(\vec{r})$ durch die Abweichung $\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \langle\rho\rangle$ von der mittleren Elektronendichte $\langle\rho\rangle$ ersetzt:

$$g(\vec{r}) = \langle \delta\rho(\vec{r}')\delta\rho(\vec{r}'+\vec{r}) \rangle_{\vec{r}'} + \langle\rho\rangle^2. \quad (3.10)$$

Die Konstante $\langle\rho\rangle^2$ liefert einen nicht messbaren Beitrag zur Vorwärtsstreuung ($\vec{s} = 0$) [73] und spielt somit keine weitere Rolle.

Abschließend lässt sich die Absolutintensität $I_{\text{abs}}(\vec{s})$ berechnen:

$$I_{\text{abs}}(\vec{s}) = \frac{1}{b_e^2 V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{s}) = \int_V g(\vec{r}) e^{-i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.11)$$

Sie ist auf die gestreute Intensität eines einzelnen Elektrons und das bestrahlte Volumen normiert. $I_{\text{abs}}(\vec{s})$ beschreibt das Streuvermögen eines Materials pro Volumen in der Einheit e.u./nm³ und ist unabhängig vom genauen experimentellen Aufbau. In Abschnitt 3.4 wird erläutert, wie man die Absolutintensität experimentell bestimmt.

3.2. Methoden zur Analyse der Morphologie

Die Struktur teilkristalliner Polymere ist in guter Näherung beschreibbar als lamellares Zweiphasensystem, bestehend aus kristallinen und amorphen Bereichen unterschiedlicher Elektronendichte und scharfen Grenzflächen. Eine solche Struktur führt zu einem Peak in der Streuintensität bei einem Streuvektor s , welcher der inversen Langperiode $L = 1/s$ entspricht. Zur Bestimmung der Langperiode wird i. Allg. die Lorentz-korrigierte [75] Intensität $Is^2(s)$ benutzt. Wie im Folgenden deutlich werden wird, ist die Darstellung $Is^4(s)$ ebenfalls sinnvoll. Um detailliertere Strukturinformationen, wie die amorphe und kristalline Dicke, aus der Streuintensität zu erhalten, sind weiterentwickelte Methoden notwendig. Diese basieren auf der Analyse der Korrelationsfunktion oder deren zweiter Ableitung, der Grenzflächenverteilungsfunktion. Die ursprünglichen Methoden wurden bereits in den 1970er und 1980er Jahren [76–78] eingeführt. In Abschnitt 3.2.3 wird eine neue Methode vorgestellt, die einen Fit der Grenzflächenverteilungsfunktion im reziproken Raum ermöglicht. Sie liefert zudem Informationen über die Verteilungsbreite der amorphen und kristallinen Phase.

3.2.1. Die Korrelationsfunktion

Die laterale Ausdehnung der Lamellenstapel liegt im Bereich von einigen 100 nm bis zu mehreren μm und ist im Vergleich zur Langperiode sehr groß. Dadurch ändert sich die Elektronendichte nur senkrecht (z -Richtung) zu den Lamellenstapeln. Aus $g(\vec{r})$ (Gl. 3.10) wird somit die eindimensionale Korrelationsfunktion

$$K(z) = \langle \delta\rho(z')\delta\rho(z'+z) \rangle_{z'}, \quad (3.12)$$

3. Röntgenkleinwinkelstreuung

wobei hier der nicht messbare Beitrag $\langle \rho \rangle^2$ ignoriert wurde. $K(z)$ ist ein Maß für die Überlappung der Elektronendichte mit einer um z verschobenen Elektronendichte. Abb. 3.2(a) zeigt die idealisierte Lamellenstruktur eines teilkristallinen Polymers und Abb. 3.2(b) stellt die zugehörige Elektronendichteverteilung entlang der z -Richtung dar. Kristalline Bereiche haben eine höhere Elektronendichte ρ_c , amorphe Bereiche eine kleinere Elektronendichte ρ_a als die mittlere Elektronendichte $\langle \rho \rangle$.

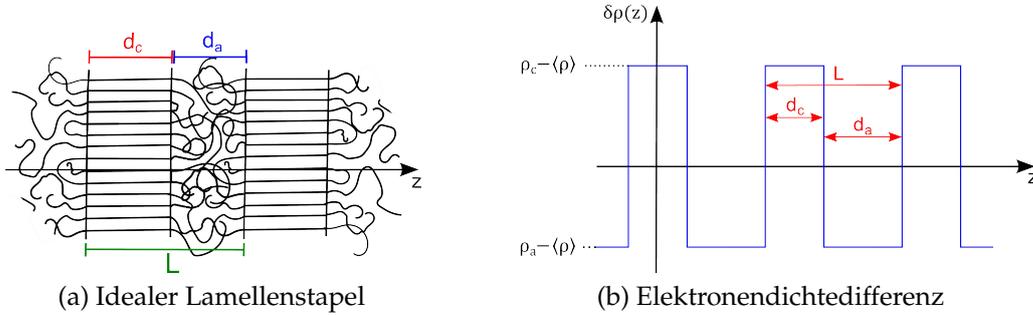


Abb. 3.2: (a) Idealer Lamellenstapel mit amorphen und kristallinen Bereichen. Die z -Achse verläuft senkrecht zu den Lamellenstapeln. (b) Elektronendichtedifferenz eines eindimensionalen Lamellenstapels entlang der z -Achse.

Gleichung Gl. 3.11 geht durch Einsetzen von Gl. 3.12 über in:

$$I_{\text{abs}}(\vec{s}) = \int_{x,y,z} K(z) e^{-i2\pi(s_x x + s_y y + s_z z)} dx dy dz. \quad (3.13)$$

Nach Integration über x und y mit Hilfe der Eigenschaft $\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} d\omega$ wird aus Gl. 3.13:

$$I_{\text{abs}}(\vec{s}) = \delta(s_x) \delta(s_y) \int_{-\infty}^{\infty} K(z) e^{-i2\pi s_z z} dz. \quad (3.14)$$

Da die Lamellenstapel isotrop im Raum verteilt sind, ist die Intensität in $\pm s_z$ -Richtung gleichmäßig über die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius $s_z = s$ verteilt [1]:

$$I_{\text{abs}}(s) = \frac{2}{4\pi s_z^2} \int_{-\infty}^{\infty} K(z) e^{-i2\pi s z} dz. \quad (3.15)$$

Gl. 3.15 führt nach Rücktransformation, wobei die Nomenklatur von Weaver [79] verwendet wird, zu:

$$K(z) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi s^2 I_{\text{abs}}(s) e^{i2\pi s z} ds. \quad (3.16)$$

Da sowohl $K(z)$ als auch $I_{\text{abs}}(s)$ gerade Funktionen sind ($f(x) = f(-x)$) vereinfacht sich die Fouriertransformation zu einer Kosinustransformation:

$$K(z) = 2 \int_0^{\infty} 2\pi s^2 I_{\text{abs}}(s) \cos(2\pi s z) ds. \quad (3.17)$$

Die Korrelationsfunktion kann somit direkt aus den Streudaten berechnet werden [72, 75, 76, 78]. In Abb. 3.3 ist $K(z)$ für einen idealen Lamellenstapel dargestellt. Die Parameter der teilkristallinen Struktur (d_a , d_c , L) finden sich in der Korrelationsfunktion wieder.

3.2.2. Die Grenzflächenverteilungsfunktion

Eine weitere Möglichkeit zur Analyse von SAXS-Daten ist die von Ruland eingeführte Grenzflächenverteilungsfunktion $K''(z)$ [77], im Folgenden auch IDF³ genannt. Für ein ideales lamellares Zweiphasensystem enthält $K''(z)$ nur Beiträge (δ -Peaks) an Stellen, die dem Abstand zweier Grenzflächen entsprechen. Die ersten drei Beiträge entsprechen den Strukturparametern d_a , d_c und L .

Abb. 3.3 zeigt die aus der idealen Elektronendichteverteilung in Abb. 3.2(b) resultierende Korrelationsfunktion $K(z)$ und deren erste und zweite Ableitung $K'(z)$ und $K''(z)$. Abweichungen von der idealen Struktur, z. B. eine Variation von d_a und d_c , führen zu einer Verbreiterung der δ -Peaks. Abb. 3.3 verdeutlicht diesen Fall durch die gestrichelte Linie. Trotz der Verbreiterung können die Strukturparameter weiterhin anhand der Maxima identifiziert werden. Die Korrelationsfunktion hingegen wird durch Abweichungen von der idealen Struktur an den Kanten abgerundet und insgesamt gedämpft, was zu einer Überschätzung der Langperiode führt [80].

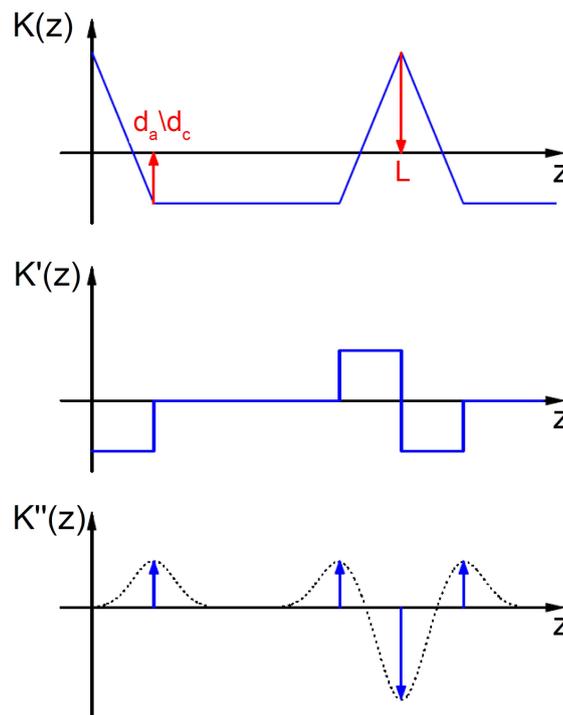


Abb. 3.3: Korrelationsfunktion $K(z)$ für einen idealen Lamellenstapel und die erste und zweite Ableitung $K'(z)$ und $K''(z)$. Abweichungen von der idealen Lamellenstruktur führen zu einer Verbreiterung (gestrichelte Linie) der δ -Peaks (blaue Pfeile). [81]

³Interface distribution function

Die Grenzflächenverteilungsfunktion $K''(z)$ ist, analog zur Korrelationsfunktion $K(z)$, durch die Anwendung der Regel für die Fouriertransformation \mathcal{F} von Ableitungen [79]

$$\mathcal{F}[K''(z)] = (i2\pi s)^2 \mathcal{F}[K(z)], \quad (3.18)$$

direkt aus den Streudaten $I_{\text{abs}}(s)$ berechenbar:

$$K''(z) = -8\pi^3 \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{abs}}(s) s^4 e^{i2\pi s z} ds. \quad (3.19)$$

Für $z = 0$ hat die Korrelationsfunktion immer ein Maximum, weil dort die Überlappung von zwei um $z = 0$ verschobenen Elektronendichten maximal ist. Daraus resultiert für $K''(z = 0)$ eine δ -Funktion, was zu einer Konstanten im reziproken Raum für $s \rightarrow \infty$ [1] führt:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} I_{\text{abs}}(s) s^4 = P. \quad (3.20)$$

Der Porod-Parameter P hängt von der spezifischen inneren Oberfläche $O_{\text{ac}} = 2/L$ und der Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen ab:

$$P = \frac{O_{\text{ac}}(\Delta\rho)^2}{8\pi^3}. \quad (3.21)$$

Für ein Zweiphasensystem mit scharfen Grenzflächen ist ein Abfall von $I_{\text{abs}}(s) \propto s^{-4}$ für große Streuvektoren s charakteristisch [1, 82]. Ein Abzug des Beitrages in Gl. 3.19 an der Stelle $z = 0$ ($s \rightarrow \infty$) führt zu:

$$K''(z) = 8\pi^3 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\lim_{s \rightarrow \infty} I_{\text{abs}}(s) s^4 - I_{\text{abs}}(s) s^4 \right] e^{i2\pi s z} ds. \quad (3.22)$$

Die inverse Fouriertransformation liefert, unter Berücksichtigung, dass $K''(z)$ eine gerade Funktion ist:

$$2 \int_0^{\infty} \frac{K''(z)}{8\pi^3} \cos(2\pi s z) dz = \lim_{s \rightarrow \infty} I_{\text{abs}}(s) s^4 - I_{\text{abs}}(s) s^4. \quad (3.23)$$

Analog lässt sich Gleichung 3.22 als Kosinustransformation darstellen, da $I_{\text{abs}}(s)$ ebenfalls eine gerade Funktion ist und somit dem Realteil \Re der Fouriertransformation entspricht:

$$K''(z) = 16\pi^3 \int_0^{\infty} \left[\lim_{s \rightarrow \infty} I_{\text{abs}}(s) s^4 - I_{\text{abs}}(s) s^4 \right] \cos(2\pi s z) ds. \quad (3.24)$$

Für ein ideales Zweiphasensystem ist nach Gl. 3.24 $K''(0) = 0$, was einem Grenzflächenabstand der Länge Null entspricht, z. B. wenn zwei Grenzflächen eine Kante einschließen. Bei einem lateral stark ausgedehnten Lamellenstapel kann dieser Einfluss vernachlässigt werden, sodass $K''(0) \approx 0$ gilt [83].

3.2.3. Modell der Grenzflächenverteilungsfunktion für einen eindimensionalen Lamellenstapel

Wie in Kapitel 3.2.2 erläutert, sind bei einem realen teilkristallinen Polymer die Peaks in $K''(z)$ durch Abweichungen von der idealen Struktur verbreitert. Infolgedessen ist $K''(z)$ als Summe von Verteilungsfunktionen beschreibbar, wobei $h_c(z)$ die Verteilung der kristallinen Dicken und $h_a(z)$ die Verteilung der amorphen Dicken bezeichnet. Die Dickenverteilung der Langperiode ist $h_{ac}(z)$. Höhere Ordnungen sind analog definiert:

$$K''(z) = \frac{O_{ac}(\Delta\rho)^2}{2} (h_a(z) + h_c(z) - 2h_{ac}(z) + h_{aca}(z) + h_{acc}(z) - \dots). \quad (3.25)$$

Sind die Verteilungsfunktionen sehr breit, können sie sich gegenseitig überlagern, was das Ablesen der Strukturparameter allein anhand der Peakpositionen erschwert. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel eine Funktion $\tilde{K}_{\text{Sim}}''(s)$, basierend auf dem eindimensionalen parakristallinen Modell [72, 84–86], hergeleitet, die einen Fit der Grenzflächenverteilungsfunktion im reziproken Raum mit einem einfachen analytischen Ausdruck ermöglicht [67, 87, 88].

Ausgangspunkt ist Gl. 3.25, wobei $h_a(z)$ und $h_c(z)$ als normierte Gaussfunktionen angenommen werden, d. h. die Dicken $d_{a/c}$ sind mit den Standardabweichungen $\sigma_{a/c}$ gaussverteilt:

$$h_{a/c}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{a/c}} e^{-\frac{(z-d_{a/c})^2}{2\sigma_{a/c}^2}}. \quad (3.26)$$

Jede Gaussfunktion hat zwei freie Parameter, das Modell hat also insgesamt vier freie Parameter. Höhere Verteilungen $h_{aca\dots}(z)$ werden als Faltungen (*) von $h_a(z)$ und $h_c(z)$ betrachtet:

$$h_a(z) * h_c(z) = \int_{-\infty}^{\infty} h_a(z') h_c(z' + z) dz' = h_{ac}(z). \quad (3.27)$$

Die Reihenfolge der Indizes spielt dabei keine Rolle (z. B. $h_{aac}(z) = h_a(z)^{*2} * h_c(z)^{*1} = h_a(z) * h_a(z) * h_c(z)$):

$$h_{\mu a \nu c}(z) = h_a(z)^{* \mu} * h_c(z)^{* \nu}. \quad (3.28)$$

Diesen Ansatz setzt man in Gleichung 3.25 ein:

$$K_{\text{Sim}^*}''(z) = \frac{O_{ac}(\Delta\rho)^2}{2} \left\{ [h_a(z) + h_c(z)] * \sum_{\mu=0}^{\infty} [h_a(z) * h_c(z)]^{*\mu} - 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} [h_a(z) * h_c(z)]^{*\mu} \right\}. \quad (3.29)$$

Die Fouriertransformation einer Gaussfunktion

$$\mathcal{F}[h(z)] = \tilde{h}(s) = \int_{-\infty}^{\infty} h(z) e^{-i2\pi sz} dz = e^{-2\pi^2 s^2 \sigma^2} e^{i2\pi s d} \quad (3.30)$$

ist wieder eine Gaussfunktion [79] und aus den Faltungen in Gl. 3.29 werden Produkte. Die Summen aus Gl. 3.29 können dann als geometrische Reihen umgeschrieben werden, wobei gilt:

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} a_0 x^{\mu} = \frac{a_0}{1-x} \rightarrow [\tilde{h}_a(s) + \tilde{h}_c(s)] \sum_{\mu=0}^{\infty} [\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)]^{\mu} = \frac{[\tilde{h}_a(s) + \tilde{h}_c(s)]}{1 - [\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)]}, \quad (3.31)$$

$$\sum_{\mu=1}^{\infty} a_0 x^{\mu} = \frac{a_0 x}{1-x} \rightarrow -2 \sum_{\mu=1}^{\infty} [\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)]^{\mu} = \frac{[-2\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)]}{1 - [\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)]}. \quad (3.32)$$

Für die Fouriertransformation von Gl. 3.29 folgt damit:

$$\mathcal{F} [K''_{\text{Sim}^*}(z)] = \frac{O_{\text{ac}}(\Delta\rho)^2}{2} \left[\frac{\tilde{h}_a(s) + \tilde{h}_c(s) - 2\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)}{1 - \tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)} \right]. \quad (3.33)$$

Die Kosinustransformation von $K''(z)$ in Gl. 3.23 wird approximiert durch den Realteil \Re der Fouriertransformation von Gl. 3.33:

$$\left[\lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4 \right] = \frac{O_{\text{ac}}(\Delta\rho)^2}{8\pi^3} \Re \left[\frac{\tilde{h}_a(s) + \tilde{h}_c(s) - 2\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)}{1 - \tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)} \right]. \quad (3.34)$$

Eine Erweiterung mit dem komplex konjugierten Nenner $(1 - \tilde{h}_a^*(s)\tilde{h}_c^*(s))$ führt zu:

$$\left[\lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4 \right] = \frac{P}{1 - 2\Re[\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)] + |\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)|^2} \cdot \left\{ \Re[\tilde{h}_a(s) + \tilde{h}_c(s)] - 2\Re[\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)] - |\tilde{h}_a(s)|^2\Re[\tilde{h}_c(s)] - |\tilde{h}_c(s)|^2\Re[\tilde{h}_a(s)] + 2|\tilde{h}_a(s)\tilde{h}_c(s)|^2 \right\}. \quad (3.35)$$

Mit der Beziehung

$$\Re(\mathcal{F}[h(z)]) = \Re(\tilde{h}(s)) = e^{-2\pi^2 s^2 \sigma^2} \cos(2\pi s d) \quad (3.36)$$

ergibt sich ein analytischer Ausdruck für $\tilde{K}''_{\text{Sim}^*}(s)$, der an die experimentellen Streudaten der Form $16\pi^3 \left[\lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4 \right]$ im reziproken Raum angepasst werden kann:

$$\begin{aligned} \tilde{K}''_{\text{Sim}^*}(s) &= \frac{16\pi^3 P}{1 - 2e^{-2\pi^2 s^2 (\sigma_a^2 + \sigma_c^2)} \cos(2\pi s(d_a + d_c)) + e^{-4\pi^2 s^2 (\sigma_a^2 + \sigma_c^2)}} \\ &\cdot \left\{ e^{-2\pi^2 s^2 \sigma_a^2} \cos(2\pi s d_a) + e^{-2\pi^2 s^2 \sigma_c^2} \cos(2\pi s d_c) \right. \\ &\quad - 2e^{-2\pi^2 s^2 (\sigma_a^2 + \sigma_c^2)} \cos(2\pi s(d_a + d_c)) \\ &\quad - e^{-4\pi^2 s^2 \sigma_a^2} e^{-2\pi^2 s^2 \sigma_c^2} \cos(2\pi s d_c) \\ &\quad - e^{-4\pi^2 s^2 \sigma_c^2} e^{-2\pi^2 s^2 \sigma_a^2} \cos(2\pi s d_a) \\ &\quad \left. + 2e^{-4\pi^2 s^2 (\sigma_a^2 + \sigma_c^2)} \right\} = 16\pi^3 \left[\lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4 \right]. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Bei realen Streudaten ist die Multiplikation mit einer Fensterfunktion $\omega(s)$ (siehe Gl. 3.49) aufgrund von Rauschen nötig. Um die Simulation mit den realen Daten vergleichen zu können, wird sie ebenfalls mit $\omega(s)$ multipliziert. Das entspricht einer Faltung von $K''_{\text{Sim}^*}(z)$ und $K''(z)$ mit $\omega(z)$ im Realraum, was zu einer gewissen

Verbreiterung beider Funktionen führt. Zusätzlich wird $\tilde{K}_{\text{Sim}^*}''(s)$ mit einer Auflösungsfunktion $r(s)$ gefaltet, um die begrenzte Auflösung des Messgerätes zu beachten:

$$r(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_r} e^{-\frac{s^2}{2\sigma_r^2}}. \quad (3.38)$$

In dieser Arbeit wurde $\sigma_r = 0,00325 \text{ nm}^{-1}$ verwendet, was dem minimalen Punktabstand der Streudaten entspricht (siehe Kapitel 3.4).

Der finale Ausdruck für die Fitfunktion $\tilde{K}_{\text{Sim}}''(s)$, in den folgenden Kapiteln auch $16\pi^3 [P - I_{\text{abs}}s^4]$ ω -Fit oder Modellfunktion genannt, ist dann:

$$\tilde{K}_{\text{Sim}}''(s) = r(s) * (\tilde{K}_{\text{Sim}^*}''(s)\omega(s)). \quad (3.39)$$

Anschließend wird $K_{\text{Sim}}''(z)$, analog zu den gemessenen Streudaten, mittels einer diskreten Kosinustransformation berechnet. In Abb. 3.4 sind eine simulierte Grenzflächenverteilungsfunktion $K_{\text{Sim}}''(z)$ (schwarze Linie) und die ersten Beiträge $h_a(z)$ (blau), $h_c(z)$ (rot) und $-2h_{ac}(z)$ (schwarz) als gestrichelte Linien dargestellt. Die Maxima entsprechen den wahrscheinlichsten Werten der Strukturparameter d_a , d_c und L . Die Standardabweichung $\sigma_{a/c}$ ist ein Maß für die Breite der Verteilung. Die ursprünglichen Maxima von $h_c(z)$ und $-2h_{ac}(z)$ werden in der Summe durch die gegenseitige Überlagerung verschoben. Kapitel 4.1 zeigt u. a. die schrittweise Auswertung realer Daten von der gestreuten Intensität bis hin zur Grenzflächenverteilungsfunktion der Streudaten und der Modellfunktion.

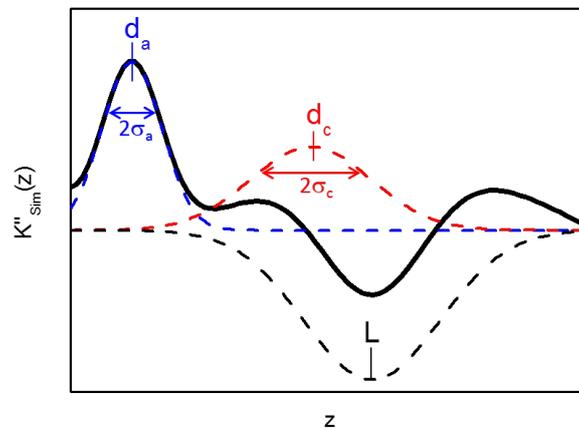


Abb. 3.4: Simulierte Grenzflächenverteilungsfunktion (schwarze Linie). Die Gaussfunktionen h_a (blau), h_c (rot) und deren negative doppelte Faltung $-2h_{ac}$ (schwarz) sind als gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Maxima entsprechen den Strukturparametern d_a , d_c und deren jeweiliger Standardabweichung $\sigma_{a/c}$.

Der hier vorgestellte Ansatz ermöglicht einen einfachen, analytischen Ausdruck für die Grenzflächenverteilungsfunktion im reziproken Raum. Aber durch die Annahme von Gaussfunktionen als Dickenverteilungen sind Werte möglich, die für negative z nicht null sind, was unphysikalisch ist, da der minimale Abstand zweier Grenzflächen null ist. Weiterhin gibt es keine analytische Lösung für die Kosinustransformation einer Gaussfunktion, die in den negativen z -Bereich hineinragt.

Auch die Multiplikation mit einer Heaviside-Funktion wie in [89], um negative Werte abzuschneiden, hat keine analytische Lösung. Die hier verwendete Näherung, den Realteil \Re der Fouriertransformation \mathcal{F} anstelle der Kosinustransformation zu verwenden, führt zu einem zusätzlichen Beitrag in $K''_{\text{Sim}}(z)$ für kleine z . In Abb. 3.5 ist die Situation am Beispiel einer Gaussfunktion $h_a(z)$ grafisch dargestellt. Der blau gestreifte Teil der Gausskurve ragt in den negativen Bereich ($z \leq 0$) und der rot gestreifte Bereich illustriert den Zusatzbeitrag.

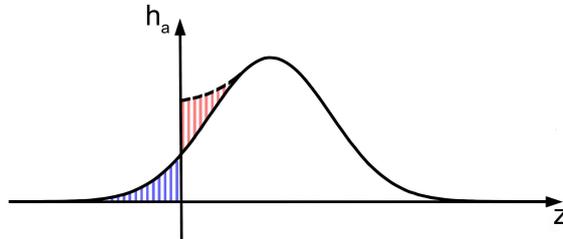


Abb. 3.5: Gausskurve h_a (schwarze Linie), die von Null verschiedene Werte für $z \leq 0$ besitzt (blauer Bereich). Durch die Berechnung des Realteils der Fouriertransformation anstelle einer Kosinustransformation kommt es zu einem zusätzlichen Beitrag (roter Bereich) für $h_a(z \geq 0)$.

Dieser zusätzliche Beitrag sollte möglichst klein sein, weshalb das Kriterium verwendet wird, dass die Fläche der mit der Fensterfunktion gefalteten Gaussfunktion

$$h_a^\omega(z) = \mathcal{F}[\tilde{h}_a(s)\omega(s)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{(\sigma_a^2 + 2\sigma^2)}} e^{-\frac{(z-d_a)^2}{2\sigma_a^2 + 4\sigma^2}} \quad (3.40)$$

für negative z kleiner als 5% der Gesamtfläche von $h_a^\omega(z)$ ist, d. h. für

$$I_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{(\sigma_a^2 + 2\sigma^2)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(z-d_a)^2}{2\sigma_a^2 + 4\sigma^2}} dz \quad (3.41)$$

und

$$I = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{(\sigma_a^2 + 2\sigma^2)}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{(z-d_a)^2}{2\sigma_a^2 + 4\sigma^2}} dz \quad (3.42)$$

soll $I \geq 0,95 I_0$ gelten. Die Ungleichung ist erfüllt, wenn die Bedingung

$$2,71(\sigma_a^2 + 2\sigma^2) \leq d_a^2 \quad (3.43)$$

gilt [67]. Der Beitrag der Auflösungsfunktion kann bei dieser Abschätzung vernachlässigt werden, da $\sigma_r \ll \sigma, \sigma_a$.

3.3. Die Kratky-Kamera

Für die SAXS-Messungen wurde eine Kratky-Kamera [90] der *Anton Paar KG* verwendet, erweitert um eine fokussierende Röntgenoptik der Firma *AXO Dresden* [81]. Abb. 3.6 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur.

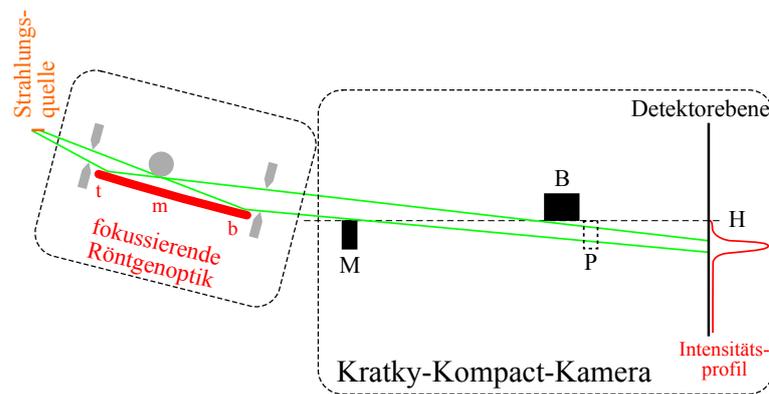


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau der Kratky-Kamera mit fokussierender Optik und Block-Kollimationssystem, welches aus den Blöcken M und B besteht. Die Probe P befindet sich hinter dem Block B. [70]

Links befindet sich eine Kupfer-Röntgenröhre als Strahlungsquelle mit einem Brennfleck der Größe $0,4 \cdot 12 \text{ mm}^2$. Der erzeugte linienförmige Primärstrahl wird in der fokussierenden Röntgenoptik m. H. der Bragg-Bedingung monochromatisiert und auf die Detektorebene fokussiert. Als Wellenlänge wird $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ (Kupfer- K_{α} -Linie) ausgewählt. Die dafür verwendete Multilayer-Optik, sowie Aufbau und Funktionsweise der gesamten Apparatur ist ausführlich in [81] beschrieben.

Innerhalb der Kratky-Kamera befindet sich das Kollimationssystem, bestehend aus den Blöcken B und M. Dadurch wird Streustrahlung oberhalb der Ebene H verhindert. Hinter dem Block B befindet sich die Probe in einem beheizbaren Probenhalter. Als Detektor wird ein Szintillationszähler verwendet, der über einen Schrittmotor verfahren wird. Er ist an einen Diskriminator angeschlossen, der das Signal des Detektors digitalisiert und mittels einer Zählerkarte an das Messprogramm (siehe Kapitel 3.4) weiterleitet. Details zur technischen Realisierung sind in [81] zu finden. Der Streuvektor s in der Einheit nm^{-1} ergibt sich aus der Höhe h (entspricht einem Streuwinkel von 2θ) des Detektors über dem Primärstrahlmaximum und dem Abstand $R = 200 \text{ mm}$ zwischen Probe und Detektor:

$$s = \frac{2}{\lambda} \sin(\theta) \approx \frac{2}{\lambda} \frac{h}{2R} = \frac{h}{\lambda R}. \quad (3.44)$$

Abb. 3.7 zeigt den Strahlengang der Kratky-Kamera von oben betrachtet. Der linienförmige Primärstrahl führt zu einem trapezförmigen Intensitätsprofil am Detektor und somit zu einer Verschmierung der Daten. Der Vorteil liegt, im Vergleich zu einem punktförmigen Primärstrahl, in der höheren Intensität.

Die Ursache des Verschmiereffektes wird anhand von Abb. 3.8 erklärt. Bei einem punktförmigen Primärstrahl ergibt sich ein ringförmiges Streubild. Der Detektor D misst bei einer bestimmten Höhe h ein scharfes Intensitätsmaximum. Trifft der linienförmige Primärstrahl auf eine isotrope Probe, erfolgt die Streuung des Primärstrahls an jedem Punkt der Probe, die beleuchtet wird. Jeder Punkt streut dabei ringförmig. Der Detektor misst je nach Position über dem Primärstrahlmaximum (Höhe h) eine andere Intensität. Sie nimmt bis zu einer bestimmten Höhe zu und fällt dann steil ab. Bei isotropen Streuern kann die verschmierte Intensität auf einen punktförmigen Primärstrahl zurückgerechnet und damit entschmiert werden.

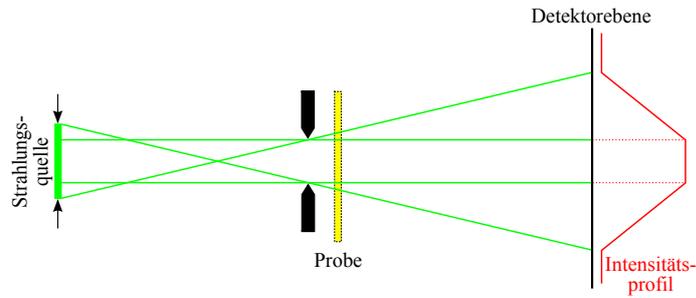


Abb. 3.7: Strahlengang der Kratky-Kamera von oben betrachtet. Der linienförmige Primärstrahl führt zu einem trapezförmigen Primärstrahlprofil in der Detektorebene. [70]

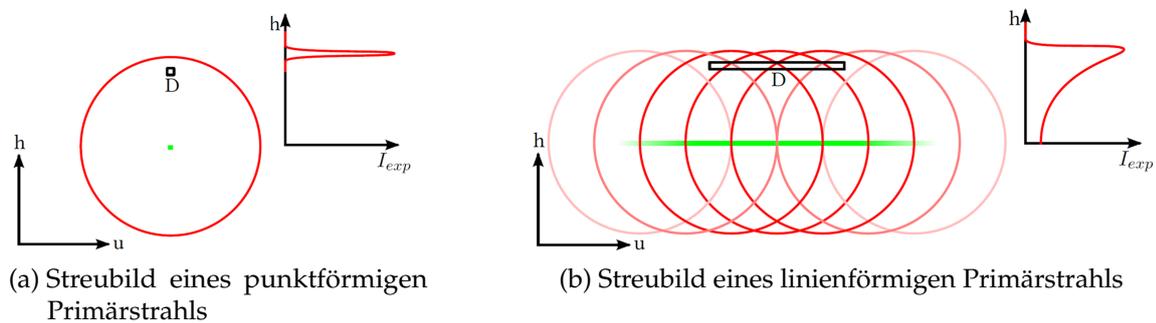


Abb. 3.8: Zweidimensionales Streubild eines isotropen Streuers bei einem (a) punktförmigen Primärstrahl (grün) und (b) linienförmigen Primärstrahl (grün). Der Detektor D (schwarz) wird entlang der h -Achse verschoben und misst die entsprechende eindimensionale Intensität (rot). [70]

Zusätzlich zur Streuung an der Probe findet nach dem Lambert-Beerschen Gesetz [73] auch eine Absorption der Röntgenstrahlen statt. Der transmittierte und gestreute Strahl werden dabei um den gleichen Faktor abgeschwächt. Die für den Primärstrahl gemessene transmittierte Intensität kann demnach für die Korrektur des Streusignals $I_{\text{exp}}(s)$ verwendet werden. Der Absorptionsfaktor A ist der Quotient aus der Primärstrahlintensität mit und ohne Probe:

$$A = \frac{J_0(\text{Probe})}{J_0(\text{Untergrund})}. \quad (3.45)$$

Damit kann die Absorptionskorrigierte Intensität $I_{\text{exp,k}}$ berechnet werden:

$$I_{\text{exp,k}}(s) = A^{-1} I_{\text{exp}}(s). \quad (3.46)$$

Anschließend kann die Untergrundstreuung $I_{\text{exp,U}}$, z. B. verursacht durch den Probenhalter, mit Hilfe einer Leermessung abgezogen werden:

$$I_0(s) = I_{\text{exp,k}}(s) - I_{\text{exp,U}}(s). \quad (3.47)$$

Auch hier muss die Absorption berücksichtigt werden. Die so korrigierten Messdaten werden entschmiert und aus der entschmierten Intensität $I_0(s)$ wird die Absolutintensität $I_{\text{abs}}(s)$ durch Normierung auf das Probenvolumen und die Streulänge eines Elektrons nach Gl. 3.11 berechnet.

3.4. Auswertung und Analyse der Messdaten

Die Messung und Auswertung der Streudaten erfolgt in der Praxis in mehreren Schritten, welche in Abb. 3.9 schematisch dargestellt sind. Aus den Messdaten $I_{\text{exp}}(s)$ wird die Absolutintensität $I_{\text{abs}}(s)$ ermittelt. Es folgt ein Porod-Fit für die Berechnung von $16\pi^3[P - I_{\text{abs}}s^4]\omega$. In dieser Form erfolgt der $16\pi^3[P - I_{\text{abs}}s^4]\omega$ -Fit nach Gl. 3.39 im s -Raum, der als Resultat die Strukturparameter $d_{a/c}$ und die Verteilungsbreiten $\sigma_{a/c}$ liefert. Zum Schluss werden die Grenzflächenverteilungsfunktionen der Fitfunktion und der Daten m. H. einer diskreten Kosinustransformation berechnet. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden erläutert:

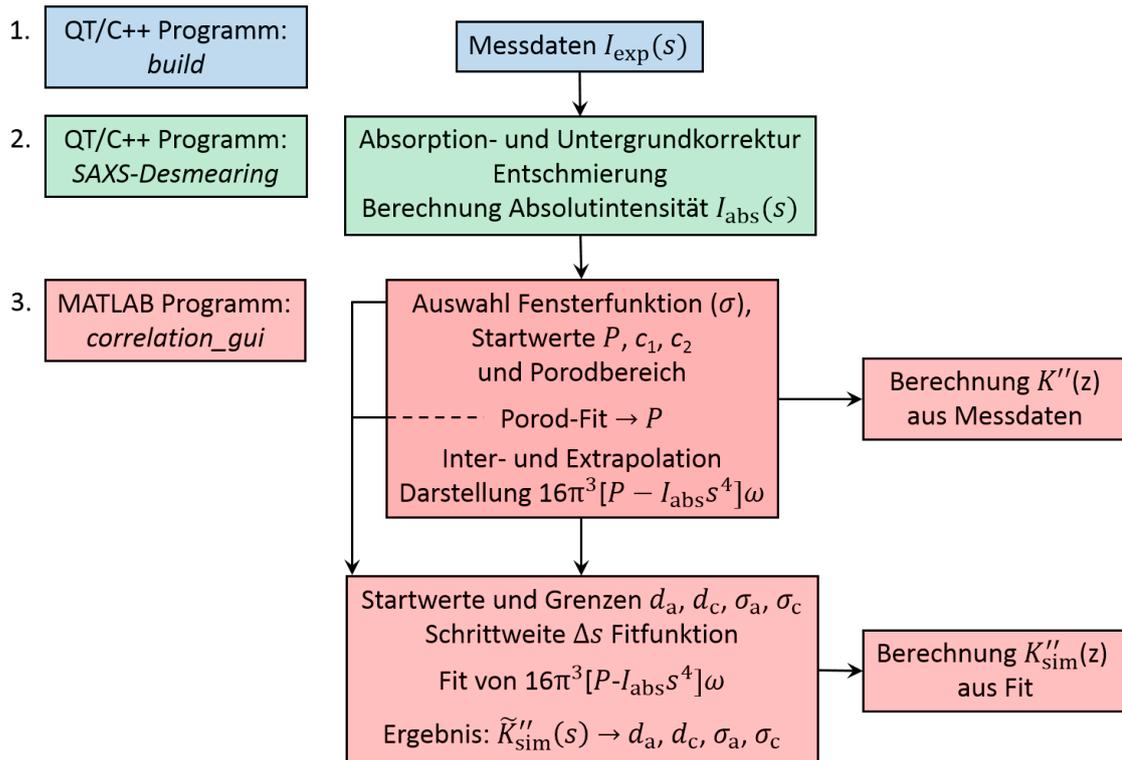


Abb. 3.9: Schematischer Ablauf der Datenanalyse

1. Das experimentelle Streusignal $I_{\text{exp}}(h)$ bzw. $I_{\text{exp}}(s)$, also die Zahl der detektierten Photonen (*counts*), sowie die Absorption A und die Untergrundstreuung $I_{\text{exp,U}}(s)$, wird mit dem in Qt/C++ geschriebenen Programm *build* [81] gemessen. Vor jeder Messung wird die Position des Primärstrahlmaximums bestimmt, die den Nullpunkt der Detektorhöhe ($h = 0$) definiert. Die Zeit für eine Messung beträgt je nach Messprogramm 75 – 120 min und es werden jeweils 62 – 89 Messpunkte bis zu einem maximalen Streuvektor $s_{\text{max}} \approx 0,9 \text{ nm}^{-1}$ aufgenommen. Der minimale, auswertbare Streuvektor ist von der genauen Justage der Messapparatur abhängig und liegt bei etwa $s_{\text{min}} \approx 0,01 \text{ nm}^{-1}$.
2. Zur Berechnung der Absolutintensität $I_{\text{abs}}(s)$ wird das Qt/C++ Programm *SAXS-Desmearing* [70] verwendet. Zunächst wird die bereits gemessene Absorption der Polymerprobe berücksichtigt und die (ebenfalls absorptionskorrigierte) Untergrundstreuung abgezogen. Anschließend erfolgt die Ent-

schmierung numerisch nach einem Algorithmus von G. Strobl [91]. Aus den entschmierten Daten wird die Absolutintensität $I_{\text{abs}}(s)$ nach Gl. 3.11 berechnet.

3. Alle weiteren Schritte der Datenanalyse erfolgen mit Hilfe eines (von S. Piechner) erstellten *MATLAB*-Programms. Details zum Programm können in Anhang A.3 eingesehen werden.

Die im Experiment gemessene Intensität besitzt i. Allg. zusätzlich zum Porod-Verhalten aus Gleichung 3.20 zwei weitere Beiträge:

$$I_{\text{abs}}(s) = Ps^{-4} + c_1 s^2 + c_2. \quad (3.48)$$

Einerseits einen konstanten Beitrag c_2 durch thermische Dichtefluktuationen der amorphen Bereiche, andererseits einen mit s^2 ansteigenden amorphen Halo c_1 . Für alle Messungen in dieser Arbeit wurde c_1 Null gesetzt, da kein Anstieg der Intensität für große Streuvektoren zu beobachten war. Ein Porod-Fit an die Messdaten für große s -Werte erfolgt nach Gl. 3.48. Der Gültigkeitsbereich (Porodbereich) wird manuell ausgewählt und der Fit unter der zusätzlichen Bedingung $K''(0) = 0$ durchgeführt. Da das Rauschen im Integranden von Gl. 3.24 mit s^4 eingeht, ist eine Dämpfung der Messwerte für große s notwendig. Dafür werden die Daten mit einer Fensterfunktion $\omega(s)$ multipliziert:

$$\omega(s) = e^{-4\pi^2\sigma^2 s^2}. \quad (3.49)$$

Typische Werte für σ sind 1 – 2 nm. Außerdem verhindert man so Stufen an den Intervallgrenzen, da für reale Daten nur ein endliches Intervall $[0, s_{\text{max}}]$ zur Verfügung steht. Durch die Fensterfunktion sind die Messwerte ab einem bestimmten s Null. Ein weiteres Auffüllen der Messwerte mit Nullen (d. h. es ergibt sich ein größeres s_{max}) führt nach der Kosinustransformation zu einem geringeren Δz gemäß $\Delta z = \frac{1}{2s_{\text{max}}}$. Die Auflösung wird nur scheinbar erhöht, man erhält dadurch keine neuen Informationen.

Die Multiplikation der Daten mit der Fensterfunktion im s -Raum entspricht im Ortsraum einer Faltung der Grenzflächenverteilungsfunktion $K''(z)$ mit einer Gaussfunktion der Form $\frac{1}{\sqrt{4\pi}\sigma} e^{-\frac{z^2}{4\sigma^2}}$, was zu einer Verbreiterung von $K''(z)$ führt. Aus der Bedingung $K''(z=0) = 0$ folgt nach Gl. 3.24 und 3.49:

$$\begin{aligned} K''(0) &= 16\pi^3 \int_0^{s_{\text{max}}} [P - (I_{\text{abs}}(s) - c_2 - c_1 s^2) s^4] e^{-4\pi^2\sigma^2 s^2} ds \\ &= 16\pi^3 \int_0^{s_{\text{max}}} f(s) ds = 0. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Durch die Multiplikation der Daten mit der Fensterfunktion gilt die Bedingung $K''(0) = 0$ in Gleichung 3.50 streng genommen nicht mehr. Für die Berechnung des Porod-Parameters wird die Bedingung aber benötigt. Die Folge ist, dass Peaks, die bei kleinen $d_{a/c}$ auftreten, unsymmetrisch und zu schmal werden. Auf den weiteren Verlauf von $K''(z)$ hat dieser Fehler aber keinen Einfluss.

Der Punkt $s = 0$ kann nicht gemessen werden (da dies der Richtung des Primärstrahls entspricht) und wird deshalb extrapoliert:

$$f(s) |_{s=0} = [P - (I_{\text{abs}}(s) - c_2)s^4 + c_1s^6] e^{-4\pi^2\sigma^2s^2} |_{s=0} = P. \quad (3.51)$$

Damit wird mittels Gleichung Gl. 3.48 und 3.50 der Porod-Parameter P bestimmt. Im Programm wird $K''(0)$ für vier vorgegebene P und den gewählten Startwerten für σ , c_1 und c_2 berechnet. Anschließend wird mit einem linearen Fit der $K''(0, P)$ -Werte das P berechnet, für das $K''(0) = 0$ gilt. Die Streudaten werden anschließend in der Form $16\pi^3 [P - I_{\text{abs}}s^4] \omega$ dargestellt.

- Anschließend erfolgt nach Gl. 3.39 ein nichtlinearer Fit an die Streudaten in der Form $16\pi^3 [P - I_{\text{abs}}s^4] \omega$ mit der *MATLAB*-Funktion *lsqcurvefit* [92] und den Startwerten d_a , d_c , σ_a und σ_c , wobei die untere Grenze für die Verteilungsbreiten $\sigma_{a/c}^{\text{min}} = 0,5\text{nm}$ ist. Die Breite der Fensterfunktion σ und der Porod-Parameter P werden aus Punkt 3 übernommen.

Die Messpunkte $s = s_j$ sind nicht äquidistant. Mit steigendem Streuvektor schwankt die Intensität nur noch wenig und der Abstand der Datenpunkte kann größer gewählt werden, ohne Informationen zu verlieren. Für die anschließende diskrete Kosinustransformation sind aber äquidistante Abstände notwendig. Aus diesem Grund werden die Daten linear interpoliert, wobei der kleinste Abstand zweier Messpunkte den äquidistanten Abstand $\Delta s = 0,00325\text{nm}^{-1}$ bildet. Im Anschluss werden die Daten bis zur nächsten Zweierpotenz (i. Allg. $2^9 = 512$ Punkte) mit Nullen aufgefüllt, woraus ein $\Delta z = 0,3\text{nm}$ resultiert. Für die Fitfunktion wird Standardmäßig $\Delta s = 0,000016\text{nm}^{-1}$ gesetzt, was $2^{16} = 65536$ Punkten entspricht.

- Der letzte Schritt ist die Berechnung von $K''(z)$ und $K''_{\text{Sim}}(z)$. Ein Auffüllen mit Nullen auf 2^N Datenpunkte ermöglicht eine schnelle Berechnung von $K''(z)$ und $K''_{\text{Sim}}(z)$ mit der *MATLAB*-Funktion *fft* [93]. Diese Funktion berechnet:

$$F(z_k) = \sum_{j=0}^{N-1} f(s_j) \exp\left(\frac{2\pi i}{N} s_j z_k\right). \quad (3.52)$$

Es gilt $s_j = j\Delta s$. Da die Randpunkte in dieser Funktion nicht gesondert behandelt werden, müssen diese manuell halbiert werden. Außerdem ist nur der Realteil der Fouriertransformation von Interesse. Für die Elemente $s_{j=0}$ und $s_{\text{max}=N-1}$ ist $\cos\left(\frac{2\pi}{N} s_j z_k\right) = 1$. Der Vorfaktor Δs in Gl. 3.53 entsteht durch die fehlende Normierung auf das Periodizitätsintervall $\left[\frac{1}{N\Delta s}\right]$.

Es folgt:

$$\begin{aligned} K''(z_k) &= 16\pi^3 \Re(\mathcal{F}[f(s_j)]) \\ &= \frac{16\pi^3 \Delta s}{2} \left[f(s_0) + f(s_{\text{max}}) + 2 \sum_{s_j=\Delta s}^{s_{\text{max}}-\Delta s} f(s_j) \cos\left(\frac{2\pi}{N} s_j z_k\right) \right]. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Die Grenzflächenverteilungsfunktion der Daten und der Fitfunktion wird demnach über den Realteil der diskreten Fouriertransformation [79] berechnet, was für beide Funktionen einer diskreten Kosinustransformation entspricht⁴.

⁴Bei der Herleitung der Fitfunktion wurde in Gl. 3.34 ebenfalls der Realteil der Fouriertransformation verwendet, was in diesem Fall aber nur eine Näherung der Kosinustransformation ist.

4. Einfluss der molekularen Dynamik im Kristall auf die Morphologie

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Morphologien von PEO und PCL als Modellsysteme für *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymere m. H. der in Kapitel 3 vorgestellten Röntgenkleinwinkelstreuung analysiert.

Es stellt sich die Frage, ob es charakteristische Unterschiede in der Struktur aufgrund der unterschiedlichen Kristalldynamik gibt. Die Klassifizierung von PEO als *crystal-mobile* und PCL als *crystal-fixed* Polymer in der Literatur [17, 43] wurde mittels NMR nochmals bestätigt. Aus den NMR-Ergebnissen von R. Bärenwald lässt sich zusätzlich die Zeitskala der intrakristallinen Dynamik abschätzen [94–96]. Im zweiten Teil werden deshalb zu Beginn die für das Verständnis der gezeigten NMR-Ergebnisse (siehe [87]) benötigten Grundlagen kurz zusammengefasst. Abschließend wird ein Modell des Kristallwachstums vorgestellt, das die beobachteten Strukturunterschiede erklärt. Basis dafür ist ein Vergleich der Zeitskalen von Kristallwachstum und Kristalldynamik. Die α_c -Relaxation führt zu einer vergleichsweise einheitlichen amorphen Dicke. In Abwesenheit dieses Relaxationsprozesses ist die kristalline Dicke der gut definierte Strukturparameter.

4.1. Charakteristische Morphologie von *crystal-fixed* und *crystal-mobile* Polymeren

Für die Strukturuntersuchungen wurde exemplarisch für beide Modellsysteme ein mittleres Molekulargewicht (PEO91 und PCL60) gewählt. Alle SAXS-Messungen in diesem Kapitel wurden, sofern nicht anders angegeben, nach isothermer Kristallisation der Proben, bei der jeweiligen Kristallisationstemperatur durchgeführt. Der Vergleich zwischen PEO91 und PCL60 zeigt für die untersuchten Temperaturen deutliche Unterschiede in der charakteristischen Morphologie beider Proben.

In Kapitel 5 wird außerdem die Molekulargewichtsabhängigkeit der teilkristallinen Struktur analysiert. Es wird u. a. gezeigt, dass die Strukturunterschiede zwischen dem *crystal-mobile* Polymer PEO und dem *crystal-fixed* Polymer PCL ebenfalls unabhängig vom Molekulargewicht und somit von den Kristallisationsbedingungen (T_c und M_w) im untersuchten Bereich sind.

Abb. 4.1 zeigt die gemessene Absolutintensität $I_{\text{abs}}(s)$ für (a) PEO91 und (b) PCL60 in doppelt logarithmischer Darstellung. Die Daten oszillieren um das Porod-Verhalten (blaue Kurve) und enden, wie in Kapitel 3.4 erläutert, oberhalb eines konstanten Untergrundes (schwarz gestrichelte Linie). Das erste Maximum $s_{\text{max,PEO}} \approx 0,032 \text{ nm}^{-1}$ befindet sich für PEO bei einem kleineren Streuvektor als für PCL mit $s_{\text{max,PCL}} \approx 0,059 \text{ nm}^{-1}$, was einer größeren Langperiode von PEO entspricht.

4. Einfluss der molekularen Dynamik im Kristall auf die Morphologie

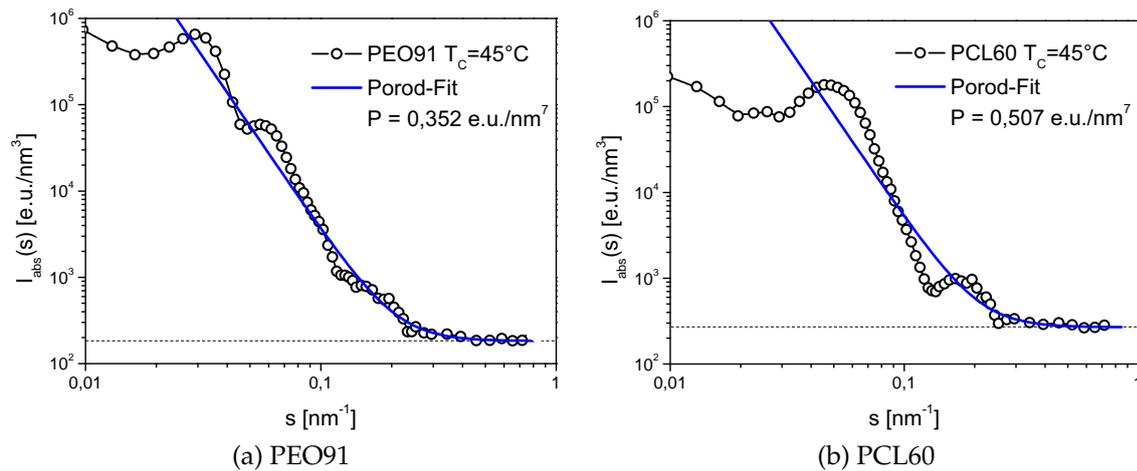


Abb. 4.1: Nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 45^\circ\text{C}$ gemessene Absolutintensität $I_{\text{abs}}(s)$ und Porod-Fit (blaue Kurve) für (a) PEO91 und (b) PCL60

Für eine detaillierte Untersuchung der Morphologie werden die entsprechenden Streudaten in der Form $16\pi^3 [P - I_{\text{abs}}s^4] \omega$ in Abb. 4.2 dargestellt. Die Breite der Fensterfunktion ω ist für beide Proben $\sigma = 1 \text{ nm}$ und der Porod-Parameter P resultiert aus den Fits in Abb. 4.1. Der nichtlineare Fit (rote Linie) nach Gl. 3.39 und die daraus resultierenden Fitparameter d_a , d_c und deren Verteilungsbreiten σ_a und σ_c sind ebenfalls gezeigt. Bis auf kleinere Abweichungen im Kurvenverlauf zwischen Daten und Modell ist diese einfache Methode geeignet, um die Streudaten gut zu beschreiben und Informationen über die Morphologie der Polymerproben zu erhalten.

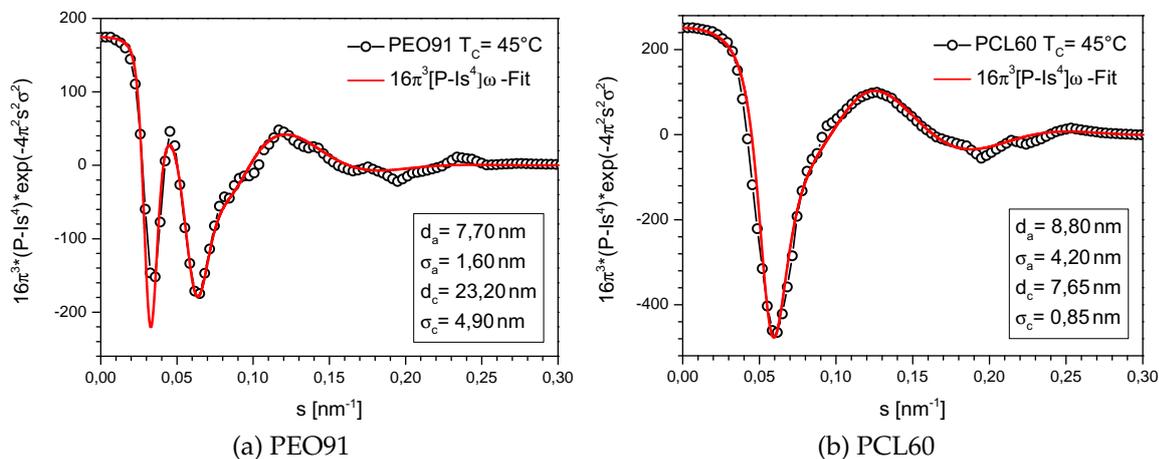


Abb. 4.2: Funktion $16\pi^3 [P - I_{\text{abs}}s^4] \omega$ und entsprechender Fit (rote Kurve) nach Gl. 3.39 für (a) PEO91 und (b) PCL60. Die Berechnung erfolgte aus den Streudaten in Abb. 4.1.

Abb. 4.3 zeigt die aus Abb. 4.2 mittels einer diskreten Kosinustransformation gewonnenen Grenzflächenverteilungsfunktionen $K''(z)$ der Daten und $K''_{\text{Sim}}(z)$ der Fitfunktion (schwarze Linie). Die beiden positiven Peaks zeigen die Dickenverteilung der amorphen h_a (blau) und kristallinen Bereiche h_c (rot). Der negative Peak $-2h_{ac}$ (schwarz gestrichelt) entspricht der Langperiode.

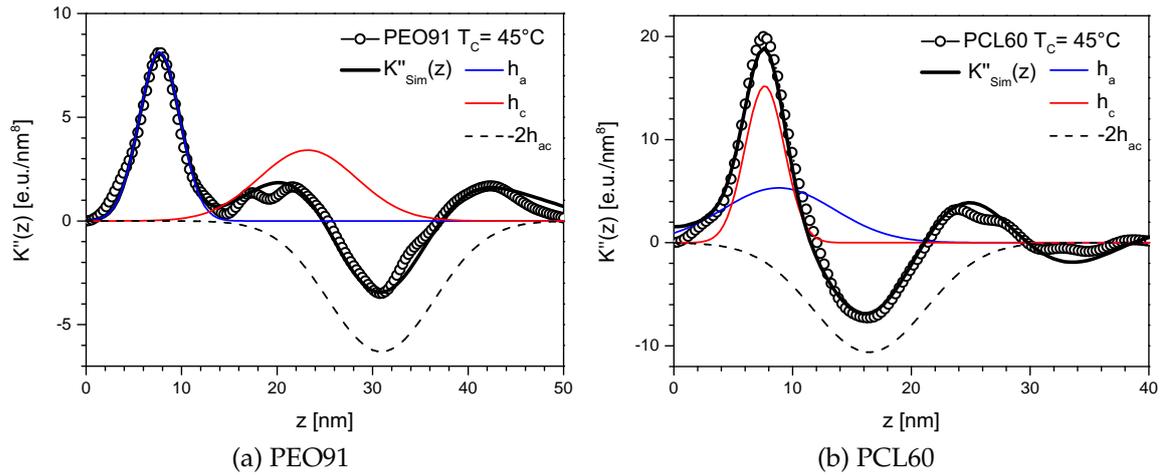


Abb. 4.3: Gemessene und simulierte Grenzflächenverteilungsfunktion für (a) PEO91 und (b) PCL60. Für die Simulation sind die ersten drei Beiträge h_a (blau), h_c (rot) und $-2h_{ac}$ (schwarz gestrichelt) der nach Gl. 3.25 unendlichen Summe eingezeichnet.

Oszillierende Beiträge in $K''(z)$, wie für PEO bei etwa 20 nm, werden durch noch vorhandenes Rauschen verursacht und spiegeln keine Strukturmerkmale wider. Für eine eindeutige Zuordnung der Peaks wird als zusätzliche Information z. B. die Kristallinität benötigt. Aus den DSC-Messungen in Kapitel 5.3 ist die Kristallinität sowohl für PEO als auch für PCL bekannt. Da sie für PEO91 bei $W_c \approx 80\%$ liegt sind die Peaks gut getrennt und das erste Maximum der Grenzflächenverteilungsfunktion entspricht der amorphen Dicke. Für PCL überlagern sich kristalliner und amorpher Peak stark, da die Kristallinität ungefähr 50% beträgt. Eine Trennung der Peaks und somit Bestimmung der Strukturparameter ist aus diesem Grund nur m. H. der Fitfunktion möglich.

Die Zuordnung der Peaks erfolgte in einer früheren Arbeit mittels eines Heizexperimentes [67] und soll hier kurz wiederholt werden. Die Probe wurde nach der isothermen Kristallisation bei $T_c = 51^\circ\text{C}$ bis auf 33°C abgekühlt. Anschließend wurde die Probe schrittweise aufgeheizt, erst in 3°C Schritten und dann in der Nähe der Schmelztemperatur (ab 57°C) in 1°C Schritten. Die aus der Analyse der Messdaten resultierenden Strukturparameter während des Heizens sind in Abb. 4.4 zusammengefasst. Der Anstieg der Langperiode von $\Delta L \approx 5,4\text{ nm}$ resultiert hauptsächlich aus der Vergrößerung der amorphen Dicke d_a , die kristalline Dicke d_c steigt insgesamt nur um $\Delta d_c \approx 0,5\text{ nm}$. Für *crystal-fixed* Polymere wie PCL steigt beim Heizen die amorphe Dicke stärker an als die kristalline Dicke, was als partielles Schmelzen interpretiert wird [1, 97, 98]. Die molekulargewichtsabhängigen Messungen in Kapitel 5 bestätigen diese Zuordnung. Mit Zunahme von M_w erhöht sich die amorphe Dicke, die kristalline Dicke bleibt hingegen konstant.

Die Strukturparameter für PEO91 und PCL60 nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 45^\circ\text{C}$ sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Während für PCL die amorphe und kristalline Dicke ähnlich groß sind, ist für PEO die kristalline Dicke wesentlich größer als die amorphe Dicke. Bemerkenswert ist die unterschiedliche Dickenverteilung der amorphen und kristallinen Phase.

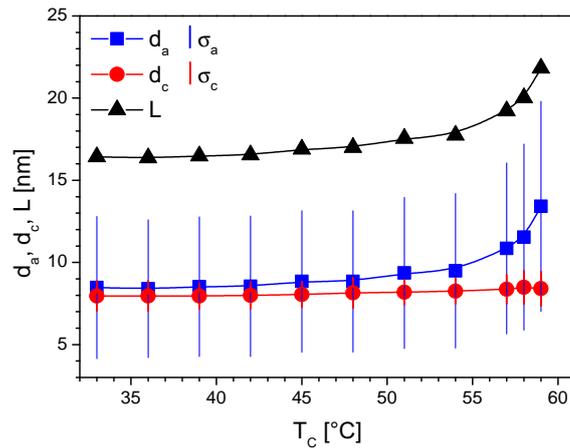


Abb. 4.4: Strukturparameter d_a und d_c mit zugehörigen Verteilungsbreiten $\sigma_{a/c}$ und L für PCL60 während des Heizens

	d_a [nm]	σ_a [nm]	d_c [nm]	σ_c [nm]	L [nm]
PEO91	7,70	1,60	23,20	4,90	30,90
PEO60	8,80	4,20	7,65	0,85	16,45

Tab. 4.1: Aus der SAXS-Datenanalyse ermittelte Strukturparameter: amorphe Dicke d_a und Standardabweichung σ_a der Dickenverteilung $h_a(z)$, kristalline Dicke d_c und Standardabweichung σ_c der Dickenverteilung $h_c(z)$ und Langperiode L

PCL zeigt eine schmale Verteilung von d_c und eine breitere Verteilung von d_a . Das entspricht der klassischen Vorstellung, dass während der Kristallisation eine kristalline Dicke bevorzugt ausgewählt wird. Die amorphe Dicke von PEO hat im Vergleich zu PCL eine ähnliche Größe, ist aber viel schmäler verteilt. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der kristallinen Phase ist ein Vergleich der Absolutwerte der Verteilungen nur bedingt sinnvoll.

Um zu zeigen, dass diese Morphologien typisch für beide Polymere sind, wurden die Messungen analog für verschiedene Kristallisationstemperaturen wiederholt. Die Strukturparameter sind in Abb. 4.5 dargestellt, wobei der Temperaturbereich analog zu Kapitel 5.2 gewählt wurde.

In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen [37, 38] steigt die kristalline Dicke in PEO91 mit zunehmender Kristallisationstemperatur stark an, während sie in PCL60 nur schwach von T_c abhängig ist. Die amorphe Dicke zeigt für beide Proben kaum eine Temperaturabhängigkeit. Diese Beobachtungen, sowie die prinzipielle Form von $K''(z)$ sind im Einklang mit früheren, weniger detaillierten Ergebnissen für ähnliche Polymere [37, 86].

Durch einen Vergleich der relativen Dickenverteilungen $\sigma_a^{\text{rel}} = \sigma_a/d_a$ und $\sigma_c^{\text{rel}} = \sigma_c/d_c$, in Abb. 4.5 als offene Symbole dargestellt, zeigen sich ebenfalls systematische Unterschiede. Für PEO sind $\sigma_a^{\text{rel}} \approx 0,2$ und $\sigma_c^{\text{rel}} \approx 0,2$ und für PCL $\sigma_a^{\text{rel}} \approx 0,5$ und $\sigma_c^{\text{rel}} \approx 0,1$. Die amorphe Phase ist demnach für PEO signifikant besser definiert. Für die kristalline Dicke ist der Trend invertiert. Wie lassen sich diese Ergebnisse interpretieren? In Kapitel 4.3 wird ein Modell vorgestellt, mit dem sich die unterschiedlichen Verteilungen sowie Lamellendicken erklären lassen.

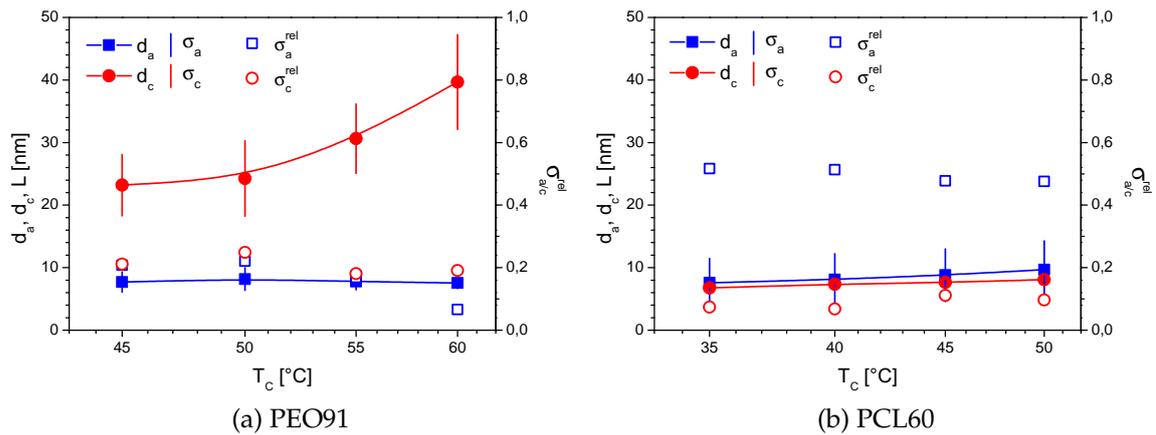


Abb. 4.5: Amorphe und kristalline Dicke $d_{a/c}$ sowie die relativen Breiten $\sigma_{a/c}^{\text{rel}}$ nach isothermer Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen für (a) PEO91 und (b) PCL60

Dabei resultiert die Struktur für PEO aus einer Kombination von Kristallisation und einer Reorganisation direkt an der Wachstumsfront. Das laterale Wachstum und ein Dickenwachstum der Kristallite finden somit auf vergleichbaren Zeitskalen statt. Für PCL finden aufgrund der fehlenden Kristallmobilität keine Reorganisationsprozesse während der Kristallisation statt.

4.2. Molekulare Dynamik in der kristallinen Phase

Die Zeitskala der Reorganisation durch die α_c -Relaxation lässt sich m. H. von Festkörper-NMR-Messungen abschätzen, die in Zusammenarbeit mit der Fachgruppe NMR entstanden sind. Aus diesem Grund liefert das folgende Kapitel zunächst einen kurzen Exkurs in die NMR-Grundlagen, soweit diese für das Verständnis benötigt werden. Eine detaillierte Einführung in die NMR bieten z. B. [99, 100]. Anschließend wird die Kristallmobilität untersucht, also die Dynamik in der kristallinen Phase, um daraus Informationen über die Sprungzeit τ_c der kristallinen α_c -Relaxation zu erhalten.

4.2.1. Der freie Induktionszerfall teilkristalliner Polymere

In einem ^1H -NMR-Experiment wird das Protonensignal in der Zeitdomäne, der sogenannte freie Induktionszerfall (FID¹), detektiert. Die dominante Wechselwirkung der Protonen in einem Festkörper ist die dipolare Kopplung. Da diese unabhängig von der Stärke des Magnetfeldes ist, konnten die hier gezeigten Experimente mit der technisch einfachen Niederfeld-NMR [101] durchgeführt werden.

In den kristallinen Bereichen sind die Ketten regelmäßig und dicht gepackt auf einem Gitter angeordnet. Die Mobilität der Ketten ist deutlich eingeschränkt und anisotrop, woraus eine starke dipolare Kopplung und somit ein steiler Abfall des FIDs resultiert. Abb. 4.6(a) zeigt das typische Spektrum eines dipolar gekoppelten

¹Free induction decay

Protonenpaars im statischen Limit, auch *Pake*-Spektrum genannt [43], als schwarze Linie. Die Breite ist charakterisiert durch den Abstand der Peaks voneinander, welcher der 1,5-fachen dipolaren Kopplungskonstante $D_{HH}/2\pi$ entspricht (D_{HH} hat die Einheit rad/s). Durch die große Anzahl miteinander wechselwirkender Protonen ist diese charakteristische Form in einer realen Probe verwaschen.

Das Zeitsignal wird durch eine Abragam-Funktion (Produkt aus Gauss- und Sinc-Funktion) beschrieben [102]:

$$f_c(t) = e^{-0,5(at)^2} \frac{\sin(bt)}{bt}. \quad (4.1)$$

Die Fouriertransformation dieser Funktion ist als schwarz gestrichelte Linie in Abb. 4.6(a) dargestellt. Das zweite Moment des Spektrums lässt sich aus den Fitparametern a und b berechnen: $M_2 = a^2 + \frac{b^2}{3}$ [103]. M_2 ist ein Maß für die Breite der Spektrallinie und somit für die Stärke der dipolaren Kopplung.

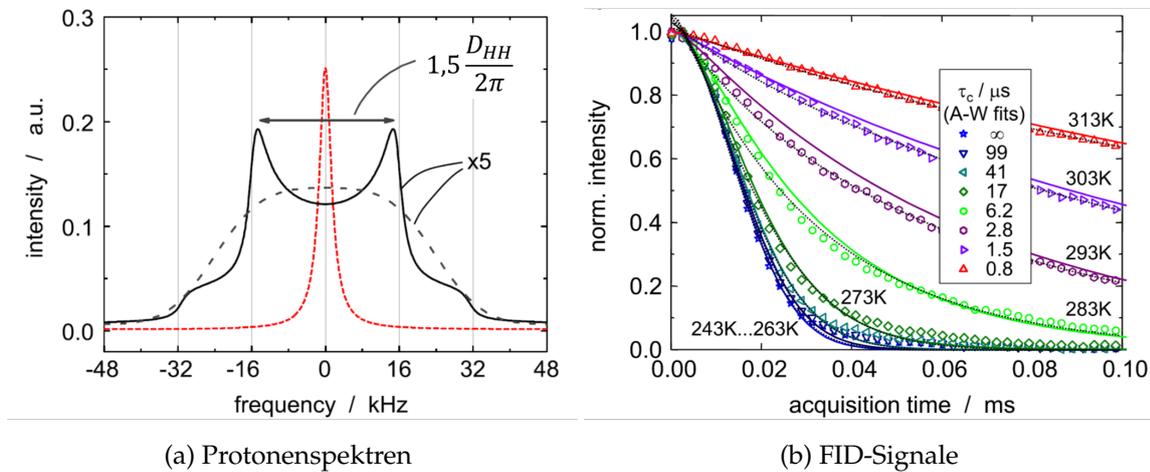


Abb. 4.6: (a) Typisches Protonenspektrum für einen mobilen (rot gestrichelte Linie) und starren Festkörper. Letzteres wird durch das *Pake*-Spektrum (schwarze Linie) für ein Protonenpaar und die Fouriertransformation der Abragam-Funktion (schwarz gestrichelte Linie) repräsentiert. [104]

(b) FID-Signale von Polyethylacrylat für verschiedene Temperaturen, bei denen sich die Dipolkopplung mit steigender Temperatur immer stärker ausmittelt. Die gestrichelten schwarzen Linien sind Fits nach Gl. 4.2 und die farbigen Linien sind Fits nach Gl. 4.3 mit den resultierenden Korrelationszeiten τ_c . [104]

Weit oberhalb von T_g zeigen die amorphen Bereiche schnelle und nahezu isotrope Molekülbewegungen. Wechselwirkungen zwischen den Kernen werden daher stärker als in der kristallinen Phase ausgemittelt und der FID fällt nur langsam ab. Im Frequenzspektrum entspricht das der in Abb. 4.6(a) rot gestrichelten Lorentz-Kurve. Der Signalanteil der amorphen Phase lässt sich durch eine modifizierte Exponentialfunktion beschreiben, auch Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion genannt:

$$f_a(t) = e^{-\left(\frac{t}{T_2}\right)^\beta}. \quad (4.2)$$

T_2 ist eine apparente transversale Relaxationszeit. Der Exponent β variiert zwischen Werten $\ll 1$ und dem statischen Limit $\beta = 2$.

Abb. 4.6(b) zeigt typische, temperaturabhängige FID-Signale vom statischen Limit (d. h. unterhalb von T_g) bis zum mobilen Limit. Im statischen Limit fällt der FID steil ab. Wenn die Bewegungsrate der Kettendynamik die dipolare Kopplungsstärke ($\approx 20\text{kHz}$) übersteigt, mitteln sich die starken, orientierungsabhängigen Kopplungen zwischen den Protonen teilweise aus, was zu einem schwächeren Abfall des FIDs führt. Einzelne KWW-Funktionen (gestrichelte Linien) mit verschiedenen Exponenten zwischen 1 und 2 können die Daten über den gesamten Temperaturbereich gut beschreiben. Für eine semiquantitative Analyse des FIDs kann man die Theorie von Anderson und Weiss [94–96] nutzen:

$$\begin{aligned} I_{\text{FID}}(t) &= \left\langle \cos\left(\int_{\tau}^{\tau+t} \omega_{\text{D}}(\vartheta(t')) dt'\right) \right\rangle \\ &= \exp\left[-(1-S^2)M_2\tau_c^2\left(e^{-t/\tau_c} + \frac{t}{\tau_c} - 1\right)\right] \exp[-S^2M_2t^2/2]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die Mittelung $\langle \dots \rangle$ erfolgt über alle Spinpaare und der Ordnungsparameter S beschreibt den Grad der Mittelung. Die Dipolfrequenz $\omega_{\text{D}}(\vartheta)$ ist proportional zu $D_{\text{HH}}P_2(\cos(\vartheta))$ und zeigt bei Molekülbewegungen eine zeitliche Veränderung. Betrachtet man diese Bewegung als Rotation der Polymerkette entlang ihrer Achse, kann die Autokorrelation von $P_2(\cos(\vartheta(t)))$ als exponentielle Funktion beschrieben werden:

$$C(t) = \left[(1-S^2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + S^2 \right]. \quad (4.4)$$

Im langsamen (statischen) Limit reduziert sich Gl. 4.3 zu

$$\lim_{\tau_c \rightarrow \infty} I_{\text{FID}}(t) \approx \exp(-M_2t^2/2) \quad (4.5)$$

und im schnellen (mobilen) Limit zu

$$\lim_{\tau_c \rightarrow 0} I_{\text{FID}}(t) \approx \exp(-S^2M_2t^2/2). \quad (4.6)$$

Diese Grenzfälle werden im nächsten Abschnitt zur Parameterbestimmung von M_2 und S benutzt. Zwischen diesen Grenzfällen ist der Abfall partiell exponentiell. Aus der Form des FID-Signals können somit durch Anpassen dieser Fitfunktion Informationen über die Korrelationszeit τ_c der Moleküldynamik in der Probe erlangt werden.

4.2.2. Untersuchung der Kristallmobilität

Für die Einteilung von PEO und PCL in *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymere wurden analog zu den SAXS-Messungen PEO91 und PCL60 verwendet. Die gezeigten NMR-Messungen wurden von R. Bärenwald durchgeführt. Hier sollen nur die Ergebnisse präsentiert werden, experimentelle Details sind in [59, 60, 62, 87, 105–107] zu finden.

Nur der kristalline Anteil des FIDs ist für die Untersuchung der kristallinen Dynamik von Interesse. Da die Kopplungsstärke in den amorphen Bereichen viel geringer als im Kristall ist, lassen sich kristalline und amorphe Signalbeiträge durch ihre unterschiedliche Dynamik voneinander trennen.

Abb. 4.7 zeigt die kristallinen Anteile des FIDs von (a) PEO91 und (b) PCL60 nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 45^\circ\text{C}$ (318K) für die Temperaturen $T = 246\text{K}$, 267K , 288K , 310K , 325K und 331K . Sie wurden aus den kompletten FIDs, für die im Inset ein Beispiel bei 310K gezeigt ist, extrahiert. Der steile Abfall wird durch die kristallinen Bereiche, der flache Verlauf durch die amorphen Bereiche in der Probe verursacht. Mit einer Fitfunktion lässt sich das Gesamtsignal in einen kristallinen, intermediären und amorphen Anteil auftrennen [108].

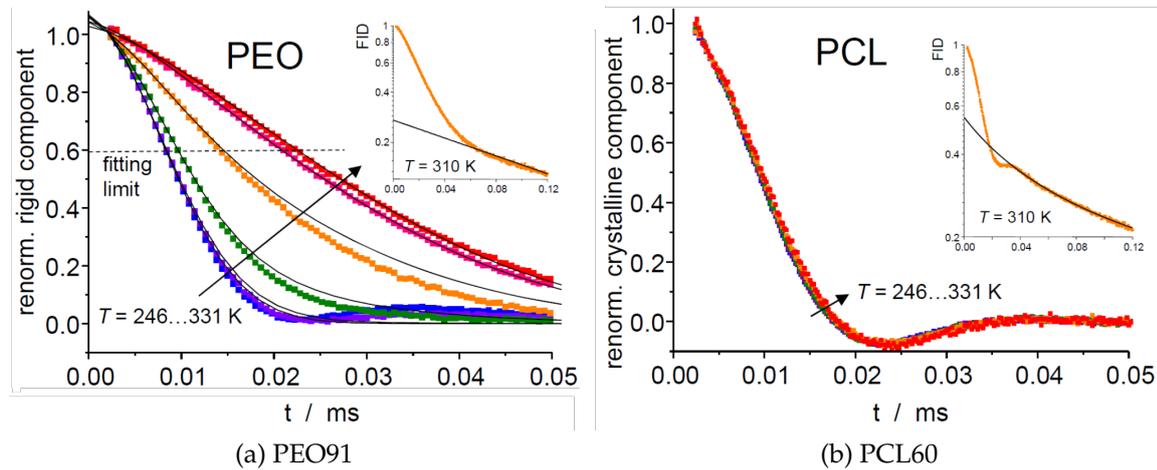


Abb. 4.7: Kristalliner Anteil des FID von (a) PEO und (b) PCL für verschiedene Temperaturen ($T = 246\text{K}$, 267K , 288K , 310K , 325K und 331K). Die schwarzen Linien in (a) entsprechen dem aus Gl. 4.3 resultierenden Fit. Der Komplette FID ist jeweils für $T = 310\text{K}$ als Inset zu sehen. [87]

Bei den hier betrachteten Molekülbewegungen handelt es sich um Sprünge entlang der Helix im Kristall aufgrund der α_c -Relaxation. Der Effekt der temperaturabhängigen α_c -Relaxation bzw. intrakristallinen Dynamik ist für PEO deutlich als flacher werdender Abfall der kristallinen Komponente bei steigenden Temperaturen zu erkennen. Für PCL kann kein signifikanter Effekt beobachtet werden. Somit können auf der Zeitskala dieses Experimentes im sub-ms Bereich Molekülbewegungen innerhalb der Kristallite für PCL ausgeschlossen werden. Durch weitere ^{13}C -NMR Messungen konnten auch langsamere Bewegungen bis in den Sekundenbereich ausgeschlossen werden [61].

Für die Berechnung der Korrelationszeit τ_c der Helixsprünge wurden die kristallinen Anteile der FIDs nach Gl. 4.3 simultan für die verschiedenen Temperaturen gefittet, wobei eine Log-Normalverteilung für τ_c und eine Arrheniusabhängigkeit für die mittlere Korrelationszeit

$$\langle \tau_c \rangle = \tau_0 \exp(E_a / RT) \quad (4.7)$$

angenommen wurden [59, 106]. $R = 8,3144598\text{J/molK}$ ist die universelle Gaskonstante. Das Ergebnis ist für PEO in Abb. 4.7(a) als schwarze Linie zu erkennen, wobei $M_2 = 1400\text{ms}^{-2}$ und $S = 0,089$ benutzt wurden. Man erhält die Parameter $E_a \approx (74 \pm 11)\text{kJ/mol}$ (Aktivierungsenergie) und $\log \tau_0[\text{s}] \approx -19 \pm 1$ und kann daraus die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ für jede Temperatur berechnen. Für $T = 45^\circ\text{C}$ (318K) beträgt die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle \approx 0,14\mu\text{s}$. Sie entspricht für die 7_2 -Helix der PEO-Kristallite einer longitudinalen Translation um 3,5 Monomereinheiten,

d. h. $\Delta z_c = 0,974 \text{ nm}$. Im nächsten Abschnitt wird die Zeitskala dieser longitudinalen Diffusionsbewegung mit der Zeitskala der Kristallisation verglichen.

4.3. Modell für die Strukturbildung

In diesem Kapitel sollen mögliche Ursachen für die unterschiedlichen charakteristischen Morphologien der Modellsysteme PEO und PCL diskutiert werden. Die Tatsache, dass PCL eine schmale Verteilung von d_c , also eine wohldefinierte kristalline Dicke, und eine breitere Verteilung von d_a aufweist, stimmt mit dem klassischen Konzept der Auswahl einer bestimmten Dicke während der Kristallisation überein (siehe Kapitel 2.2).

Aber warum ist die amorphe Phase in PEO schmaler verteilt als in PCL? Aus Abschnitt 4.2.2 ist die völlig verschiedene Kristalldynamik der beiden Proben bekannt. Somit liegt es nahe die α_c -Relaxation, welche eine Reorganisation und Verdickung der kristallinen Lamellen ermöglicht, mit der unterschiedlichen Struktur in Verbindung zu bringen. Seit langem bekannt ist z. B. für Polyethylen, ebenfalls ein *crystal-mobile* Polymer, das sogenannte *lamellar thickening* [109, 110]. Dabei führen langsame Reorganisationsprozesse durch die α_c -Relaxation während oder nach der Kristallisation zu einem Anstieg von d_c [111, 112].

In dieser Arbeit ist die amorphe Dicke für PEO und PCL ähnlich, wohingegen die kristalline Dicke in PEO mehr als doppelt so groß ist als in PCL. Es ist schwer vorstellbar, dass dieser große Unterschied durch eine nachträgliche Reorganisation entsteht. Ein solches Wachstum würde eine komplette Reorganisation der teilkristallinen Struktur erfordern, inklusive der in den amorphen Bereichen befindlichen Verschlaufungen. Weiterhin konnte solch eine langsame Reorganisation für PEO in unseren Messungen nicht beobachtet werden. Die kristalline Dicke bleibt während der Kristallisation konstant (siehe Abb. A.1 in Anhang A.1).

Daraus ergibt sich die Frage, ob die Struktur aus einer Kombination von Kristallwachstum in lateraler Richtung und einer Reorganisation bzw. Verdickung direkt an der Wachstumsfront resultiert. Ähnliche Ideen wurden bereits vorgeschlagen [16, 48] und werden später mit den Ergebnissen in dieser Arbeit verglichen. Ob dieses Konzept realistisch ist, soll ein Vergleich der Zeitskalen der Kristalldynamik und des Kristallwachstums zeigen.

Die durch die α_c -Relaxation verursachten Helixsprünge führen zu einer longitudinalen Diffusion der Kette im Kristall. Den Sprungprozess und die daraus resultierende Bewegung der Kette kann man sich dabei vereinfachend als *random walk* vorstellen. In diesem Modell bewegt sich die Kette in n Sprüngen der Länge Δz_c um die mittlere quadratische Strecke

$$d_c^2 = n\Delta z_c^2. \quad (4.8)$$

Die dafür benötigte Reorganisationszeit τ_R ist die n -fache Korrelationszeit τ_c für einen Helixsprung:

$$\tau_R = n\tau_c. \quad (4.9)$$

Durch einfaches umstellen und einsetzen gelangt man zu

$$\tau_R \approx \tau_c \frac{d_c^2}{\Delta z_c^2} \quad (4.10)$$

als Zeit, die eine Kette braucht, um sich entlang der Kristalldicke d_c zu bewegen. Die in Abschnitt 4.2.2 ermittelte Korrelationszeit τ_c entspricht für die 7_2 -Helix von PEO einer Translation um $\Delta z_c = 0,974$ nm. Für $T_c = 45^\circ\text{C}$ beträgt die Korrelationszeit nach Gl. 4.7 $\tau_c = 0,14 \mu\text{s}$ und nach Kapitel 4.1 ist die kristalline Dicke von PEO91 $d_c = 23,2$ nm. Damit beträgt die Reorganisationszeit bei dieser Temperatur $\tau_R \approx 78 \mu\text{s}$ und die Wachstumsgeschwindigkeit liegt nach Kapitel 5.1.2 bei $\mu \approx 25 \mu\text{m/s}$. Während der Zeit τ_R wächst der Kristall um etwa 2 nm, es werden also nur wenige Ketten innerhalb dieser Zeit an der Wachstumsfront angelagert. Somit erreicht ein wachsender Kristall seine finale Dicke bereits kurz hinter der Wachstumsfront, mit einer Reorganisationszone Δs von einigen Nanometern, wie schematisch in Abb. 4.8 dargestellt.

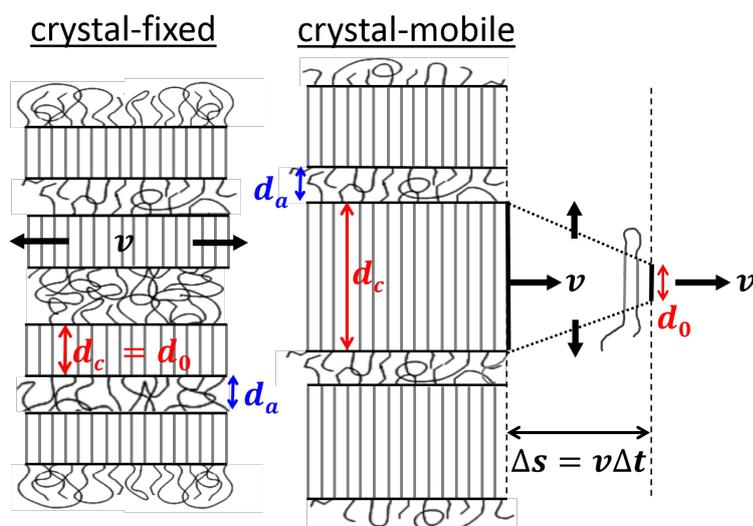


Abb. 4.8: Schematische Darstellung der Strukturbildung für *crystal-fixed* und *crystal-mobile* Polymere. Während für *crystal-fixed* Polymere die teilkristalline Struktur direkt aus dem lateralen Wachstum der kristallinen Lamellen resultiert, ist für *crystal-mobile* Polymere das Wachstum mit einer Reorganisation der kristallinen Phase verbunden, was zu einer Kristallverdickung direkt an der Wachstumsfront führt. Dieses Konzept basiert auf der Beobachtung, dass die Anlagerung von Ketten an den Kristall und Helixsprünge im Kristall auf vergleichbaren Zeitskalen stattfinden. Es existiert somit eine Reorganisationszone Δs an der Wachstumsfront. Die finale Morphologie ist charakterisiert durch die Dicke der amorphen Phase.

Die finale Struktur von PEO ist charakterisiert durch eine wohldefinierte amorphe Dicke, entsprechend eines lokalen Gleichgewichts zwischen dem Antrieb für eine weitere Verdickung und den topologischen Einschränkungen in der amorphen Phase [57].

Im Modell von Rault [16] führt ebenfalls der α_c -Prozess zu einer Verdickung der zu Beginn gebildeten Dicke des Kristalls. Er geht dabei von einer dickenabhängigen Aktivierungstemperatur $T_{\alpha_c}(d_c)$ aus. Das Dickenwachstum stoppt, wenn $T_{\alpha_c}(d_c) = T_c$ ist. Für PCL ohne kristalline Mobilität ist nach Rault die zu Beginn entstandene Kristallitdicke die finale Dicke, was mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Hikosaka's *sliding-diffusion*-Modell [48] hat ebenfalls eine kristallitdickenabhängige Barriere für die Verdickung der Lamellen.

Beide Modelle beinhalten (im Gegensatz zu den meisten anderen) explizit eine gewisse Mobilität der Ketten in der kristallinen Phase. In beiden Modellen sinkt der Antrieb für die Verdickung mit d_c . Neue NMR-Messungen [R. Kurz (mündliche Mitteilung, 02.03.2016)] zeigen für PEO jedoch nur eine schwache Abhängigkeit der Korrelationszeit von d_c . Der Sprungprozess wird als lokaler Defektsprung interpretiert, der unabhängig von der Lamellendicke d_c ist [44–46].

Für PCL ist die Situation anders. Eine kristalline Dynamik konnte durch verschiedene NMR-Messungen bis in den Sekundenbereich ausgeschlossen werden. Selbst wenn es eine noch langsamere Dynamik gäbe, wäre diese Korrelationszeit im Vergleich zu PEO mindestens um den Faktor 10^5 größer. Auf der anderen Seite ist nach Kapitel 5.1.2 die Wachstumsgeschwindigkeit mit $\mu = 0,031 \mu\text{m/s}$ bei 45°C in PCL 800-mal kleiner als in PEO. Im Vergleich zu PEO sind die Zeitskalen für Kristallwachstum und Reorganisation durch intrakristalline Dynamik stark voneinander separiert. Somit kann die Kristalldynamik während der Kristallisation keine Rolle spielen. Die kristalline Dicke wird demnach während der Kristallisation temperaturabhängig gewählt und die wachsenden Lamellen füllen zufällig die amorphe Phase, was als Einschubkristallisation bezeichnet wird [1]. Das entspricht der Beobachtung einer breiteren Dickenverteilung der amorphen Phase im Vergleich zur kristallinen Phase in PCL. Abb. 4.8 veranschaulicht die beiden unterschiedlichen Szenarien für den Kristallisationsprozess.

Im Rahmen einer Masterarbeit [113] wurde das Schmelzverhalten beider Modellsysteme mit Hilfe von kombinierten SAXS-, DSC- und Flash-DSC-Messungen untersucht. Diese Beobachtungen bestätigen die unterschiedliche Strukturbildung in *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymeren. Im Flash-DSC können Reorganisationsprozesse während des Aufheizens durch sehr große Heizraten von bis zu 10^4K/s unterdrückt werden. In PEO werden die Lamellen während der Kristallisation durch die α_c -Relaxation stabilisiert, da sie sich schon während der Kristallisation verdicken. Sie schmelzen dadurch erst deutlich oberhalb T_c . PCL zeigt bei ausreichend hohen Heizraten im Flash-DSC ein Aufschmelzen der Lamellen direkt oberhalb T_c .

Abb. 4.9 zeigt eine SAXS-Messung für das Aufheizen von PEO188 nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 45^\circ\text{C}$ [70].

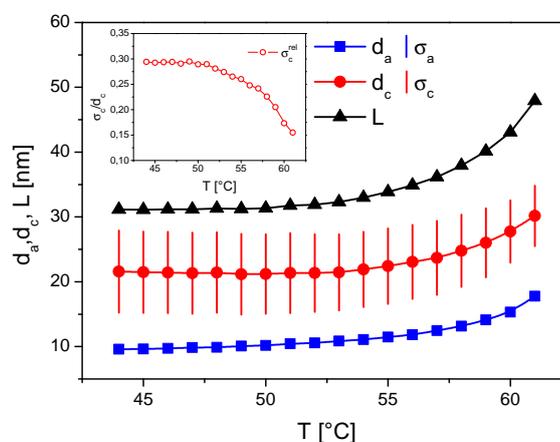


Abb. 4.9: Strukturparameter von PEO188 während des Heizens nach isothermer Kristallisation bei 45°C und relative kristalline Dicke σ_c^{rel} als Inset

Die kristalline Dickenverteilung σ_c verringert sich bei gleichzeitiger Zunahme der mittleren Lamellendicke d_c , was zu einer Verringerung der relativen Dickenverteilung $\sigma_c^{\text{rel}} = \sigma_c/d_c$ durch das Schmelzen dünner Lamellen führt. In PCL findet bei SAXS-Messungen vor dem finalen Aufschmelzen ein kontinuierliches Schmelzen und Rekristallisieren während des Heizens statt. Der Unterschied zwischen Schmelz- und Kristallisationslinie im *multistage*-Modell von Strobl könnte demnach auf eine nachträgliche Reorganisation während des Aufheizens zurückgeführt werden.

Das vorgestellte Modell ist in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Beobachtung von Boyd [18], dass Polymere mit α_c -Relaxation eine höhere Kristallinität aufweisen. Darüber hinaus liefert es eine intuitive Begründung für die unterschiedlichen Morphologien in PEO und PCL. Für *crystal-mobile* Polymere ist die Dicke der amorphen und kristallinen Bereiche ein Ergebnis aus dem Zusammenspiel der Zeitskalen der molekularen Dynamik in der kristallinen Phase und der Kinetik des Kristallwachstums. Die finale Morphologie ist gekennzeichnet durch eine lokal äquilibrierte topologische Struktur der amorphen Phase. Es bildet sich ein lokales Gleichgewicht zwischen dem Antrieb für eine weitere Verdickung und den topologischen Einschränkungen in der amorphen Phase, was letztendlich zu einer minimalen amorphen Dicke führt.

5. Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die Morphologie

Ausgehend von der Literatur soll in diesem Kapitel das Zusammenspiel zwischen der Dynamik der verschlauften Schmelze, der Kinetik des Kristallwachstums und deren Auswirkungen auf die teilkristalline Struktur im Fokus stehen. Zusätzlich existiert in PEO durch den α_c -Prozess eine Dynamik im Kristall. Diese Beweglichkeit in der kristallinen Phase führt nach Kapitel 4 zu einer Lamellenverdickung während der Kristallisation. Können sich die Ketten, deren Bewegung durch Verschlaufungen eingeschränkt ist, während der Kristallisation unter bestimmten Kristallisationsbedingungen reorganisieren? Ist dafür die stark vom Molekulargewicht abhängige Schmelzdynamik, die Kristallisationskinetik oder die Kristalldynamik entscheidend?

Um diese Fragen zu klären, wurden PEO- und PCL-Proben mit verschiedenen Molekulargewichten untersucht. Im ersten Teil werden die Zeitskalen der Schmelzdynamik (τ_D) und Kristallisationskinetik (τ_C) miteinander verglichen. In Abschnitt 5.1.1 wird für jede Probe die Entschlaufungszeit τ_D aus rheologischen Messungen bestimmt. Aus der in Abschnitt 5.1.2 gemessenen Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe wird die Kristallisationszeit τ_C bestimmt. Dabei dient das Verhältnis aus Entschlaufungszeit τ_D der Schmelze und der Kristallisationszeit τ_C als dimensionsloser Parameter um zwischen schneller und langsamer Kristallisation zu unterscheiden. Beide Zeitskalen sind sowohl abhängig vom Molekulargewicht als auch von der Kristallisationstemperatur. Somit können durch geeignete Variation der Kristallisationsbedingungen beide Fälle untersucht werden.

Anschließend wird im zweiten Teil der Einfluss auf die Strukturparameter untersucht. Die Morphologie von PCL ändert sich im Vergleich zu PEO nur wenig mit der Kristallisationstemperatur und dem Molekulargewicht. Grund dafür ist die unterschiedliche Kristalldynamik. Durch einen Vergleich der Zeitskala der α_c -Relaxation τ_R mit τ_D und τ_C wird gezeigt, dass das Zusammenspiel der Zeitskalen wichtig ist. Nur mit α_c -Relaxation können die Parameter τ_D und τ_C die teilkristalline Struktur effektiv beeinflussen, das Ausmaß ist wiederum abhängig vom Verhältnis τ_D/τ_C .

5.1. Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik

5.1.1. Messung der Entschlaufungszeiten

Die Entschlaufungszeit τ_D ist die längste Relaxationszeit der Kette in der Schmelze. Im Reptationsmodell [22, 28] entspricht τ_D der Zeit, die für eine Kette nötig ist, um aus ihrer (aus den umgebenden Ketten gebildeten) Röhre zu diffundieren. Der Schwerpunkt der Kette bewegt sich dabei um den End-zu-End-Abstand R_0 .

Mit rheologischen Messungen kann die Entschlaufungszeit bestimmt werden. Dafür wurde ein ARES-G2 Rheometer von *TA Instruments* benutzt. Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen wurden mit 8 mm parallelen Platten unter Normalatmosphäre durchgeführt. Bei ausreichend hohem Molekulargewicht kann τ_D direkt durch eine dynamisch mechanische Messung bestimmt werden. Dabei wird die Probe mit einer periodisch oszillierenden Kraft bei verschiedenen Frequenzen (ω) deformiert und das Speichermodul $G'(\omega)$ und das Verlustmodul $G''(\omega)$ gemessen. Ein typischer Verlauf beider Module ist in Abb. 5.1 dargestellt.

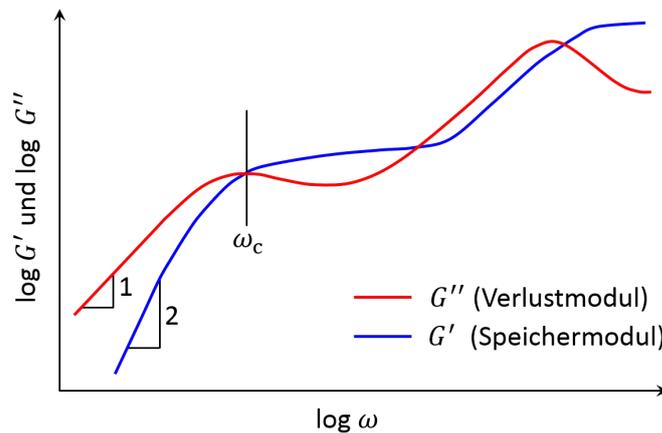


Abb. 5.1: Typischer Verlauf von Speichermodul $G'(\omega)$ und Verlustmodul $G''(\omega)$ in doppelt logarithmischer Darstellung (Grafik nach [114])

Für kleine Frequenzen ist $G''(\omega) \propto \omega$ und $G'(\omega) \propto \omega^2$. Das Verlustmodul ist größer als das Speichermodul. Die Probe verhält sich viskos und kann frei fließen. Der Schnittpunkt zwischen $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ markiert den Fließübergang und wird *crossover*-Frequenz ω_c genannt. Bei Frequenzen oberhalb ω_c hindern Verschlaufungen die Ketten am Fließen. Aus der inversen *crossover*-Frequenz ergibt sich somit die Entschlaufungszeit

$$\tau_D \approx \omega_c^{-1}. \quad (5.1)$$

Bei hinreichend großen Molekulargewichten bildet sich zwischen dem Fließ- und Glasbereich ein Gummiplateau:

$$G_p = \frac{\rho RT}{M_e}. \quad (5.2)$$

Für PCL ist $G_p \approx 1 \text{ MPa}^1$. Für sehr hohe Frequenzen geht die Probe in den glasartigen Zustand über.

Sowohl der messbare Frequenzbereich ($\omega_{\max} \approx 100 \text{ rad/s}$) als auch der Temperaturbereich sind limitiert. Unterhalb von 50°C (PCL) bzw. 60°C (PEO) kristallisiert die Probe während des Experimentes und oberhalb von 90°C ist unter Normalatmosphäre die Probe thermisch nicht mehr stabil. Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen lassen sich durch Frequenz-Temperatur-Superposition in eine Masterkurve bei einer Referenztemperatur T_{ref} überlagern. Dabei werden die einzelnen

¹Berechnung mit $\rho = 1,145 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ (Herstellerangabe *Scientific Polymer Products*), $M_e = 3 \text{ kg/mol}$, $R = 8,314 \text{ J/molK}$, $T = 343 \text{ K}$ (70°C)

Messkurven mit einem Verschiebungsfaktor a_T auf der Frequenzachse verschoben. Es gilt:

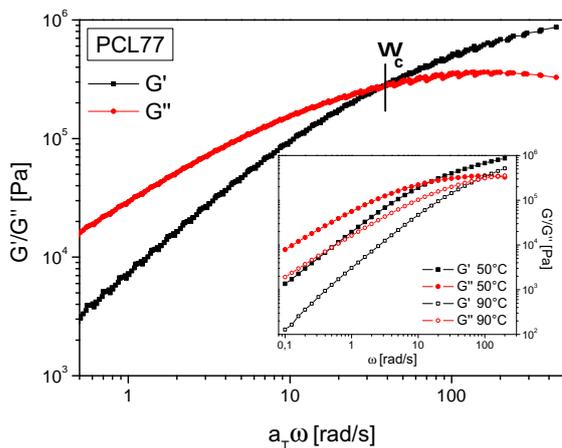
$$a_T = \frac{\omega(T_{\text{ref}})}{\omega(T)}. \quad (5.3)$$

Da die rheologischen Messungen für PEO6, PEO37, PEO188 und PEO237 bereits in [70] ausführlich beschrieben wurden, stehen im Folgenden die Ergebnisse für PCL im Fokus. Abb. 5.2(a) zeigt die durch Frequenz-Temperatur-Superposition erstellte Masterkurve für PCL77 bei $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$ und Abb. 5.2(b) die resultierenden Verschiebungsfaktoren a_T . Die Speicher- und Verlustmodule für zwei ausgewählte Temperaturen sind als Inset in Abb. 5.2(a) zu sehen.

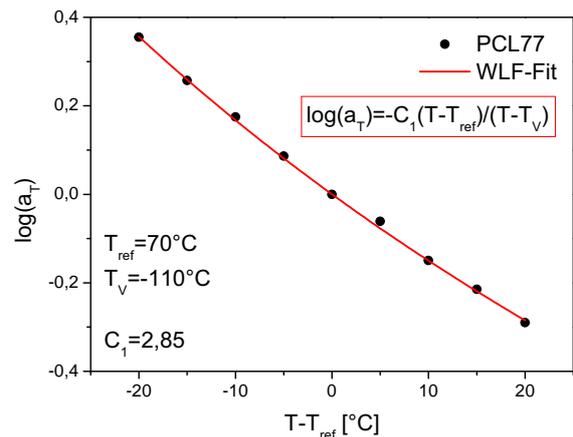
Ein Fit der Verschiebungsfaktoren mit der Williams-Landel-Ferry (WLF) Gleichung

$$\log(a_T) = -C_1 \frac{(T - T_{\text{ref}})}{T - T_V}, \quad (5.4)$$

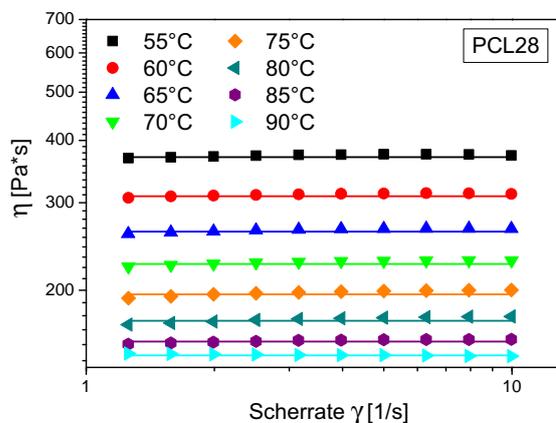
ermöglicht die Berechnung von $\tau_D(T) = a_T \tau_D(T_{\text{ref}})$ für alle Temperaturen T . Dabei wurde die Vogeltemperatur mit $T_V = -110^\circ\text{C}$ ($T_g - 50^\circ\text{C}$) für PCL als konstant angenommen.



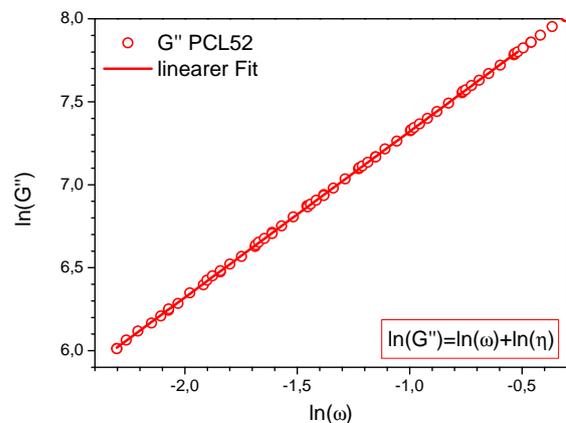
(a) Masterkurve für PCL77 bei $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$



(b) Verschiebungsfaktoren a_T und WLF-Fit für $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$



(c) Viskosität η für verschiedene Scherraten und Temperaturen für PCL28



(d) Fit von $\ln(G'')$ für PCL52 bei $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$

Abb. 5.2: Rheologische Messungen an (a, b) PCL77, (c) PCL28 und (d) PCL52

Für kleine Molekulargewichte ist die Entschlaufungszeit sehr klein. Somit kann ω_c nicht im limitierten Frequenz- und Temperaturbereich gemessen werden. Die Viskosität η ist proportional zu τ_D , d. h. nach Abschnitt 2.1.2 haben beide die gleiche Temperatur- und Molekulargewichtsabhängigkeit:

$$\tau_D \propto \eta \propto M_w^v \quad (5.5)$$

Somit kann aus Viskositätsmessungen die Entschlaufungszeit indirekt bestimmt werden. Als Beispiel ist das Ergebnis der Viskositätsmessungen von PCL28 für verschiedene Temperaturen in Abb. 5.2(c) dargestellt. Die Viskosität ist unabhängig von der Scherrate $\dot{\gamma}$. Sie wird für jede Temperatur durch einen linearen Fit mit Anstieg Null ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit wird dabei analog zu den oszillierenden Schermessungen durch den Verschiebungsfaktor a_T beschrieben. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Viskosität bietet das Verlustmodul bei kleinen Frequenzen. Es gilt:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega) = \omega \eta. \quad (5.6)$$

Aus einem linearen Fit von $\ln(G'') = \ln(\omega) + \ln(\eta)$ lässt sich η bestimmen. Das Ergebnis ist für PCL52 bei $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$ in Abb. 5.2(d) dargestellt. Die Viskosität wurde für alle vorhandenen Proben gemessen und in Abb. 5.3 dargestellt, um die Molekulargewichtsabhängigkeit von η bzw. τ_D nach Gl. 5.7 möglichst exakt bestimmen zu können:

$$\tau_D \propto \eta = A M_w^v \quad (5.7)$$

Aus einem linearen Fit, entsprechend $\ln(\eta) = \ln(A) + v \ln(M_w)$, wird $v = 3,6$ als Anstieg bestimmt. Experimentelle Ergebnisse in der Literatur schwanken zwischen $v = 3,2 \dots 3,6$ [1]. Die Entschlaufungszeit ist mit der Viskosität über eine Konstante $c = \tau_D/\eta$ verknüpft. Zur Bestimmung dieser Konstanten wurde für alle Proben, bei denen es möglich war (PCL52, PCL60, PCL77, PCL92, PCL207), sowohl η als auch τ_D bei gleicher Temperatur (70°C) gemessen. Für PCL ergibt sich ein mittleres $c = (1,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}) \text{Pa}^{-1}$. Damit kann τ_D für alle Molekulargewichte berechnet werden.

Abb. 5.3 zeigt die aus den Viskositätsmessungen ermittelten Entschlaufungszeiten sowie die direkt gemessenen Entschlaufungszeiten für 70°C . In Tab. 5.1 sind die Ergebnisse für ausgewählte Proben zusammengefasst. Für PCL52 wurde das Fitergebnis für die Berechnung der Entschlaufungszeit gewählt.

Mit den bekannten Verschiebungsfaktoren kann die Entschlaufungszeit außerdem zu niedrigeren Temperaturen extrapoliert werden. Das ist wichtig, da τ_D später bei Temperaturen, bei denen die Proben kristallisieren, mit der Kristallisationszeit τ_C verglichen werden soll.

Die Auswertung der rheologischen Messungen von PEO erfolgte in [70] analog. Für die theoretische Berechnung der Entschlaufungszeit für ein beliebiges Molekulargewicht bei einer bestimmten Temperatur benötigt man den Verschiebungsfaktor $a_T(M_w, T)$, die Konstante c , den Proportionalitätsfaktor A und die Potenz v :

$$\tau_D(M_w, T) = a_T(M_w, T) \cdot c \cdot A \cdot M_w^v \quad (5.8)$$

Die Parameter sind in Tab. 5.2 für beide Polymere zusammengefasst. Konnte $\tau_D(M_w, T_{\text{ref}})$ direkt gemessen werden, gilt:

$$\tau_D(M_w, T) = a_T(M_w, T) \cdot \tau_D(M_w, T_{\text{ref}}). \quad (5.9)$$

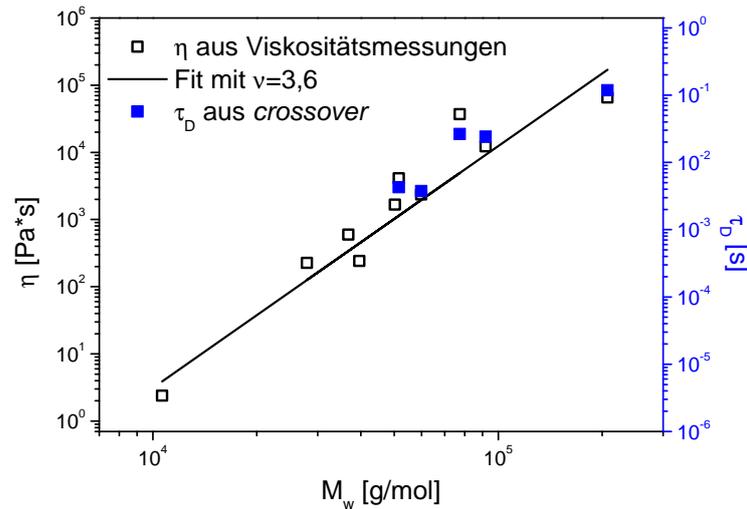


Abb. 5.3: Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität η und der Entschlaufungszeit τ_D für PCL bei $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$

Probe	ω_c [rad/s]	τ_D [s]	η [Pa]	C_1
PCL11	-	$5,55 \cdot 10^{-6}$ (Fit)	2,38	2,65
PCL28	-	$1,79 \cdot 10^{-4}$ (Fit)	126,0	2,11
PCL37	-	$4,82 \cdot 10^{-4}$ (Fit)	339,9	2,09
PCL52	235,25	$4,25 \cdot 10^{-3}$ (Fit)	$41,09 \cdot 10^2$	2,98
PCL60	266,71	$5,36 \cdot 10^{-3}$	$23,65 \cdot 10^2$	2,64
PCL77	37,87	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$37,07 \cdot 10^3$	2,85
PCL207	8,45	$11,83 \cdot 10^{-2}$	$65,44 \cdot 10^3$	2,76

Tab. 5.1: *Crossover*-Frequenz ω_c , Entschlaufungszeit τ_D , Viskosität η und C_1 (für die Berechnung von a_T) aus rheologischen Messungen für eine Referenztemperatur von $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$

	c [Pa^{-1}]	A [$\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]	ν
PEO	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-13}$	3,3
PCL	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-14}$	3,6

Tab. 5.2: Parameter für die Berechnung der Entschlaufungszeit τ_D

Abb. 5.4(a) und Abb. 5.4(b) zeigen die extrapolierten, gering temperaturabhängigen Entschlaufungszeiten für PEO und PCL in logarithmischer Darstellung für verschiedene Molekulargewichte. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurde auf Fehlerbalken verzichtet. Mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmender Temperatur steigt die Entschlaufungszeit. Sie ist für beide Proben in der gleichen Größenordnung, variiert aber je nach Molekulargewicht zwischen 10^{-6} s und 1s.

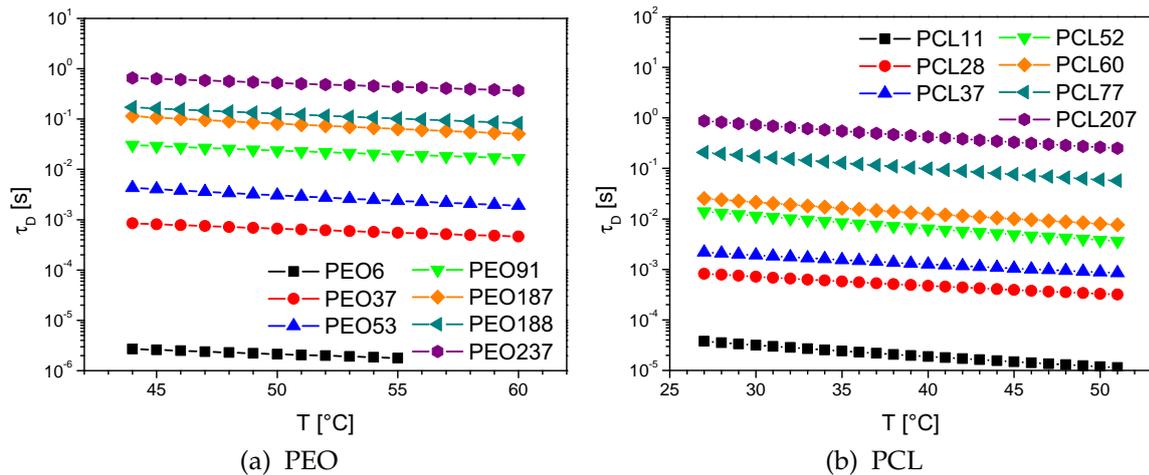


Abb. 5.4: Temperaturabhängige Entschlaufungszeit τ_D für (a) PEO- und (b) PCL-Proben mit verschiedenen Molekulargewichten

5.1.2. Messung der Kristallisationszeiten

Die kristallinen Lamellen wachsen, ausgehend vom Kristallisationskeim, mit konstanter Geschwindigkeit in radialer Richtung und bilden im μm -Bereich Sphärolithe als Überstruktur. Das Wachstum dieser Sphärolithe kann mit einem Polarisationsmikroskop beobachtet werden. Bei gekreuzten Polarisatoren ist die Schmelze dunkel und die doppelbrechenden, kreisförmigen Sphärolithe sind hell.

Zur experimentellen Bestimmung der Kristallisationszeiten wurde ein Mikroskop BX51 der Firma *Olympus* und ein Heiztisch vom Typ THMS 600 der Firma *Linkam* verwendet. Die Wachstumsgeschwindigkeit μ bei einer bestimmten Temperatur T_c wird durch eine zeitabhängige Messung des Radius r eines wachsenden Sphärolithen bestimmt. Durch die lineare Abhängigkeit ist μ aus dem Anstieg von $r(t) = \mu t$ berechenbar. Für jede Temperatur wurden mindestens drei Sphärolithe vermessen. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig und kann mit der in Kapitel 2.2.1 eingeführten Gleichung 2.8 beschrieben werden.

Beide Probensysteme zeigen eine starke Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur T_c , da der Einfluss der Segmentmobilität der Ketten durch den großen Abstand zu T_V im untersuchten Temperaturbereich gering ist. Bis auf das kleinste Molekulargewicht (PCL11), welches eine erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit zeigt, haben alle PCL Proben eine ähnliche T_c -Abhängigkeit. Für PEO weicht die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit ebenfalls für das kleinste Molekulargewicht (PEO6), aufgrund seiner niedrigeren Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ [70], ab.

Abb. 5.5 zeigt die experimentell ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten für ausgewählte PEO- und PCL-Proben mit verschiedenen Molekulargewichten. Im Wesentlichen zeigt die Wachstumsgeschwindigkeit eine unsystematische Variation mit dem Molekulargewicht. Durch die starke Temperaturabhängigkeit überwiegen Fehler, die z. B. durch einen Temperaturgradienten im Heizer verursacht werden. Als Inset sind deshalb zusätzlich für beide Proben die gemittelten Wachstumsgeschwindigkeiten mit ihren Standardabweichungen gezeigt, wobei jeweils das kleinste Molekulargewicht ausgeschlossen wurde.

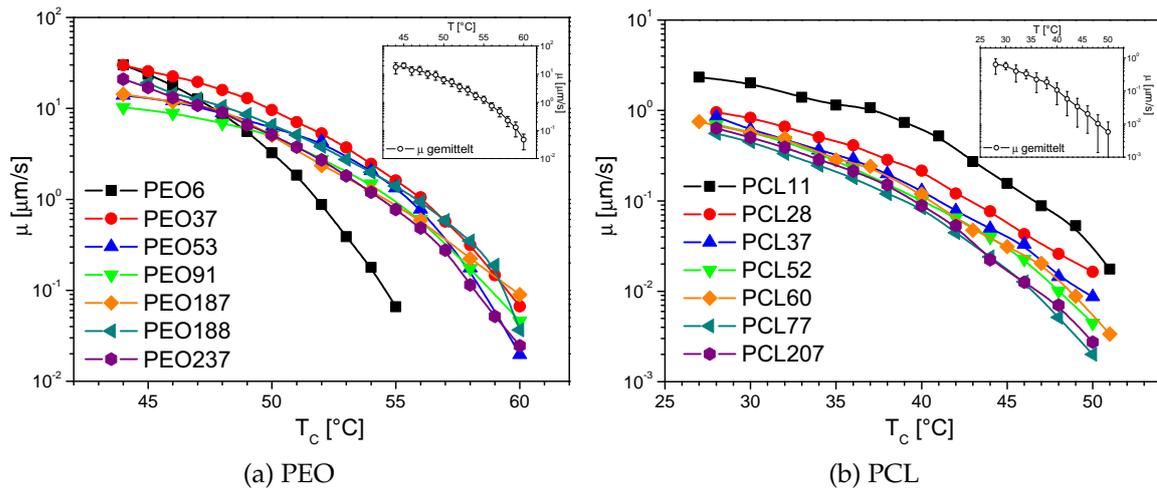


Abb. 5.5: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit μ der Sphärolithe für unterschiedliche Molekulargewichte und gemittelte Wachstumsgeschwindigkeit als Inset von (a) PEO und (b) PCL

Im Vergleich zu PEO ist der untersuchte Temperaturbereich für PCL durch die geringere Wachstumsgeschwindigkeit zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Generell sind die ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten im jeweiligen Temperaturbereich für PEO etwa eine Größenordnung höher. Die messbaren Sphärolithgrößen unterscheiden sich für beide Polymere. Typische Radien für PCL liegen im Bereich von $10\ \mu\text{m}$. Die Auflösung des verwendeten Mikroskops beträgt bei den verwendeten Einstellungen $\approx 1\ \mu\text{m}$. Somit ist die Messung im Vergleich zu PEO, dessen Radien im Bereich $> 100\ \mu\text{m}$ liegen, erschwert und mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

Die Kristallisationszeit $\tau_C = R_0/\mu$ ist definiert als Zeit, die eine Lamelle benötigt, entlang einer Strecke R_0 zu wachsen. R_0 ist der molekulargewichtsabhängige End-zu-End-Abstand einer Kette in der Schmelze. Dieser Wert ist polymerspezifisch und lässt sich für verschiedene Molekulargewichte nach Gl. 2.15 berechnen.

Wie zur Bestimmung der Entschlaufungszeiten wird auch hier das gewichtsgemittelte Molekulargewicht für die Berechnung der Kristallisationszeiten verwendet. Tab. 5.3 fasst die End-zu-End-Abstände R_0 nach Gl. 2.15 für die untersuchten PEO- und PCL-Proben zusammen.

	PCL11	PCL28	PCL37	PCL52	PCL60	PCL77	PCL207
R_0 [nm]	8,1	13,1	15,0	17,8	19,2	21,8	35,6
	PEO6	PEO37	PEO53	PEO91	PEO187	PEO188	PEO237
R_0 [nm]	6,1	14,9	17,7	22,8	33,5	33,6	37,7

Tab. 5.3: End-zu-End-Abstände R_0 nach Gl. 2.15 für die untersuchten PEO- und PCL-Proben

Abb. 5.6 zeigt die resultierenden Kristallisationszeiten für beide Polymere in logarithmischer Darstellung. Sie steigen für beide Polymerproben stark mit der Temperatur (invers zu μ) und leicht mit dem Molekulargewicht an. Der Einfluss des

Molekulargewichtes durch R_0 ist größer als der unsystematische Fehler der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Kristallisationszeiten für PCL reichen im untersuchten Temperaturbereich von rund 10^{-2} s bis 10 s. Für PEO ergeben sich Kristallisationszeiten zwischen 10^{-3} s und 1 s. Bei gleicher Temperatur ist τ_C für PCL somit rund 100-mal größer als für PEO.

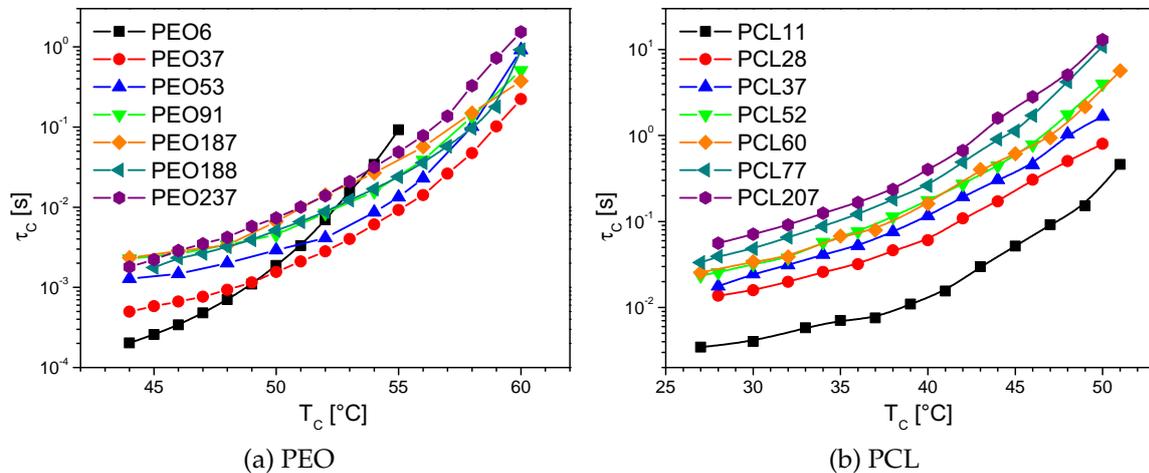


Abb. 5.6: Kristallisationszeiten τ_C in Abhängigkeit von T_c für (a) PEO- und (b) PCL-Proben mit verschiedenen Molekulargewichten

5.1.3. Bestimmung der Kristallisationsregime

Die charakteristische Zeitskala für die Dynamik der Ketten in der Schmelze ist die in Abschnitt 5.1.1 ermittelte Entschlaufungszeit τ_D . Während dieser Zeit bewegt sich der Schwerpunkt der Kette um R_0 . Sie ist nach Abb. 5.4 und Gl. 5.7 stark molekulargewichtsabhängig und variiert für beide Proben im gemessenen M_w -Bereich um fünf Größenordnungen. Die Temperaturabhängigkeit ist im gemessenen T -Bereich im Vergleich dazu gering. Als charakteristische Zeitskala der Kristallisation dient die in Abschnitt 5.1.2 berechnete Kristallisationszeit τ_C . Während dieser Zeit wächst eine Lamelle um die Strecke R_0 . Die Wachstumsgeschwindigkeit ist nach Abb. 5.6 und Gl. 2.8 von der Kristallisationstemperatur abhängig. Durch den mit $\sqrt{M_w}$ steigenden End-zu-End-Abstand R_0 erhöht sich τ_C mit dem Molekulargewicht, im Vergleich zur T -Abhängigkeit aber nur gering. Ein Vergleich beider Zeitskalen, also das Verhältnis τ_D/τ_C , soll als dimensionsloser Parameter für die Unterscheidung von schneller und langsamer Kristallisation dienen.

In Abb. 5.7(a) und Abb. 5.7(b) ist für PEO und PCL das Verhältnis von τ_D zu τ_C für verschiedene Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Ist das Verhältnis τ_D/τ_C groß, so ist die Probe im Bereich der schnellen Kristallisation. Umgedreht ist bei einem kleinen Verhältnis von τ_D/τ_C die Probe den Bereich der langsamen Kristallisation.

Für PCL wird das schnelle Regime nur für PCL77 und PCL207, also die größten Molekulargewichte, bei tiefen Kristallisationstemperaturen erreicht. In PEO dagegen überstreicht man durch Variation von T_c für alle Proben (außer PEO6) den Übergang von schneller zu langsamer Kristallisation. Dabei gibt es keine scharfe Grenze, sondern einen steten Übergang zwischen beiden Grenzfällen.

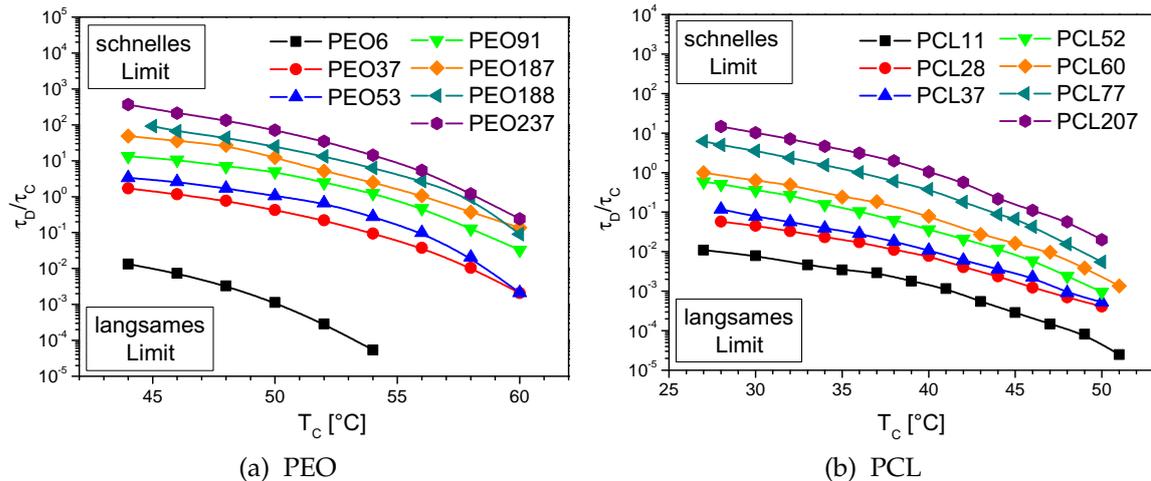


Abb. 5.7: Verhältnis von Entschlaufungszeit und Kristallisationszeit für (a) PEO und (b) PCL

Allgemein erreicht man einen Übergang vom langsamen zum schnellen Regime mit einer Erhöhung des Molekulargewichtes und/oder einer Erniedrigung der Kristallisationstemperatur.

Welchen Einfluss können diese Grenzfälle auf die teilkristalline Struktur haben? Die Grenzfälle der schnellen und langsamen Kristallisation sind in Abb. 5.8 schematisch und unskaliert dargestellt.

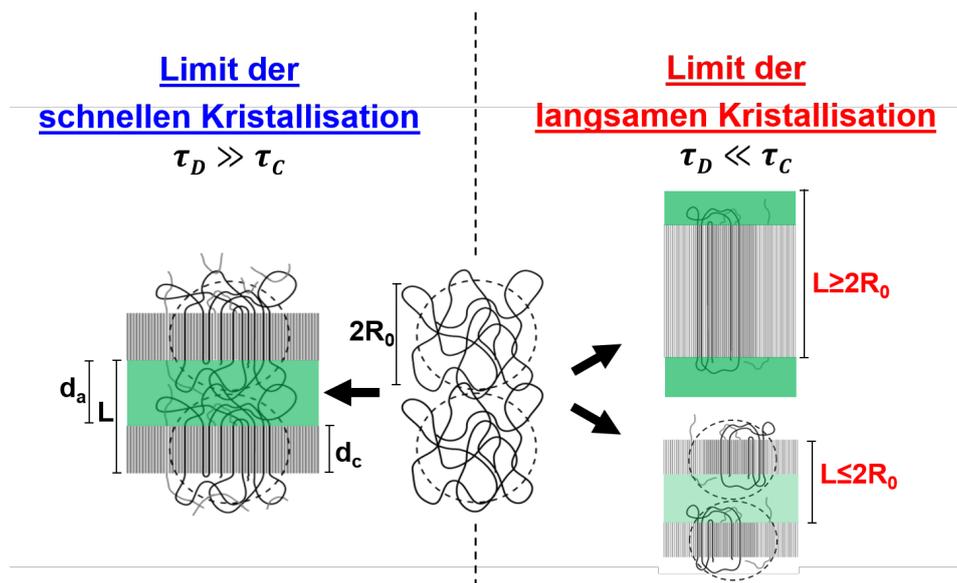


Abb. 5.8: Mögliche Strukturen nach schneller und langsamer Kristallisation: Bei der langsamen Kristallisation kann die Reorganisation der Ketten während der Kristallisation zu einer vergrößerten kristallinen Dicke d_c und Langperiode L oder zu einer Verringerung der Verschlaufungsdichte (helleres grün) in der amorphen Phase (d_a) führen

Im Limit der schnellen Kristallisation ist $\tau_D \gg \tau_C$. Die Entschlaufungszeit ist also viel größer als die Kristallisationszeit. Die Kette kann während der Kristallisation

nur lokal relaxieren und damit die Verschlaufungen der ursprünglichen Schmelze nicht auflösen. Diese konzentrieren sich in der amorphen Phase und verhindern ein weiteres Dickenwachstum. Die Lamellendicke ist auf die Knäuelgröße beschränkt. Im Grenzfall langsamer Kristallisation ist $\tau_D \ll \tau_C$. Die Kette kann während der Kristallisation vollständig relaxieren. Es können während der Kristallisation Verschlaufungen aufgelöst werden und die Ketten können ihre Konformation global ändern. Demnach müssten weniger *entanglements* in die amorphe Phase integriert werden, was zu einem Dickenwachstum der Lamelle führen könnte. Eine weitere Möglichkeit ist eine verringerte Verschlaufungsdichte in der amorphen Phase, in Abb. 5.8 dargestellt durch das hellere grün. Dieses Szenario wird für PCL in Kapitel 6 untersucht.

Ob und wie die bei der Kristallisation gebildeten amorphen und kristallinen Bereiche tatsächlich durch die Konformation der Ketten in der Schmelze beeinflusst sind, wird in Abschnitt 5.2 analysiert. Für PEO konnte bereits ein Einfluss der Kristallisationsregime auf die Morphologie nachgewiesen werden [70]. Im langsamen Limit können wesentlich dickere Lamellen gebildet werden als im schnellen Limit. Offen bleibt bei dieser Beobachtung der Einfluss der α_c -Relaxation und damit die Übertragbarkeit dieses Ergebnisses auf andere Polymere. Aus diesem Grund wird PCL als Polymer ohne α_c -Relaxation als zweites Modellsystem untersucht.

5.2. Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die teilkristalline Struktur

In Kapitel 4 wurde der Einfluss der Dynamik im Kristall auf die Morphologie untersucht. Welche Rolle spielen die Kristallisationsbedingungen, d. h. die Schmelz-dynamik und Kristallisationskinetik? Für beide Proben wird in diesem Kapitel die Temperatur- und Molekulargewichtsabhängigkeit der teilkristallinen Struktur mittels SAXS untersucht. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Strukturen nach isothermer Kristallisation bei T_c gemessen. Die Auswertung der Streudaten erfolgt wie in Kapitel 3 beschrieben. Die Breite der Fensterfunktion wurde i. Allg. $\sigma = 1,4 \text{ nm}$ für PCL und $\sigma = 2,0 \text{ nm}$ für PEO gewählt. Es zeigt sich, dass sich die Morphologie von PCL nur schwach mit dem Parameter τ_D/τ_C ändert. In PEO ist die α_c -Relaxation für alle untersuchten Temperaturen im Vergleich zum Kristallwachstum schnell, d. h. die kristallinen Lamellen verdicken sich in allen gezeigten Experimenten bis zu einer minimalen amorphen Dicke. Die finale kristalline Dicke ist abhängig von τ_D/τ_C .

5.2.1. *Crystal-fixed*: Poly- ϵ -Caprolacton

Einfluss der Kristallisationstemperatur auf die Morphologie

Die Abhängigkeit der teilkristallinen Struktur von der Kristallisationstemperatur in Abwesenheit einer Dynamik im Kristall wird am Bsp. PCL77 untersucht. Abb. 5.9(a) zeigt die Absolutintensität für PCL77 nach Abschluss der isothermen Kristallisation bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen ($T_c = 30^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 45^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}$). Aus $I_{\text{abs}}(s)$ wird die in Abb. 5.9(b) dargestellte Funktion $\text{ISF} = 16\pi^3 [P - I_{\text{abs}}s^4] \omega$ berechnet, wobei P der Porod-Parameter und ω die Fensterfunktion ist. Ein anschließender Fit nach Gl. 3.37 und Gl. 3.39 liefert die Strukturparameter $d_{a/c}$ und

ihre Verteilungsbreiten $\sigma_{a/c}$. Auf eine Darstellung des Fits wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Abb. 5.9(c) stellt die berechneten Grenzflächenverteilungsfunktionen (IDF) der Daten ($K''(z)$) und der Fitfunktion ($K''_{\text{Sim}}(z)$) dar. Der Fit ist in allen Abbildungen dieses Kapitels als durchgezogene Linie mit der den Daten entsprechenden Farbe gekennzeichnet. Die aus dem Fit resultierenden Strukturparameter sind in Abb. 5.9(d) zusammengefasst.

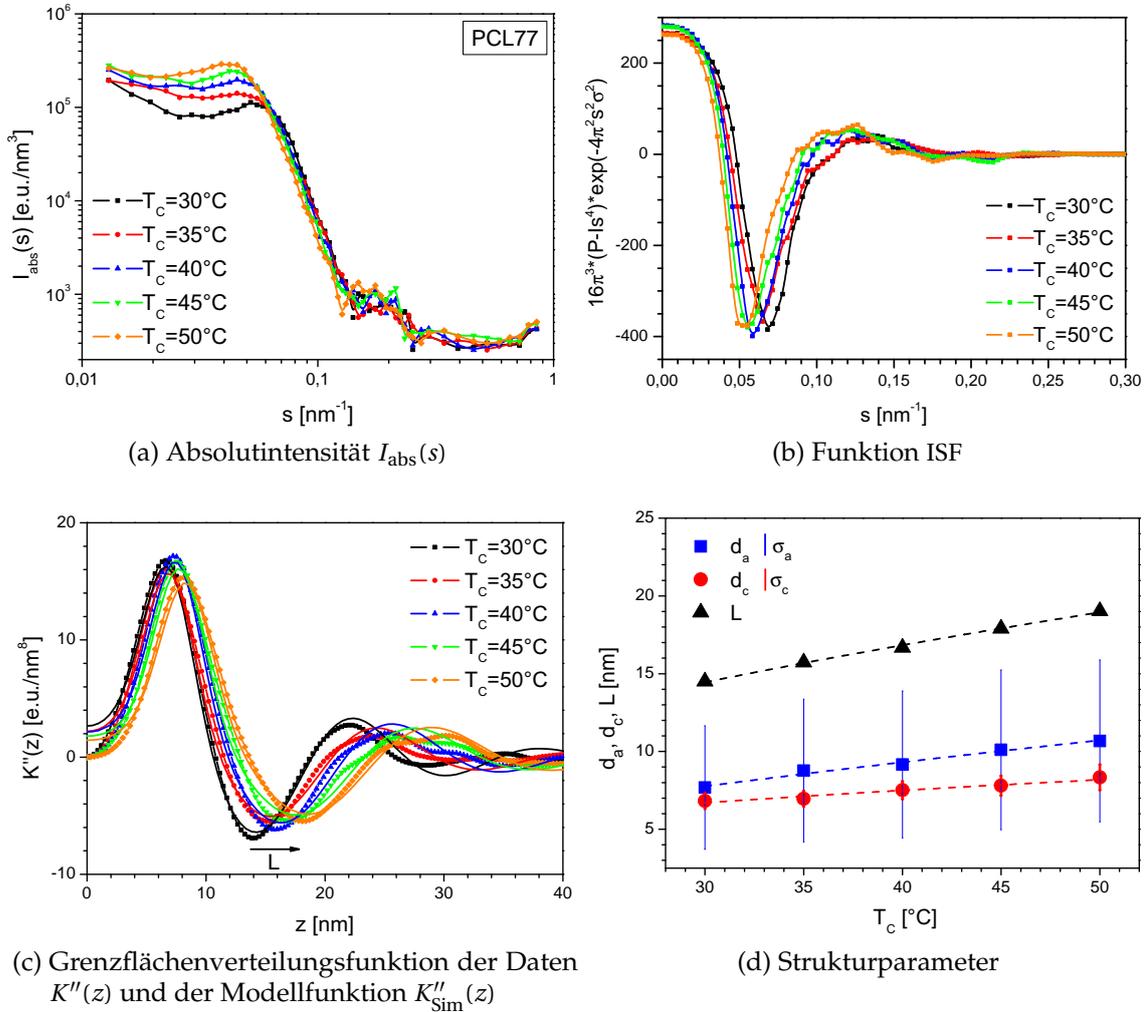


Abb. 5.9: SAXS-Messungen und Datenauswertung für PCL77 nach isothermer Kristallisation bei verschiedenen $T_c = 30^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 45^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}$

Wie in Kapitel 4 ist für PCL die kristalline Dicke gut definiert, die amorphe Dicke hat eine breitere Verteilung. Das entspricht dem Bild des zufälligen Wachstums einer Lamelle mit bestimmter Dicke in die amorphe Phase. Die amorphe Dicke d_a steigt bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur von $T_c = 30^\circ\text{C}$ auf $T_c = 50^\circ\text{C}$ um $\Delta d_a = 3 \text{ nm}$, die kristalline Dicke d_c um $\Delta d_c = 1,5 \text{ nm}$. Die Langperiode ist die Summe aus d_a und d_c und erhöht sich demnach um $\Delta L = 4,5 \text{ nm}$. In Tab. 5.4 sind alle Werte notiert.

Als Messunsicherheit wird für die Langperiode $\pm 0,15 \text{ nm}$ (aus dem Punktabstand $\Delta z = 0,3 \text{ nm}$ der Messdaten) abgeschätzt. Der Fehler für die amorphe und kristalline Dicke wurde mit Hilfe der Länge einer Monomereinheit ($d_{\text{Mon}} = 0,87 \text{ nm}$) im Kristall abgeschätzt. $d_c = n d_{\text{Mon}}$ sollte ein ganzzahliges Vielfaches der Länge einer Monomereinheit sein, woraus ein Fehler von $\pm 0,44 \text{ nm}$ resultiert. Für die Kristallinität

bedeutet das insgesamt ein Fehler von $\approx 6\%$. Im untersuchten Temperaturbereich ändert sich die teilkristalline Struktur nur gering, obwohl die charakteristische Zeit für die Kristallisationsbedingungen τ_D/τ_C um drei Größenordnungen, von $5,5 \cdot 10^{-3}$ für 50°C bis 3,6 für 30°C , variiert.

	d_a [nm]	σ_a [nm]	d_c [nm]	σ_c [nm]	L [nm]	X_c [%]
$T_c = 30^\circ\text{C}$	7,68	3,97	6,82	0,50	14,50	47,0
$T_c = 35^\circ\text{C}$	8,77	4,59	6,96	0,50	15,73	44,2
$T_c = 40^\circ\text{C}$	9,16	4,72	7,51	0,58	16,67	45,1
$T_c = 45^\circ\text{C}$	10,10	5,13	7,80	0,64	17,90	43,6
$T_c = 50^\circ\text{C}$	10,68	5,20	8,34	0,82	19,02	43,8

Tab. 5.4: Strukturparameter d_a , d_c und L sowie die Dickenverteilungen σ_a der amorphen und σ_c der kristallinen Phase für PCL77 mit $\sigma = 1,4$ nm für alle Temperaturen

Einfluss des Molekulargewichtes auf die Morphologie

Für die Analyse der Molekulargewichtsabhängigkeit wurden die Proben bei $T_c = 50^\circ\text{C}$ isotherm kristallisiert. Bei dieser Temperatur haben die Proben theoretisch die Möglichkeit zu reorganisieren, da der Parameter τ_D/τ_C für alle Proben $\ll 1$ ist. Abb. 5.10(a) zeigt die Absolutintensität $I_{\text{abs}}(s)$ für ausgewählte PCL-Proben nach isothermer Kristallisation bei 50°C . Aus $I_{\text{abs}}(s)$ und einem Porod-Fit (nicht eingezeichnet) wurde wieder die Funktion $16\pi^3 [P - I_{\text{abs}}s^4] \omega$ berechnet. Anschließend erfolgte der Fit dieser Funktion im reziproken Raum. Das Ergebnis ist in Abb. 5.10(b) dargestellt. Sowohl die Daten als auch der Fit wurden kosinustransformiert, um $K''(z)$ und $K''_{\text{Sim}}(z)$ in Abb. 5.10(c) zu erhalten. Die Strukturparameter in Abb. 5.10(d) sind das Resultat des Fits. In dieser Abbildung sind auch Proben enthalten, deren Streudaten nicht in Abb. 5.10(a)-(c) gezeigt wurden. Die Kristallitdicke d_c ist für alle Molekulargewichte gleich und liegt bei $d_c = (8,09 \pm 0,17)$ nm, also mit einer Variation unterhalb der Messgenauigkeit. Die amorphe Dicke d_a steigt mit dem Molekulargewicht um $\Delta d_a = (11,05 - 6,83)$ nm = $4,22$ nm ≈ 4 nm. Ein Vergleich der Strukturparameter für das kleinste Molekulargewicht (PCL11) mit der Konturlänge $R_{\text{max}} = 52,3$ nm zeigt, dass auch in dieser Probe die Lamellen aus mehrfach gefalteten Ketten bestehen.

Aus der Langperiode L und dem Porod-Parameter P lässt sich nach Gl. 3.21, wobei $O_{\text{ac}} = 2/L$ die innere Oberfläche pro Volumen für einen idealen Lamellenstapel ist, die Elektronendichtedifferenz

$$\Delta\rho = \sqrt{4\pi^3 PL} \quad (5.10)$$

abschätzen. Der resultierende Dichtekontrast ist als Inset für alle Molekulargewichte in Abb. 5.10(b) dargestellt. $\Delta\rho$ ist mit $(32,4 \pm 1,3)$ e.u./nm³ in etwa konstant.

In Abb. 5.11 wird die bei $T_c = 50^\circ\text{C}$ (offene Symbole) entstandene Struktur mit der bei $T_c = 35^\circ\text{C}$ (volle Symbole) entstandenen Struktur verglichen. Für 35°C steigt die amorphe Dicke mit M_w um $\Delta d_a = (9,12 - 6,19)$ nm = $2,93$ nm ≈ 3 nm. Die kristalline Dicke $d_c = (6,64 \pm 0,36)$ nm ist auch bei dieser Kristallisationstemperatur unabhängig

vom Molekulargewicht. Sowohl die kristalline als auch die amorphe Dicke sind für die höhere Kristallisationstemperatur zu größeren Werten verschoben. Der Anstieg der amorphen Dicke mit dem Molekulargewicht ist vergleichbar. Bei $T_c = 50^\circ\text{C}$ mit $\Delta d_a(50^\circ\text{C}) \approx 4 \text{ nm}$ steigt die amorphe Dicke etwas mehr mit dem Molekulargewicht an als bei $T_c = 35^\circ\text{C}$ mit $\Delta d_a(35^\circ\text{C}) \approx 3 \text{ nm}$. In Tab. A.1 in Anhang A.1 sind die Werte für alle Proben zusammengefasst.

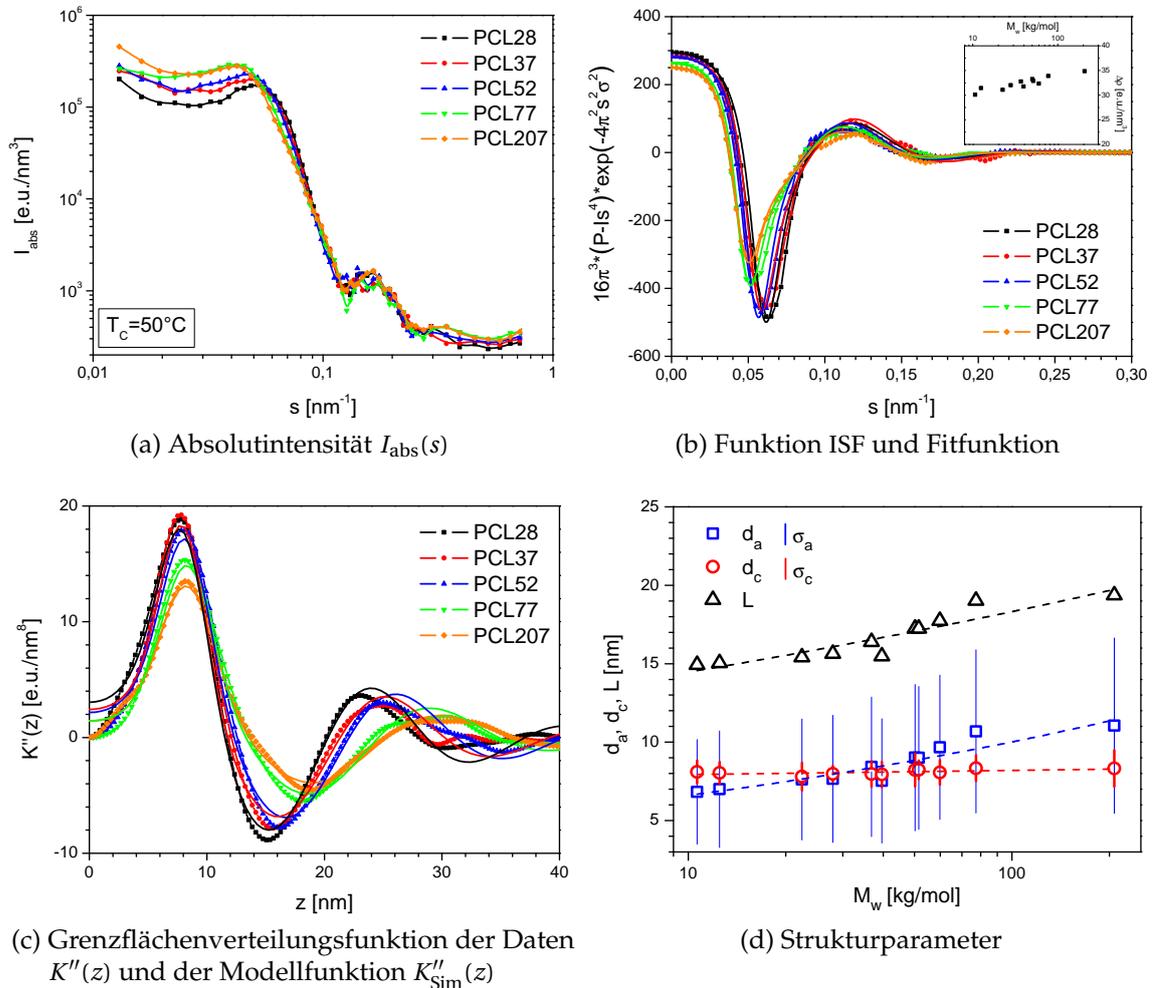


Abb. 5.10: SAXS-Messungen und Datenauswertung für PCL mit unterschiedlichen Molekulargewichten nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 50^\circ\text{C}$

Nach Literaturangaben (siehe Gl. 2.10) steigt in abgeschreckten PE-Proben die amorphe Dicke proportional zur Wurzel des Molekulargewichtes [14]. Versucht man die in diesem Abschnitt vorgestellten Daten auf diese Weise zu beschreiben (vgl. Abb. A.3), ergibt sich im Vergleich zur Literatur ($\gamma(PE) = 0,44 \text{ nm}\sqrt{\text{mol}}/\sqrt{\text{g}}$) für beide Kristallisationstemperaturen ein viel geringerer Anstieg ($\gamma(35^\circ\text{C}) = 0,09 \text{ nm}\sqrt{\text{mol}}/\sqrt{\text{g}}$, $\gamma(50^\circ\text{C}) = 0,13 \text{ nm}\sqrt{\text{mol}}/\sqrt{\text{g}}$).

Ein Unterschied ist die Kristallisationstemperatur. Wie in Kapitel 6 deutlich werden wird, verringert sich in PCL die Verschlaufungsdichte in der amorphen Phase mit zunehmender Kristallisationstemperatur. Wenn z. B. durch ein Abschrecken der Probe ein Entschlaufen während der Kristallisation verhindert wird, könnten diese *entanglements* zu einem stärkeren Anstieg von d_a mit zunehmendem Molekulargewicht führen. Der Anstieg der amorphen Dicke ist jedoch für die tiefere

Kristallisationstemperatur kleiner, was ein Widerspruch zu [14] ist. Die experimentelle Beobachtung in [14] ist für PCL demnach nicht reproduzierbar. Die hier vorgestellten PCL-Daten werden am besten mit einem Anstieg proportional zu $M_w^{0,2}$ beschrieben, was in Abb. 5.11 den blauen Kurven entspricht.

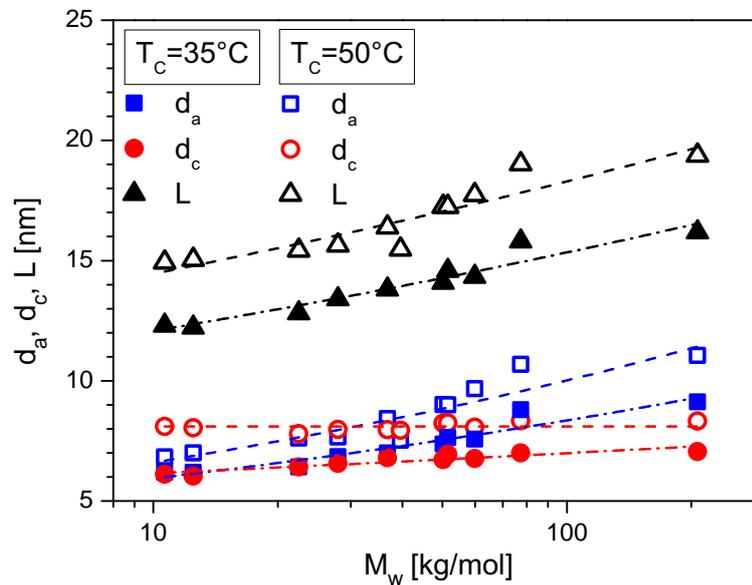


Abb. 5.11: Molekulargewichtsabhängigkeit der Strukturparameter d_a , d_c und L für $T_c = 35^\circ\text{C}$ (volle Symbole) und $T_c = 50^\circ\text{C}$ (offene Symbole)

Für beide Temperaturen und für alle Molekulargewichte konnte die in Kapitel 4 gefundene, charakteristische Morphologie von PCL bestätigt werden. Auch für 50°C stellt sich keine minimale amorphe Dicke ein, was durch die große Verteilungsbreite in Abb. 5.10(d) deutlich wird.

PCL als Polymer ohne Kristalldynamik zeigt i. Allg. nur eine schwache Änderung der teilkristallinen Struktur bei Variation der Kristallisationsbedingungen. Die kristalline Dicke ist entsprechend der klassischen Kristallisationstheorien unabhängig vom Molekulargewicht und wird temperaturabhängig gewählt.

5.2.2. *Crystal-mobile*: Polyethylenoxid

Einige der in diesem Abschnitt vorgestellten PEO-Daten wurden bereits in [70] untersucht. Neu ist für diese Proben die Auswertung der Daten m. H. der in Kapitel 3.2.3 eingeführten Modellfunktion.

Einfluss der Kristallisationstemperatur auf die Morphologie

Die T_c -Abhängigkeit der teilkristallinen Struktur für ein *crystal-mobile* Polymer wird exemplarisch am Bsp. PEO188 analysiert. In Abb. 5.12(a) sind die Absolutintensitäten für verschiedene Kristallisationstemperaturen ($T_c = 45^\circ\text{C}$, 50°C , 55°C , 60°C) gezeigt. Die Peaks verschieben sich mit zunehmendem Molekulargewicht nach links zu kleineren Streuvektoren. Aus den Streudaten wurde wieder die Funktion ISF bestimmt und angepasst, wie in Abb. 5.12(b) dargestellt.

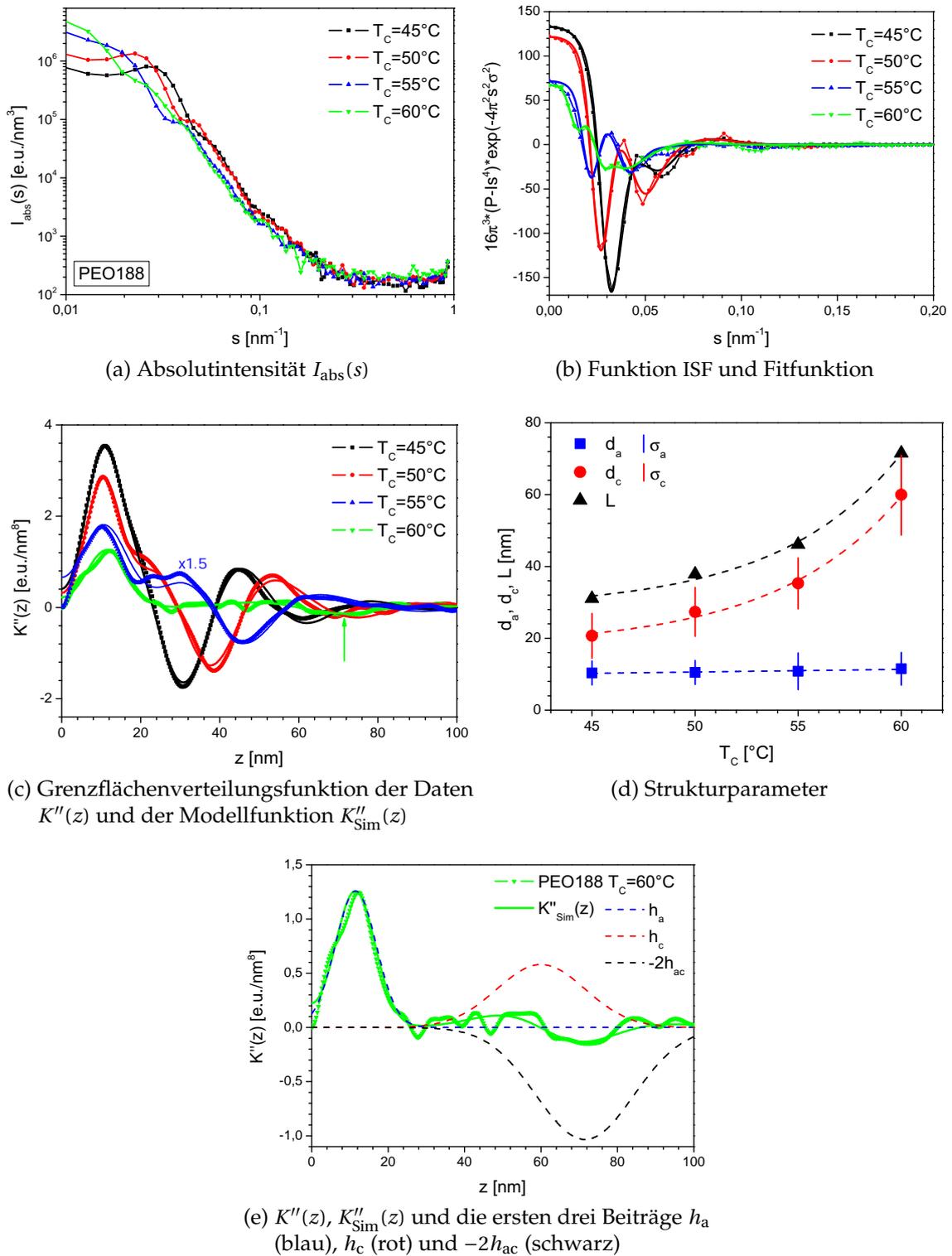


Abb. 5.12: SAXS-Messungen und Datenauswertung für PEO188 nach isothermer Kristallisation bei verschiedenen $T_c = 45^\circ\text{C}$, 50°C , 55°C , 60°C

Daraus wurden die Grenzflächenverteilungsfunktionen der Daten und der Fitfunktion in Abb. 5.12(c) bestimmt. Das erste Maximum, welches der Dicke der amorphen Phase entspricht, verschiebt sich zu größeren Werten, genau wie das der Langperiode entsprechende Minimum. In Abbildung Abb. 5.12(d) sind die Strukturgrößen, die aus dem Fit in Abb. 5.12(b) resultieren, dargestellt.

Der Parameter τ_D/τ_C variiert von $9,1 \cdot 10^{-2}$ für 60°C bis $66,3$ für 45°C . Wie für PCL77 werden im untersuchten Temperaturbereich etwa drei Größenordnungen überstrichen. Im Vergleich zu PCL77 zeigt PEO188 einen deutlich stärkeren Einfluss der Kristallisationstemperatur auf die finale Morphologie. Die amorphe Dicke bleibt nahezu konstant und steigt bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur von $T_c = 30^\circ\text{C}$ auf $T_c = 50^\circ\text{C}$ um $\Delta d_a = 1,18\text{nm}$. Die kristalline Dicke steigt mit $\Delta d_c = 39,31\text{nm}$ stark an. Die Langperiode erhöht sich demnach um $\Delta L = (71,5 - 31,0)\text{nm} = 40,4\text{nm}$. Grund dafür ist die in Kapitel 4 beschriebene Verdickung der Kristallite während der Kristallisation durch die α_c -Relaxation. Der Porod-Parameter sinkt mit Zunahme von T_c durch die größere Langperiode. Die Kristallinität steigt von 67% auf 84% . In Tab. 5.5 sind die Strukturinformationen zusammengefasst.

	d_a [nm]	σ_a [nm]	d_c [nm]	σ_c [nm]	L [nm]	X_c [%]
$T_c = 45^\circ\text{C}$	10,35	3,32	20,67	6,26	31,02	66,6
$T_c = 50^\circ\text{C}$	10,47	3,32	27,34	6,77	37,81	72,3
$T_c = 55^\circ\text{C}$	10,82	5,10	35,28	7,10	46,10	76,5
$T_c = 60^\circ\text{C}$	11,53	4,54	59,98	11,25	71,51	83,9

Tab. 5.5: Strukturparameter d_a , d_c und L sowie die Dickenverteilungen σ_a der amorphen und σ_c der kristallinen Phase für PEO188 mit $\sigma = 2,0\text{nm}$ für alle Temperaturen

Für die höchste Kristallisationstemperatur ist der kristalline Peak sowie die Langperiode in der Grenzflächenverteilungsfunktion schwer zu erkennen. Um zu demonstrieren, dass die Modellfunktion die Struktur weiterhin beschreiben kann, ist in Abb. 5.12(e) die IDF und die Modellfunktion von PEO188 für $T_c = 60^\circ\text{C}$ einzeln dargestellt. Zusätzlich sind für $K''_{\text{Sim}}(z)$ die ersten drei Beiträge h_a (blau), h_c (rot) und $-2h_{ac}$ (schwarz) als gestrichelte Linien eingezeichnet. Der amorphe Beitrag h_a ist gut separiert. Durch die kleine amorphe Dicke und die breite Verteilung der kristallinen Dicken überlagern sich h_c und $-2h_{ac}$ und löschen sich teilweise aus.

Einfluss des Molekulargewichtes auf die Morphologie

Da für PEO188 ein starker Einfluss von T_c auf die Struktur beobachtet wurde, wird die Molekulargewichtsabhängigkeit im Folgenden für 45°C und für 60°C untersucht. Die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreudaten und anschließenden Analyse sind in Abb. 5.13 für 45°C und in Abb. 5.14 für 60°C dargestellt. Zusätzlich sind in Abb. 5.13(d) und Abb. 5.14(d) die Proben PEO53 und PEO187 enthalten. Durch die geringe Wachstumsgeschwindigkeit von PEO6 bei 60°C (vgl. Abb. 5.5) war es nicht möglich die Probe bei dieser Temperatur isotherm zu kristallisieren. Deshalb sind für PEO6 die Daten nach isothermer Kristallisation bei 55°C gezeigt. Die Modellfunktion kann die sehr unterschiedlichen Strukturen gut beschreiben. Lediglich für das kleinste Molekulargewicht gibt es größere Abweichungen. Für

eine übersichtlichere Darstellung ist PEO6 in Abb. 5.14(b) nicht enthalten. Der vollständige Datensatz kann in Abb. A.2 in Anhang A.1 eingesehen werden.

Die Elektronendichtedifferenz für beide Temperaturen ist als Inset in Abb. 5.13(b) und Abb. 5.14(b) gezeigt. Sie ist für PEO6 bei 45°C kleiner als für die restlichen Proben. In [70] wird der größere Anteil von Kettenenden und scharfen Rückfaltungen als Grund genannt. PEO6 bildet somit einen Sonderfall, da in dieser Probe die Ketten nicht oder lediglich einmal gefaltet sind ($R_{\max} = 34,8 \text{ nm}$). Des Weiteren ist die Bestimmung des Porod-Parameters für sehr kleine d_a mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Das Modell gelangt nach Gl. 3.43 an seine Grenzen.

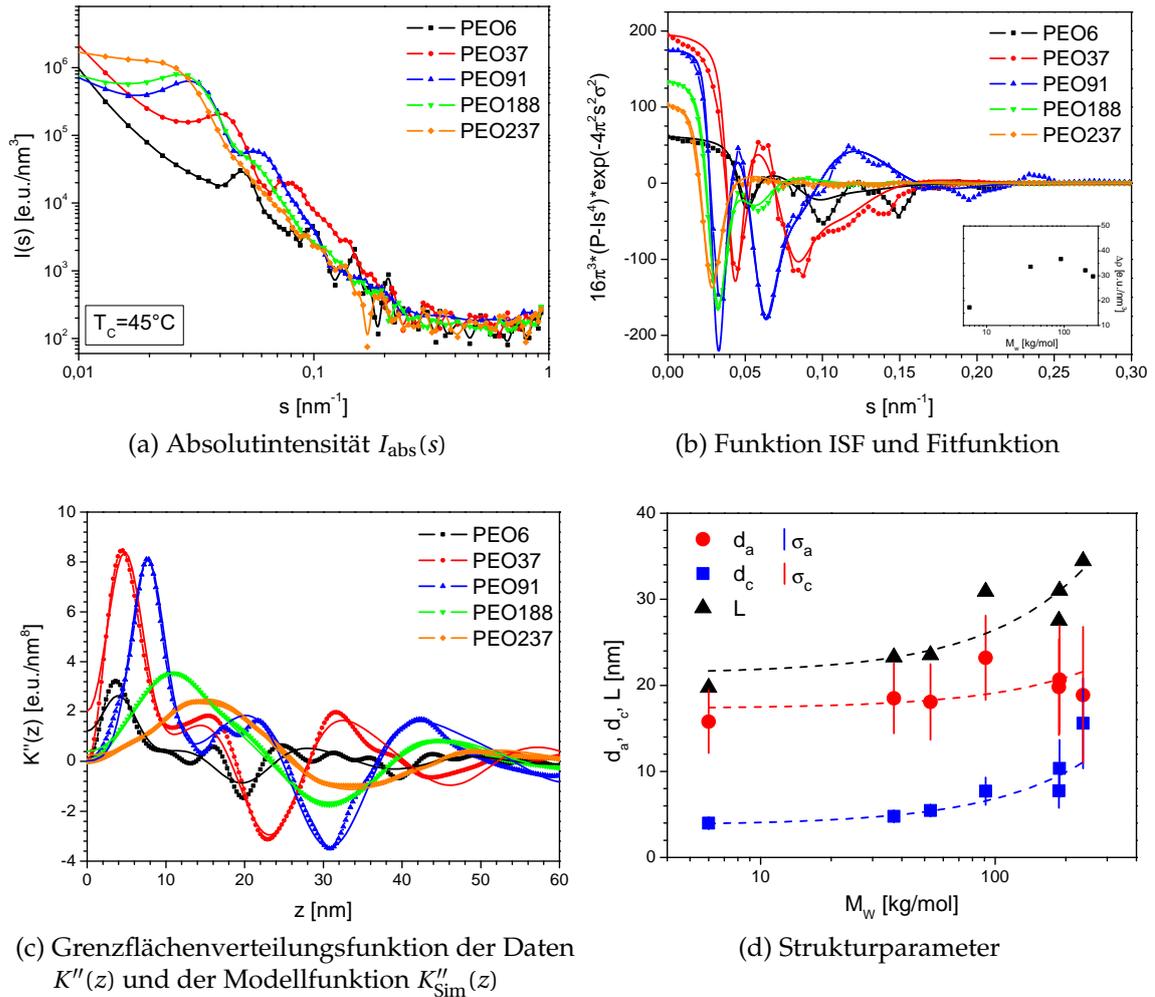


Abb. 5.13: SAXS-Messungen und Datenauswertung für PEO mit unterschiedlichen Molekulargewichten nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 45^\circ\text{C}$

Für $T_c = 45^\circ\text{C}$ steigt die amorphe Dicke mit dem Molekulargewicht um $\Delta d_a = (15,59 - 3,97) \text{ nm} = 11,62 \text{ nm}$. Die kristalline Dicke steigt leicht mit dem Molekulargewicht, insgesamt variieren die Werte aber nur um $d_c = (19,27 \pm 2,31) \text{ nm}$. Die Langperiode erhöht sich, vor allem aufgrund der Zunahme der amorphen Dicke um $\Delta L = (34,46 - 19,74) \text{ nm} = 14,72 \text{ nm}$. Der Porod-Parameter sinkt entsprechend mit dem Molekulargewicht (siehe Gl. 3.21).

Für $T_c = 60^\circ\text{C}$ steigt die amorphe Dicke d_a mit dem Molekulargewicht um $\Delta d_a = (15,34 - 4,95) \text{ nm} = 10,39 \text{ nm}$, d. h. etwa gleich stark wie bei 45°C . Die kristalline Dicke steigt stark um $\Delta d_c = (61,64 - 20,61) \text{ nm} = 41,03 \text{ nm}$ und die Langperiode

5. Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die Morphologie

erhöht sich vor allem durch die Zunahme der kristallinen Dicke um $\Delta L = 51,33$ nm. Bei dieser Temperatur ist der Porod-Parameter für PEO91 zu hoch, was auf Fehler in der Bestimmung der Absolutintensität, z. B. durch eine Luftblase in der Probe, zurückgeführt wird. Er wird deshalb nicht für die Berechnung von $\Delta\rho$ verwendet. Für alle anderen Proben ist $\Delta\rho = (33 \pm 3)$ e.u./nm³.

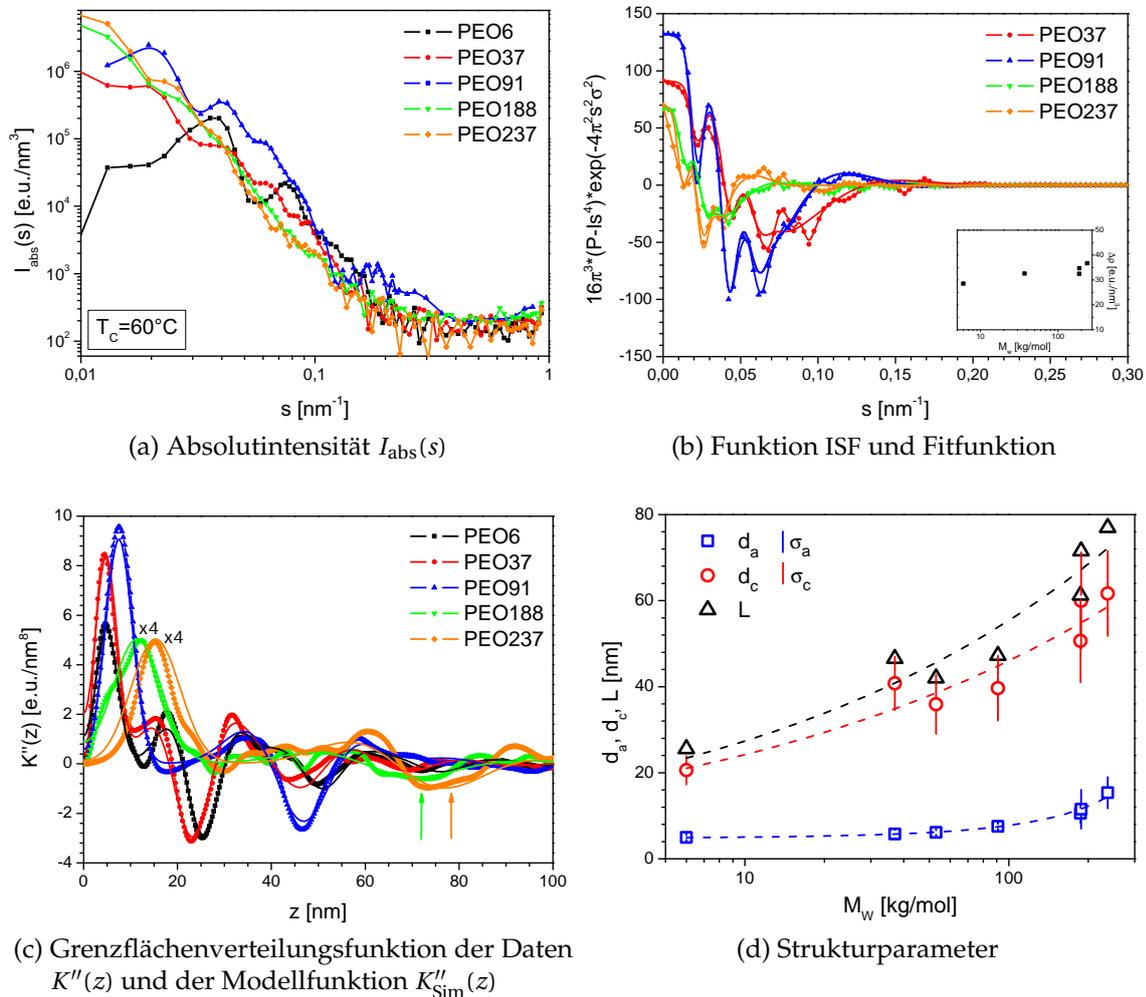


Abb. 5.14: SAXS-Messungen und Datenauswertung für PEO mit unterschiedlichen Molekulargewichten nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 60^\circ\text{C}$

Bei konstanter Temperatur steigt τ_D/τ_C mit dem Molekulargewicht. Trotzdem erreichen große Molekulargewichte bei $T_c = 60^\circ\text{C}$ eine größere kristalline Dicke als kleine M_w . Dieser scheinbare Widerspruch kann durch einen Vergleich der kristallinen Dicken mit der Knäuelgröße aufgelöst werden. Betrachtet man die Verdickung bezüglich der Knäuelgröße, also d_c normiert auf $2R_0$, sinkt diese mit zunehmendem τ_D/τ_C . Wie lässt sich dieses Ergebnis interpretieren? Bei Erhöhung der Temperatur wird die α_c -Relaxation schneller, also wird die Zeit τ_c für einen Sprung kleiner. Gleichzeitig steigt aber nach Gl. 4.10 die Reorganisationszeit τ_R durch die steigende Kristallitdicke.

Abb. 5.15(a) zeigt eine Abschätzung für τ_R in Abhängigkeit von τ_D/τ_C . Um τ_R für möglichst viele Temperaturen darstellen zu können, wurden die Werte von d_c mittels einer Exponentialfunktion angepasst, was für PEO188 in Abb. 5.12(e) der

rot gestrichelten Kurve entspricht. Die tatsächlich gemessenen d_c Werte sind als offene Symbole gekennzeichnet. Es wird nach Kapitel 4.3 angenommen, dass der Sprungprozess ein lokaler Vorgang und somit unabhängig vom Molekulargewicht ist. Für alle Proben, bis auf PEO237, ist bei einem bestimmten Wert von τ_D/τ_C ein Minimum zu sehen, für kleinere Werte von τ_D/τ_C steigt τ_R . Eine Verringerung von τ_D/τ_C entspricht bei konstantem Molekulargewicht einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Um die jeweilige Kristallitdicke zu erreichen, ist für höhere Temperaturen also mehr Zeit notwendig. Hervorzuheben ist, dass τ_R für alle Proben im gezeigten Temperaturbereich lediglich um eine Größenordnung schwankt. Sie ist immer deutlich kleiner als τ_C (Vergleiche Abb. 5.6(a)). Die α_c -Relaxation ist demnach nicht der limitierende Faktor für die finale kristalline Dicke, sie ist im untersuchten Temperatur- und Molekulargewichtsbereich immer aktiv.

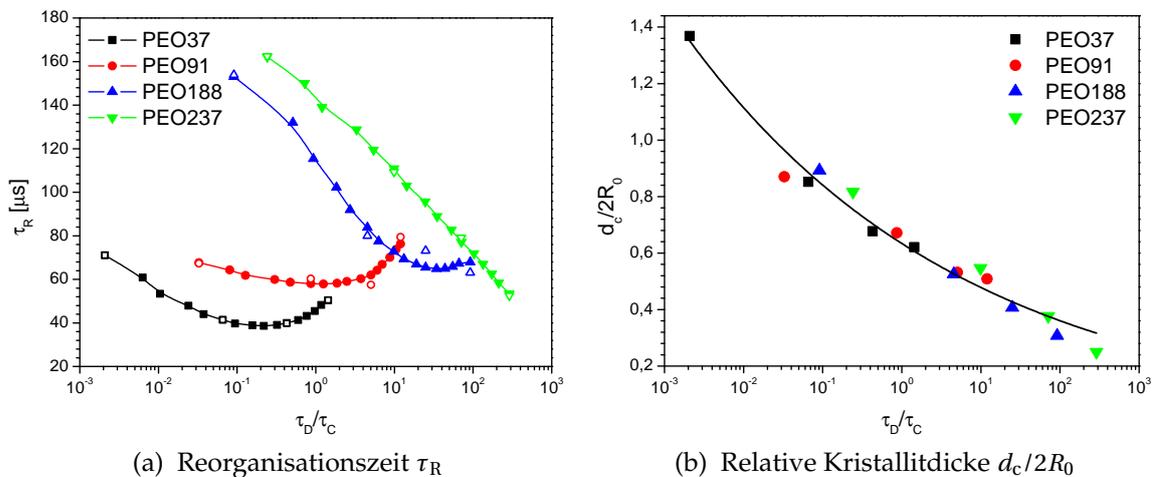


Abb. 5.15: (a) Reorganisationszeit und (b) relative Kristallitdicke in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen. Je weiter man sich dem Limit der schnellen Kristallisation nähert (τ_D/τ_C wird größer), desto geringer ist die relative Verdickung der kristallinen Lamellen.

Was die beobachtete Struktur tatsächlich bestimmt, kann mit einem Vergleich von $d_c/2R_0$ mit τ_D/τ_C , dargestellt in Abb. 5.15(b), begründet werden. Trägt man $d_c/2R_0$ als ein Maß für die Dicke bzw. Verdickung bezogen auf $2R_0$, in Abhängigkeit von τ_D/τ_C auf, erhält man eine Art Masterkurve, die einem Potenzgesetz folgt. Je schneller die Kristallisation im Vergleich zur Schmelzdynamik ist (τ_D/τ_C wird größer), desto geringer ist die relative Verdickung der kristallinen Dicke. Sie variiert auf einer logarithmischen Skala mit dem Parameter τ_D/τ_C . Die absolute Dicke wird durch das Molekulargewicht bzw. die Knäuelgröße festgelegt. Somit ist die α_c -Relaxation für das Wachsen dicker Kristalle notwendig, das Dickenwachstum ist aber durch die Schmelzdynamik behindert. Es ist anzunehmen, dass die amorphe Dicke jeweils einen minimalen Wert erreicht, da τ_R für alle Temperaturen viel kleiner als τ_C ist. Sie nimmt aber mit dem Molekulargewicht zu. Ein möglicher Grund ist das in Kapitel 6 erläuterte mehrfache Fixieren einer Kette im Kristall. Für größere M_w ist die Entschlaufung erschwert.

Abb. 5.16 fasst die Molekulargewichtsabhängigkeit der Strukturparameter für beide Kristallisationstemperaturen zusammen. Die Strukturparameter sind außerdem in Tab. A.2 in Anhang A.1 für alle Proben zu finden. Die Kristallitdicke steigt für

60°C stark mit dem Molekulargewicht, für 45°C ist sie praktisch unabhängig von M_w . Die M_w -Abhängigkeit der amorphen Phase ist für beide Temperaturen ähnlich. Sie wird für PEO am besten durch eine in Abb. 5.16 als blau gestrichelte Linien zu erkennende Exponentialfunktion beschrieben. Das Molekulargewicht nimmt vor allem bei den großen Molekulargewichten (PEO187, PEO188, PEO237) zu. Mit dem von [14] postulierten Anstieg $\propto \sqrt{M_w}$ lassen sich die Daten schlechter beschreiben. Die amorphe Dicke weicht vom $\sqrt{M_w}$ -Verlauf ab (vgl. Abb. A.3). In dieser Auftragung hätte PEO für beide Kristallisationstemperaturen den Anstieg $\gamma(\text{PEO}) = 0,23 \text{ nm}\sqrt{\text{mol}}/\sqrt{\text{g}}$, welcher wieder geringer ist als für PE in [14].

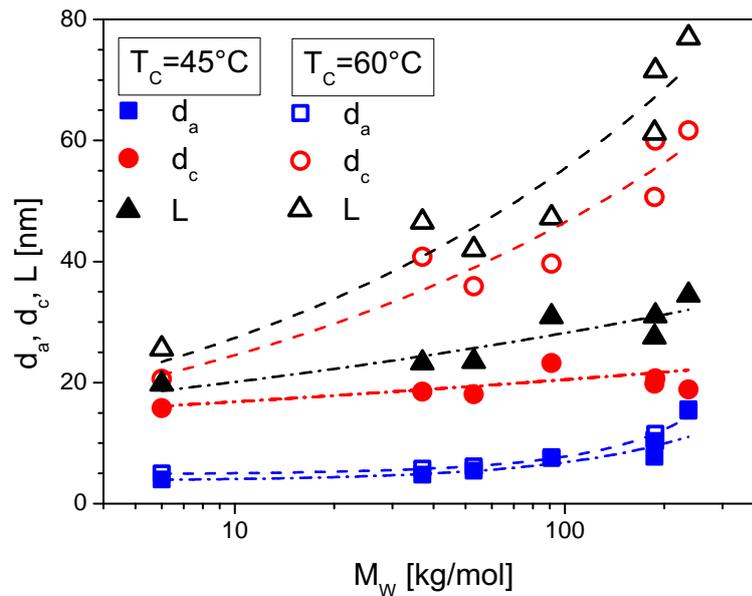


Abb. 5.16: Strukturparameter d_a , d_c , L für $T_c = 45^\circ\text{C}$ (volle Symbole) und $T_c = 60^\circ\text{C}$ (offene Symbole)

5.2.3. Vergleich der Modellsysteme

Bisher wurde gezeigt, dass die Struktur von PCL wenig abhängig von der Kristallisationstemperatur und dem Molekulargewicht ist. Die Morphologie von PEO ändert sich im Vergleich dazu stark. Grund dafür ist die unterschiedliche Kristalldynamik, denn die α_c -Relaxation ermöglicht eine Verdickung der kristallinen Phase während der Kristallisation (siehe Kapitel 4). Das Ausmaß der Verdickung ist abhängig vom Verhältnis τ_D/τ_C . Ein Vergleich der Strukturparameter zwischen PEO und PCL in einer dreidimensionalen Darstellung ist in Abb. A.4 in Anhang A.1 zu finden.

Vergleich der Knäueldimension in der Schmelze mit der Morphologie

Abb. 5.17(a) zeigt für beide Proben einen Vergleich der Knäueldimension $2R_0$ mit der Langperiode L für jeweils zwei Temperaturen. Für PCL ist keine Korrelation der Langperiode mit $2R_0$ erkennbar (offene und geschlossene Kreise). Je höher das Molekulargewicht ist, desto mehr Lamellen können innerhalb eines Knäuels wachsen. Für PEO, kristallisiert bei 60°C , ist die Langperiode (offene Dreiecke) im

Bereich der Knäueldimension oder sogar größer. In einer Kugel mit dem Radius R_0 befindet sich immer nur eine Lamelle. Bei 45°C ist in dieser Auftragung analog zu PCL keine Abhängigkeit der Langperiode (geschlossene Dreiecke) von $2R_0$ erkennbar.

Abb. 5.17(b) stellt, wie für PEO bereits in Abb. 5.15(b) gezeigt, die auf $2R_0$ normierte kristalline Dicke in Abhängigkeit von τ_D/τ_C für PEO und PCL dar. Es wurden verschiedene Molekulargewichte bei jeweils vier unterschiedlichen T_c kristallisiert. Je schneller die Kristallisation im Vergleich zur Schmelzdynamik ist (τ_D/τ_C wird größer), desto geringer ist die relative kristalline Dicke. Man erkennt einen polymer-spezifischen universellen Kurvenverlauf, der für PEO (durchgezogene Linie) viel stärker abfällt als für PCL (gestrichelte Linie). Für PCL ist dieser Zusammenhang trivial und resultiert aus den unterschiedlichen Knäueldurchmessern der verschiedenen Proben. Es bestätigt sich erneut die geringe Sensitivität der Morphologie von PCL auf die Kristallisationsbedingungen.

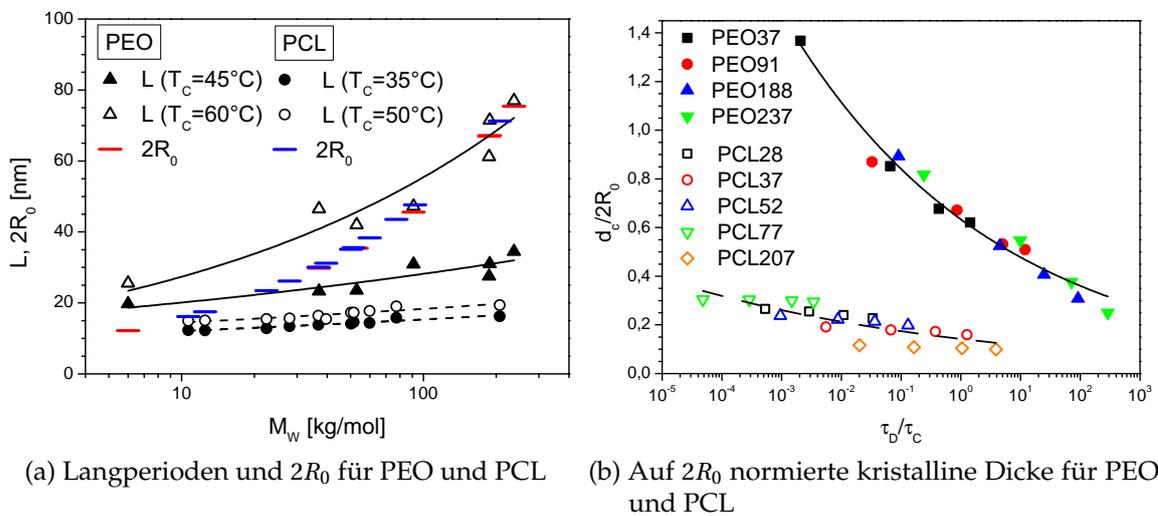


Abb. 5.17: (a) Vergleich der Langperiode L für PEO (Dreiecke) und PCL (Kreise) für jeweils zwei Kristallisationstemperaturen mit der Knäueldimension $2R_0$ (b) Universelle Abhängigkeit für $d_c/2R_0$ von τ_D/τ_C für PEO (geschlossene Symbole) und PCL (offene Symbole)

Temperexperimente

Zum Abschluss des Kapitels werden die Ergebnisse der Rolle der Reorganisation nach Abschluss der Kristallisation vorgestellt. In einem Temperexperiment [70] wurde für PEO188 mittels SAXS bestätigt, dass die teilkristalline Struktur während der isothermen Kristallisation entsteht und nicht durch nachträgliche Reorganisation zu erreichen ist. Die α_c -Relaxation kann nur während der Kristallisation an der Wachstumsfront zu einer starken Reorganisation führen.

Abb. 5.18(a) zeigt die Entwicklung der Strukturparameter während eines Temperexperimentes. Während der (schnellen) Kristallisation bei 45°C werden viele Verschlaufungen durch den Einbau in die Lamellen fixiert. Beim anschließenden schrittweisen Aufheizen und Tempern bei 60°C schmelzen und rekristallisieren die Lamellen im Falle von PEO nicht, sondern sie verdicken sich. Damit ist es nicht möglich, die im Kristall fixierten Verschlaufungen im selben Maße zu lösen, wie

bei einer Kristallisation direkt bei 60°C. Kristallisiert man die Probe direkt bei 60°C, können mehr Verschlaufungen während der Kristallisation aufgelöst werden und dadurch eine größere Kristallitdicke erreicht werden. Dadurch ist die kristalline Dicke (roter Strich) und die Langperiode (schwarzer Strich) für die bei 60°C isotherm kristallisierte Probe wesentlich größer.

Im Falle von PCL findet eine Reorganisation durch kontinuierliches Schmelzen und Rekristallisieren während des Temperns statt [113]. Abb. 5.18(b) zeigt ebenfalls ein Temperexperiment für PCL37. Die Probe wurde in flüssigem Stickstoff kristallisiert. Während des schrittweisen Heizens steigen die Strukturparameter. Da jedoch nicht alle Lamellen gleichzeitig aufschmelzen, kann auch bei PCL die isotherm kristallisierte Struktur nicht durch Tempern erreicht werden [113].

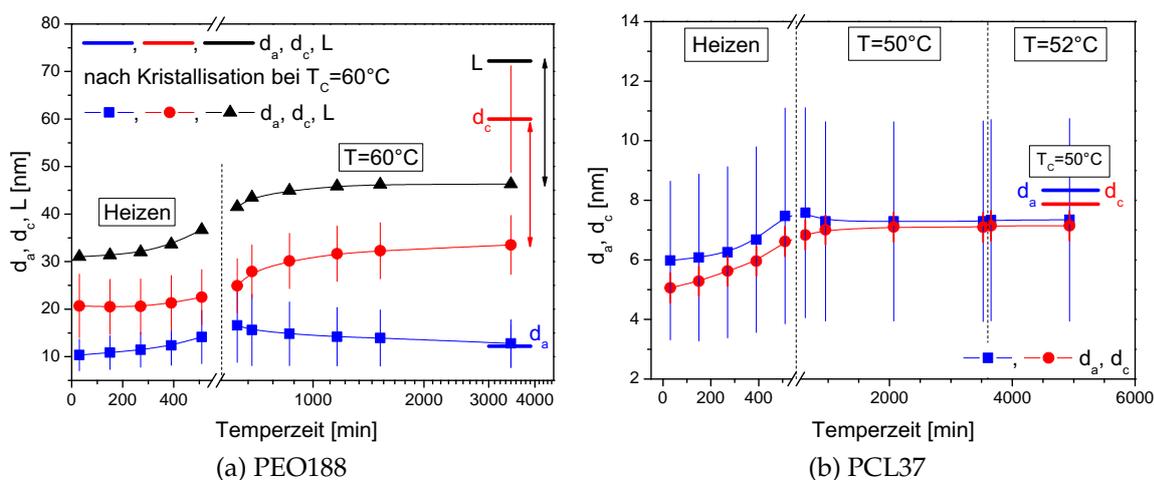


Abb. 5.18: (a) Vergleich der Strukturparameter für PEO188 nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 60^\circ\text{C}$ (Linien) und nach Kristallisation bei $T_c = 45^\circ\text{C}$ und anschließendem schrittweisen Aufheizen und Tempern bei 60°C (Messungen von A. Petzold)

(b) Vergleich der Strukturparameter für PCL37 nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 50^\circ\text{C}$ (Linien) und nach Kristallisation in flüssigem Stickstoff und anschließendem schrittweisen Aufheizen und Tempern bei 50°C und 52°C (Heizmessung von M. Schulz)

5.3. Anhang

Im Anhang speziell für dieses Kapitel werden Messungen gezeigt, die für die Interpretation der Daten nicht zwingend notwendig sind, jedoch die bisherigen Resultate bestätigen. Ein Vergleich der SAXS-Ergebnisse mit DSC und NMR untermauert die Anwendbarkeit der Modellfunktion für die Auswertung der SAXS-Daten.

Dickenverteilung der amorphen und kristallinen Phase

In Kapitel 4.1 wurde die Abhängigkeit der Dickenverteilung der amorphen und kristallinen Phase bereits für PCL60 und PCL91 für verschiedene T_c untersucht. Abb. 5.19(a) und Abb. 5.19(b) zeigen die absoluten Dickenverteilungen $\sigma_{a/c}$ der

amorphen (blaue Vierecke) und kristallinen (rote Kreise) Phase für PEO und PCL für jeweils eine hohe (offene Symbole) und eine niedrige (geschlossene Symbole) Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Abb. 5.19(c) und Abb. 5.19(d) zeigen die relativen Dickenverteilungen $\sigma_{a/c}^{\text{rel}} = \sigma_{a/c}/d_{a/c}$.

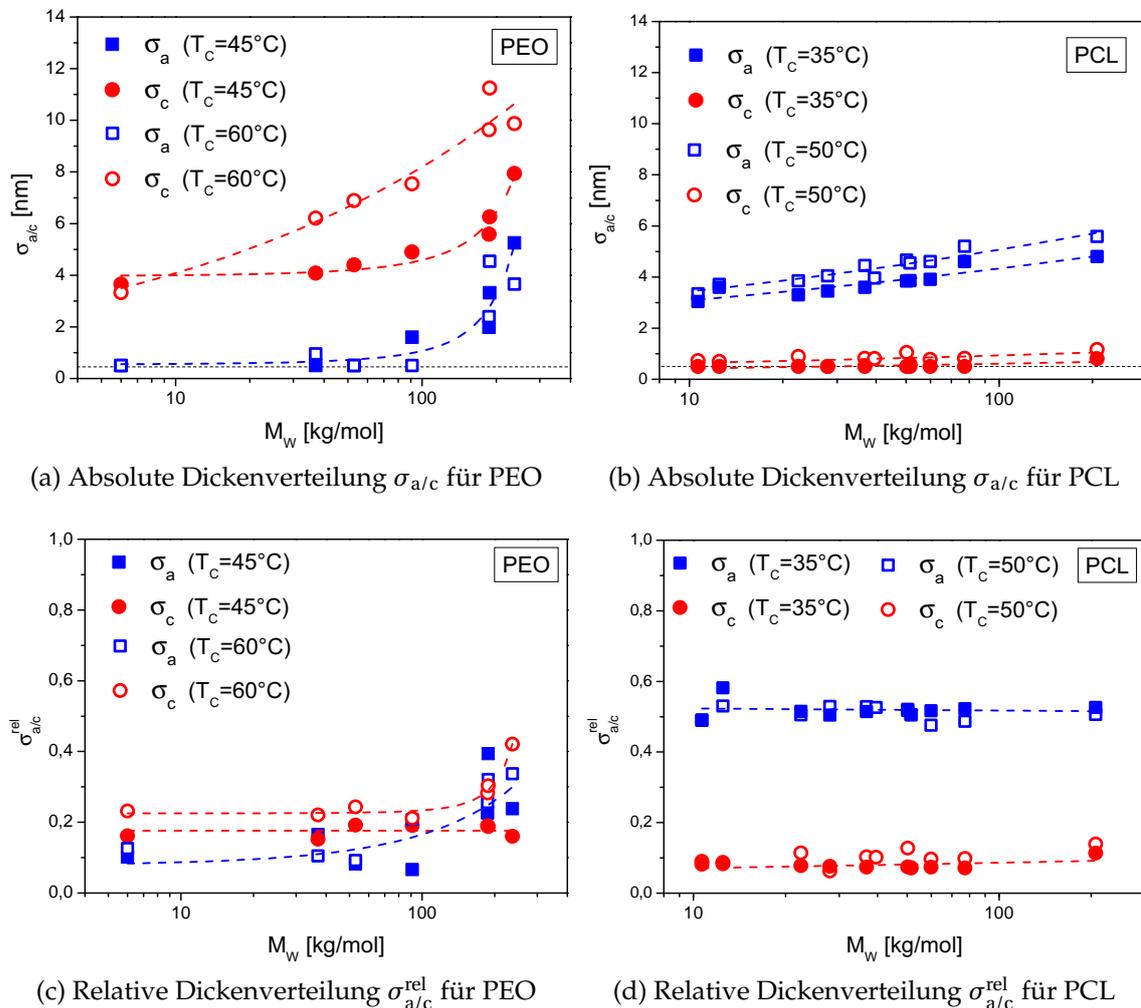


Abb. 5.19: Absolute und relative Dickenverteilungen der amorphen (blaue Vierecke) und kristallinen (rote Kreise) Phase für (a),(c) PEO und (b),(d) PCL für eine tiefe (geschlossene Symbole) und eine hohe (offene Symbole) Kristallisationstemperatur

Die grundsätzliche Beobachtung ist analog zu Kapitel 4.1. Für PEO ist die amorphe Dicke gut definiert, für PCL die kristalline Dicke. Gut definiert bezieht sich dabei immer auf den Vergleich mit der jeweils anderen Phase. Dieses Ergebnis gilt unabhängig von der Kristallisationstemperatur und dem Molekulargewicht. In Tab. A.1 und Tab. A.2 in Anhang A.1 sind die Werte für die absoluten und relativen Verteilungen zusammengefasst. PCL zeigt eine geringe Zunahme von σ_c mit dem Molekulargewicht, die kristalline Dickenverteilung ist aber immer sehr schmal im Vergleich zu σ_a , welche eine stärkere Molekulargewichtsabhängigkeit hat. Die Verteilungen für PCL sind für die höhere Temperatur etwas größer. Da dort aber auch die Strukturen größer sind, bleibt das Verhältnis $\sigma_{a/c}/d_{a/c}$, also die relative Verteilung $\sigma_{a/c}^{\text{rel}}$ konstant. Sie beträgt für die amorphe Phase $\sigma_a^{\text{rel}} \approx 0,5$ und für die

kristalline Phase $\sigma_c^{\text{rel}} \approx 0,1$ und verdeutlicht ebenfalls, dass die kristalline Phase besser definiert ist als die amorphe Phase.

Für PEO ist das Ergebnis nicht eindeutig. Die Breite der Verteilungen steigt für beide Temperaturen, stärker als in PCL, mit dem Molekulargewicht an. Die Verteilung der kristallinen Dicke ist für hohe Temperaturen größer als für niedrige. Die Verteilung der amorphen Dicke ist unabhängig von der Kristallisationstemperatur, da die α_c -Relaxation bei beiden Temperaturen viel schneller als τ_c ist. Es kann immer eine M_w -abhängige, minimale amorphe Dicke erreicht werden. Bezogen auf die relativen Verteilungen liefert σ_a^{rel} ein analoges Ergebnis. Die relative Dickenverteilung σ_a^{rel} ist nur von M_w abhängig, nicht von T_c . Warum σ_c^{rel} bei 45°C mit M_w steigt und für 60°C unabhängig ist bleibt unklar.

Vergleich der SAXS-Ergebnisse mit DSC und NMR

Die Ermittlung der Kristallinität erfolgte neben der Röntgenkleinwinkelstreuung mit Hilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR). SAXS misst eine lineare Kristallinität $X_c = \frac{d_c}{L}$, die dem kristallinen Volumenanteil $X_c = \frac{V_c}{V}$ der Probe entspricht. Mit DSC und NMR (siehe Kapitel 4.2) wird der kristalline Gewichtsanteil $W_c = \frac{m_c}{m}$ gemessen. Beide Definitionen der Kristallinität sind über die Massendichte ρ und der kristallinen Dichte ρ_c verknüpft: $W_c = \frac{\rho_c}{\rho} X_c$.

SAXS und DSC

Das in dieser Arbeit verwendete DSC ist ein UNIX DSC7 Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter (engl. *power compensation DSC*) von Perkin Elmer. In Abb. 5.20 ist der schematische Aufbau dieser DSC-Apparatur dargestellt.

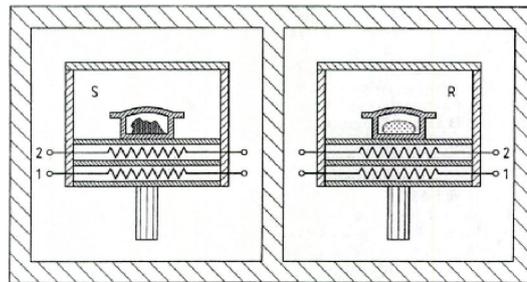


Abb. 5.20: Schematischer Aufbau einer DSC-Apparatur [115]

Probe (S) und Referenz (R) befinden sich in Gefäßen in thermisch voneinander getrennten Kammern. Die Temperaturregelung von Probe und Referenz (leeres Gefäß) erfolgt separat. Das Aufheizen bzw. Abkühlen beider Gefäße erfolgt mit der Heizrate $\beta = \frac{dT}{dt}$. Die Temperaturen von Probe T_S und Referenz T_R sollen dabei während der gesamten Messung gleich sein. Damit $T_S = T_R$ gilt, sind verschieden große Heizleistungen P [J/s] nötig. Die Differenz der Heizleistungen von Probe (P_S) und Referenz (P_R) entspricht dem Wärmestrom $\Phi = \frac{\delta Q}{dt}$ [J/s], also der pro Zeit t ausgetauschten Wärme δQ :

$$\Phi = \Delta P = P_S - P_R. \quad (5.11)$$

Asymmetrien zwischen der Masse von Proben- und Referenzgefäß können mit einer Leermessung (Basis) korrigiert werden ($\Phi = \Delta P - \Delta P_{\text{Basis}}$) [115].

Aus dem gemessenen Wärmestrom kann nach Gl. 5.12 mit bekannter Probenmasse m und Heizrate β die spezifische Wärmekapazität c_p mit der Einheit J/gK berechnet werden [116]:

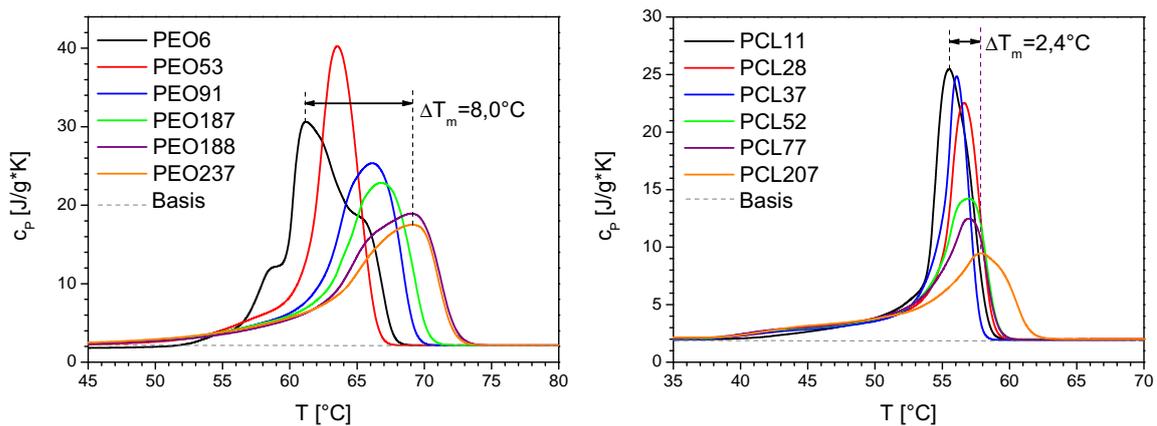
$$\Phi = c_p \beta m. \quad (5.12)$$

Für die Bestimmung der Kristallinität mittels DSC wurden jeweils sechs verschiedene Molekulargewichte für PEO und PCL verwendet. Aus der Schmelze ($\approx 85^\circ\text{C}$) wurden die Proben mit einer Rate von 40K/min bis zur gewünschten Kristallisationstemperatur abgekühlt und isotherm kristallisiert. Nach Abschluss der isothermen Kristallisation wurden die Proben auf 20°C abgekühlt und anschließend mit $\beta = 10\text{K/min}$ aufgeheizt.

Während des Aufheizens finden Reorganisationsprozesse in der Probe statt. Diese können i. Allg. nur für sehr hohe Heizraten, wie es die *fast scanning calorimetry* (z. B. das Flash-DSC) ermöglicht, verhindert werden [116].

Für PEO und PCL stimmten in einem Vergleich von DSC- und Flash-DSC-Messungen die ermittelten Kristallinitäten für beide Methoden im Rahmen der Messunsicherheit überein [113]. Aus diesem Grund wird die weniger aufwendige konventionelle DSC für die Bestimmung der Kristallinität genutzt.

Abb. 5.21 zeigt die spezifische Wärmekapazität c_p für beide Probensysteme in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.



(a) Spezifische Wärmekapazität c_p für PEO kristallisiert bei $T_c = 45^\circ\text{C}$ (b) Spezifische Wärmekapazität c_p für PCL kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$

Abb. 5.21: Spezifische Wärmekapazität c_p für verschiedene Molekulargewichte von (a) PEO und (b) PCL für das Aufheizen ($\beta = 10\text{K/min}$) nach isothermer Kristallisation

PEO wurde bei 45°C , PCL bei 35°C kristallisiert. Diese Temperaturen wurden aus Zeitgründen gewählt. Die Schmelztemperatur (Peaktemperatur) für PCL ist im DSC im Vergleich zu SAXS ($T_m^{\text{SAXS}} \approx 60^\circ\text{C}$) niedriger. PEO zeigt eine größere Variation der Schmelztemperatur ($\Delta T_m^{\text{DSC}} = 8\text{K}$) als PCL ($\Delta T_m^{\text{DSC}} = 2,4\text{K}$).

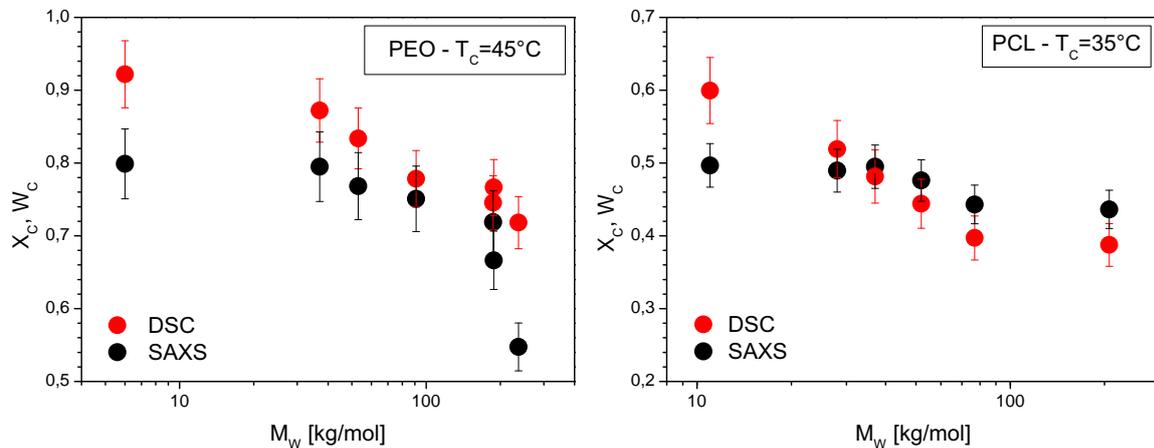
Die aus den DSC-Experimenten ermittelte Kristallinität berechnet sich aus dem Verhältnis der Schmelzenthalpie ΔH der Probe und der Schmelzenthalpie ΔH_c einer zu 100% kristallinen Probe:

$$W_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} \quad (5.13)$$

ΔH entspricht der Fläche des Schmelzpeaks nach Abzug der Basis. Literaturangaben für ΔH_c schwanken für PCL zwischen 135J/g [117] und 157J/g [118].

5. Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die Morphologie

Hier wurde der Mittelwert aus beiden Werten verwendet und die Abweichung als Fehler für die DSC-Messungen genutzt. Für PEO ist $\Delta H_c = 197 \text{ J/g}$ [118] und es wurde ein Fehler von 5% angenommen. Der Fehler der SAXS-Messungen wurde in Kapitel 5.2.1 mit 6% abgeschätzt. Ein Vergleich der aus SAXS und DSC ermittelten molekulargewichtsabhängigen Kristallinitäten ist für PEO in Abb. 5.22(a) und für PCL in Abb. 5.22(b) dargestellt.



(a) DSC- und SAXS-Kristallinitäten für PEO kristallisiert bei $T_c = 45^\circ\text{C}$ (b) DSC- und SAXS-Kristallinitäten für PCL kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$

Abb. 5.22: Aus SAXS und DSC ermittelte Kristallinitäten für verschiedene Molekulargewichte von (a) PEO und (b) PCL

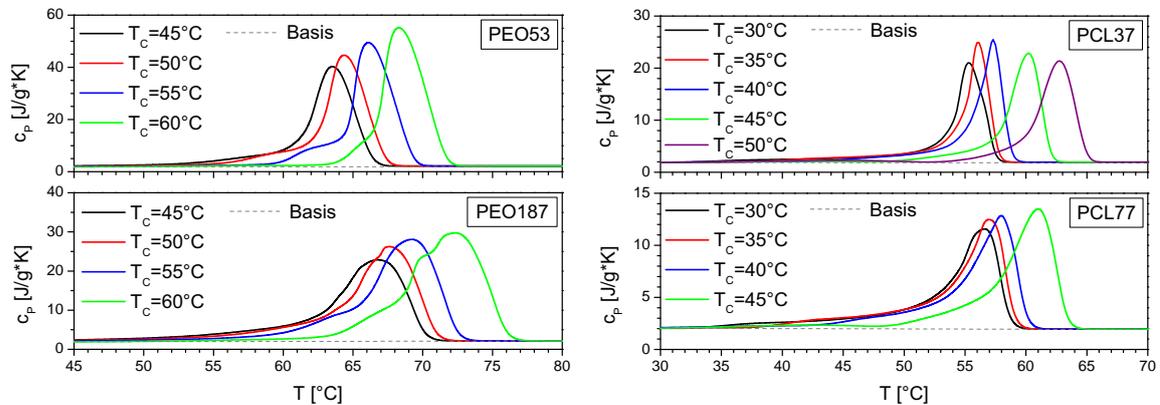
Für PEO sind die aus DSC ermittelten Kristallinitäten für alle Molekulargewichte höher. Im Rahmen der Messunsicherheit stimmen die Kristallinitäten für mittlere Molekulargewichte überein. Für das kleinste und größte Molekulargewicht in PEO weicht die Kristallinität stärker ab. Bei PCL weicht ebenfalls das kleinste Molekulargewicht stärker ab als die Fehlertoleranz. Möglicherweise ist das für die SAXS-Auswertung angenommene Zweiphasenmodell bei sehr hohen/niedrigen Molekulargewichten zu einfach. Für PEO6 zeigte die Modellfunktion in Abb. 5.13 größere Abweichungen. PEO237 hat eine sehr breite Verteilung der Strukturparameter, woraus eine größere Unsicherheit in der SAXS-Kristallinität folgt.

Für jeweils zwei Molekulargewichte pro Modellsystem wurden die Kristallinitäten in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur untersucht. In Abb. 5.23(a) ist die spezifische Wärmekapazität für PEO53 und PEO187 für das Aufheizen nach isothermer Kristallisation bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen $T_c = 45 \dots 60^\circ\text{C}$ dargestellt.

Aufgrund der unterschiedlichen Lamellendicke, die sich für die einzelnen Kristallisationstemperaturen bildet, ist auch der Schmelzpeak abhängig von T_c . Die Mobilität der Polymerketten führt bereits im Kristallisationsprozess zu einer Stabilisierung der Lamellen, welche eine Reorganisation der Lamellen für einen größeren Temperaturbereich verhindert [113]. Die beobachteten Schultern vor dem eigentlichen Maximum könnten durch verschiedene Populationen von Lamellendicken, die bei unterschiedlichen Temperaturen schmelzen, verursacht werden (vergleiche Abb. 4.9).

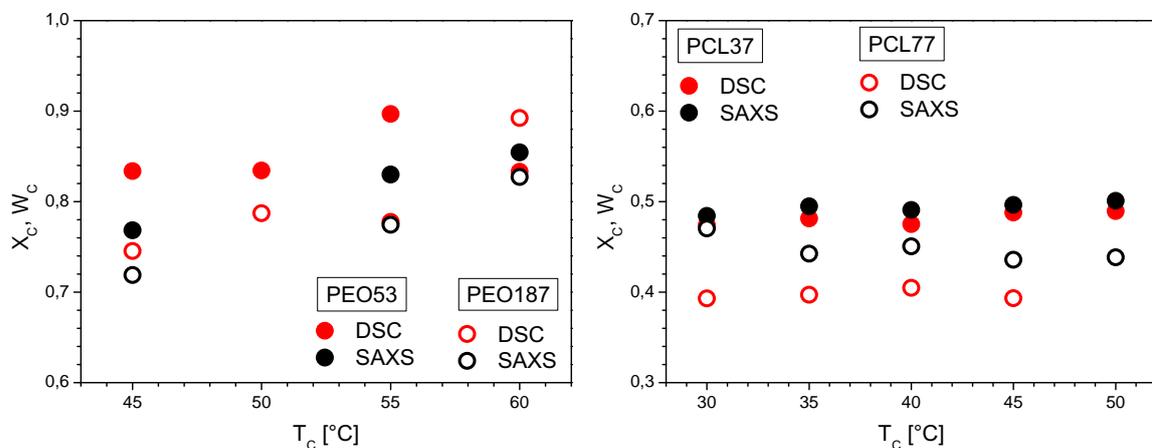
Für PCL ist in Abb. 5.23(b) ebenfalls eine Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Kristallisationstemperatur erkennbar. Auch der Schmelzpeak der reorga-

nisierter Struktur wird durch T_c beeinflusst [113]. Die aus den DSC-Messungen ermittelten Kristallinitäten wurden wieder mit den aus SAXS-Experimenten gewonnenen Kristallinitäten verglichen. Auf das Einzeichnen der Fehler wurde hier verzichtet. Abb. 5.24(a) stellt die temperaturabhängigen Kristallinitäten für PEO53 und PEO187 dar.



(a) Spezifische Wärmekapazität c_p für PEO kristallisiert bei verschiedenen $T_c = 45...60^\circ\text{C}$ (b) Spezifische Wärmekapazität c_p für PCL kristallisiert bei verschiedenen $T_c = 30...50^\circ\text{C}$

Abb. 5.23: Spezifische Wärmekapazität c_p für (a) PEO und (b) PCL für das Aufheizen ($\beta = 10\text{K/min}$) nach isothermer Kristallisation bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen T_c



(a) DSC- und SAXS-Kristallinitäten für PEO53 und PEO187 kristallisiert bei $T_c = 45...60^\circ\text{C}$ (b) DSC- und SAXS-Kristallinitäten für PCL37 und PCL77 kristallisiert bei $T_c = 30...50^\circ\text{C}$

Abb. 5.24: Aus SAXS und DSC ermittelte Kristallinitäten für jeweils zwei bei verschiedenen T_c kristallisierte (a) PEO- und (b) PCL-Proben

Beide Methoden liefern vergleichbare Ergebnisse, die innerhalb der Fehlertoleranzen liegen. Auch für PCL stimmen die in Abb. 5.24(b) dargestellten Kristallinitäten innerhalb der Fehler überein. Einzige Ausnahme ist PCL77, kristallisiert bei 30°C . Tendenziell sind die DSC-Kristallinitäten für PEO höher als die SAXS-Kristallinitäten, für PCL verhält es sich umgekehrt. Der Grund dafür ist unklar.

SAXS und NMR

Für den Vergleich von SAXS- und NMR-Messungen wurden in einem eigens konstruierten Ofen die Proben im Vakuum isotherm kristallisiert. Anschließend wurde jeweils ein Teil der Probe mit SAXS und NMR gemessen. Beide Messungen wurden für PEO simultan und sofort nach Abschluss der Kristallisation durchgeführt, um eventuelle Alterungseffekte auszuschließen. Für PCL konnte dieser Effekt ausgeschlossen werden [104]. Die Präparation im Ofen ist ein Vorteil für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Für den Vergleich der SAXS- und DSC-Messungen mussten die Proben im jeweiligen Gerät kristallisiert werden. Eine unterschiedliche Temperaturkalibrierung kann insbesondere bei PEO zu Abweichungen der Kristallinität führen.

Die von R. Kurz durchgeführten NMR-Messungen erfolgten analog wie in Kapitel 4.2 beschrieben. Aus einem Fit des aufgenommenen FID lässt sich der amorphe f_a , kristalline f_c und intermediäre f_i Anteil in der Probe ermitteln. In Tab. 5.6 sind die aus SAXS ermittelten Strukturparameter inklusive kristallinem Anteil X_c und die aus NMR ermittelten Anteile f_a , f_i , f_c zusammengefasst.

Probe	T_c [°C]	d_a [nm]	d_c [nm]	L [nm]	f_a	f_i	f_c	X_c
PCL37	25	6,4	6,0	12,4	0,27	0,13	0,60	0,48
PCL37	50	8,1	8,1	16,2	0,41	0,06	0,53	0,50
PCL77	25	7,7	6,6	14,3	0,55	0,07	0,38	0,46
PCL77	50	10,3	8,3	18,6	0,51	0,05	0,44	0,45
PEO53	30	4,7	14,9	19,6	0,21	0,03	0,76	0,76
PEO53	55	5,7	27,2	32,9	0,18	0,01	0,81	0,83
PEO187	30	7,0	15,8	22,8	0,23	0,02	0,75	0,70
PEO187	55	8,9	30,5	39,4	0,24	0,02	0,74	0,77

Tab. 5.6: Strukturparameter und Kristallinität aus SAXS (X_c) und Anteile f_a , f_i , f_c aus NMR im Vergleich

Der kristalline Anteil f_c entspricht der NMR-Kristallinität. Auch hier findet sich eine gute Übereinstimmung der Kristallinitäten aus beiden Methoden, wobei die Abweichungen für PCL größer und unsystematisch sind. In [119] wurde u. a. für PCL gezeigt, dass die Grenzfläche zwischen amorpher und kristalliner Phase rau ist und sich die Interphase in der welligen Struktur der kristallinen Lamellen befindet. Mit SAXS misst man periodische Strukturen. Ist die teilkristalline Struktur sehr inhomogen kann die Methode an ihre Grenzen stoßen. Die SAXS-Kristallinität vergleicht sich am besten mit f_c , d. h. der intermediäre Anteil f_i wird im SAXS-Experiment der amorphen Phase zugeordnet.

6. Topologische Struktur der amorphen Phase von PCL und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Bisher wurde der Einfluss der Kristalldynamik sowie der Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik auf die Morphologie von *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymeren untersucht. Für PEO wurde dabei eine starke Abhängigkeit der Strukturparameter vom Molekulargewicht und von der Kristallisationstemperatur gefunden. Die Zeitskala der Kristallisation (τ_C) und die Entschlaufungszeit (τ_D) beeinflussen die teilkristalline Struktur. PCL zeigt trotz Variation der Parameter τ_D und τ_C um mehrere Größenordnungen kaum eine Änderung in der finalen Morphologie. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob in PCL stattdessen die topologische Struktur der amorphen Phase durch eine Variation der Kristallisationsbedingungen beeinflusst wird.

In der Literatur bekannt ist ein Anstieg der Verschlaufungsdichte mit zunehmendem Molekulargewicht [120, 121], wobei sich die Experimente hauptsächlich auf PE konzentrieren. Um den Einfluss der kristallinen Dicke bzw. der Kristallinität auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden in der Regel eine Vielzahl von Parametern gleichzeitig geändert. Dazu zählen das Molekulargewicht, die Anzahl und Art von Verzweigungen, die Kristallisationstemperatur, Kühlraten, anschließendes Tempern sowie die Schmelz- oder Lösungskristallisation [122]. Dementsprechend schwierig ist die Interpretation solcher Ergebnisse.

Da sich die Morphologie über einen weiten Molekulargewichts- und Temperaturbereich kaum ändert, stellt PCL ein ideales Modellsystem für die Untersuchung der amorphen Phase dar. Informationen über das amorphe Netzwerk können nichtlineare mechanische Messungen wie der Zugversuch liefern.

Zu Beginn werden die Grundlagen des Spannungs-Dehnungs-Experimentes erläutert. Danach geben simultane SAXS-Messungen während des Zugversuches einen Einblick in die Vorgänge in der Probe auf mikroskopischer Ebene. Anschließend wird der Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die Netzwerkstruktur der amorphen Phase untersucht.

Die in Kapitel 1 eingeführte theoretische Überlegung, dass der Parameter τ_D/τ_C bei *crystal-fixed* Polymeren einen Einfluss auf die Verschlaufungsdichte hat, konnte qualitativ bestätigt werden. Abschließend werden beide Modellsysteme gegenübergestellt und die Abhängigkeit der Dicke und Verschlaufungsdichte der amorphen Phase von den Kristallisationsbedingungen miteinander verglichen.

6.1. Grundlagen der Spannungs-Dehnungs-Messung

Der Zugversuch

In einem Zugversuch wird die Probe an beiden Enden mit Klammern in eine Zugmaschine eingespannt. Die Probe der Länge L_0 , Breite b_0 und Dicke d_0 wird mit einer gewissen Geschwindigkeit v um die Strecke ΔL gestreckt und die dazu nötige Kraft F gemessen. Das Prinzip eines Streckexperimentes sowie der reale experimentelle Aufbau sind in Abb. 6.1 dargestellt.

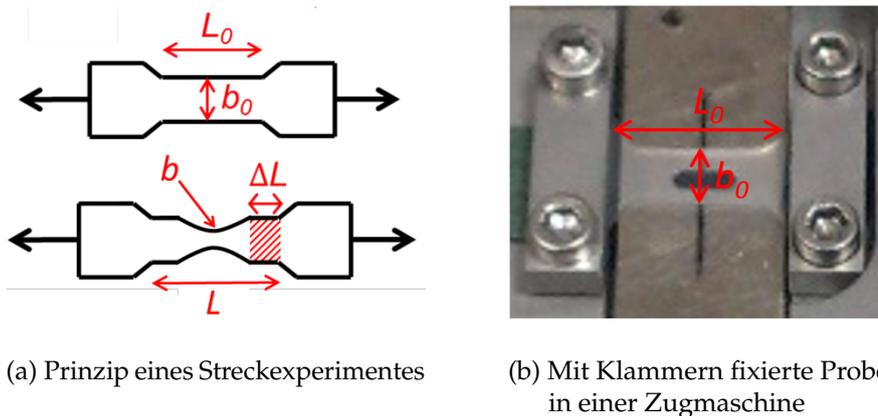


Abb. 6.1: (a) Schematischer und (b) realer experimenteller Aufbau eines Streckexperimentes

Aus dieser Messung kann, mit der Querschnittsfläche $A_0 = b_0 \cdot d_0$ der Probe, die nominelle Spannung σ_0 (*engineering stress*) berechnet werden:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_0}. \quad (6.1)$$

Die nominelle Dehnung ε_0 (*engineering strain*) ist definiert als:

$$\varepsilon_0 = \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (6.2)$$

wobei im realen Experiment $L_0 = 15 \text{ mm}$ der Abstand zwischen beiden Klammern ist, zwischen denen die Probe befestigt ist. Während der Dehnung ändert sich die Querschnittsfläche von A_0 auf A . Aus diesem Grund berechnet sich die wahre Spannung σ (*true stress*) aus der Kraft F pro momentaner Fläche A :

$$\sigma = \frac{F}{A}. \quad (6.3)$$

Die wahre Dehnung ε (*true strain*) ist definiert als inkrementeller Anstieg der Ausdehnung dL geteilt durch die momentane Länge $L = L_0 + \Delta L$:

$$\varepsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right). \quad (6.4)$$

Während der Deformation bleibt das Volumen der Probe konstant ($dV = 0$), sodass gilt:

$$\frac{L}{L_0} = \frac{A_0}{A}. \quad (6.5)$$

Mit dem Dehnungsverhältnis $\lambda = \frac{L}{L_0}$ (*extension ratio*), dem Verhältnis von aktueller Länge zur Ausgangslänge, lassen sich ε und σ ausdrücken als:

$$\varepsilon = \ln(\lambda) = \ln(1 + \varepsilon_0), \quad (6.6)$$

$$\sigma = \sigma_0 \lambda = \sigma_0 \exp(\varepsilon). \quad (6.7)$$

Schnürt sich die Probe während des Zugversuches ein (*necking*), wie im unteren Teil von Abb. 6.1(a) dargestellt, ist die Dehnung aufgrund der unterschiedlichen Querschnittsflächen in der Probe nicht mehr an allen Orten gleich. Um dennoch die wahre Spannung σ und wahre Dehnung ε berechnen zu können muss die ungleichmäßige Änderung des Probenquerschnittes berücksichtigt werden. In der Praxis wird das realisiert, indem die momentane Breite b der Probe an einer bestimmten Stelle gemessen wird. Die wahre Dehnung ε ist dann:

$$\varepsilon = 2 \ln\left(\frac{b_0}{b}\right). \quad (6.8)$$

Abb. 6.2(a) zeigt schematisch eine nominelle Spannungs-Dehnungs-Kurve und Abb. 6.2(b) eine wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve am Beispiel von Polyethylen.

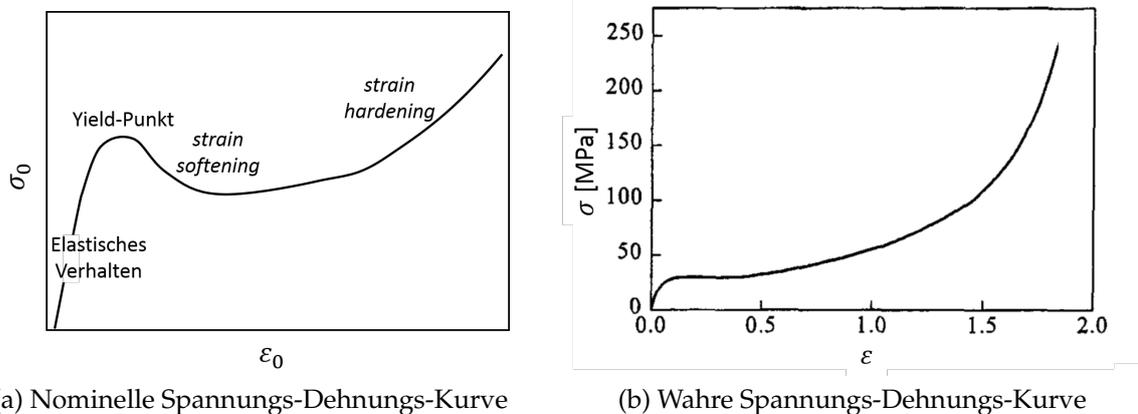


Abb. 6.2: (a) Typische nominelle Spannungs-Dehnungs-Kurve eines teilkristallinen Polymers und (b) wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve am Beispiel von Polyethylen (Grafik nach [123])

Für kleine Spannungen bzw. Dehnungen verhält sich die Probe elastisch, σ_0 und ε_0 sind direkt proportional und das Hookesche Gesetz $\sigma_0 = E\varepsilon_0$ ist erfüllt. Aus der Steigung erhält man den Elastizitätsmodul E . Beim Übergang von elastischem zu plastischem Verhalten (Streckgrenze) weicht die Spannungskurve vom linearen Verlauf ab und erreicht am Yield-Punkt ein Maximum. An diesem Punkt schnürt die Probe ein und die nominelle Spannung sinkt ab (*strain softening*). Dann breitet sich bei etwa gleichbleibender Spannung die Einschnürung über den gesamten Bereich zwischen den Klammern aus. Ist die gesamte Probe verstreckt, steigt die Spannung bis zum Bruch wieder an (*strain hardening*) [25]. Für die wahre Spannung

$\sigma(\varepsilon)$ verschwindet das Maximum. Der Yield-Punkt ist hier definiert als Punkt mit der stärksten Krümmung. Die molekularen Prozesse in der Probe während der Deformation werden in Abschnitt 6.2 untersucht. Zunächst wird die für alle folgenden Messungen nötige Probenpräparation und experimentelle Durchführung erläutert.

Probenpräparation und experimentelle Durchführung

Für die mechanischen Messungen wurden vier PCL-Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichten verwendet (PCL28, PCL37, PCL52, PCL77).

Die Proben wurden für 10 min bei 90°C mit einer Heizpresse in einer Metallform geschmolzen und anschließend in einem Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen isotherm kristallisiert. Nach Abschluss der Kristallisation wurden die Proben mittels einer weiteren Presse bei Raumtemperatur in eine in Abb. 6.1(a) dargestellte Knochenform ($L_0 = 10$ mm, $b_0 = 5$ mm, $d_0 = 0,1$ mm) gestanzt.

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden die Proben mit Klammern in einer Streckmaschine (*Linkam* TST350) befestigt und mit einer konstanten Geschwindigkeit von $v = 20 \mu\text{m/s}$ gestreckt und die dafür nötige Kraft F gemessen. Um die wahre Spannung und Dehnung zu berechnen muss die Änderung der Breite b während des Experimentes gemessen werden. Dafür wurde an allen Messpunkten ein Bild der Probe aufgenommen.

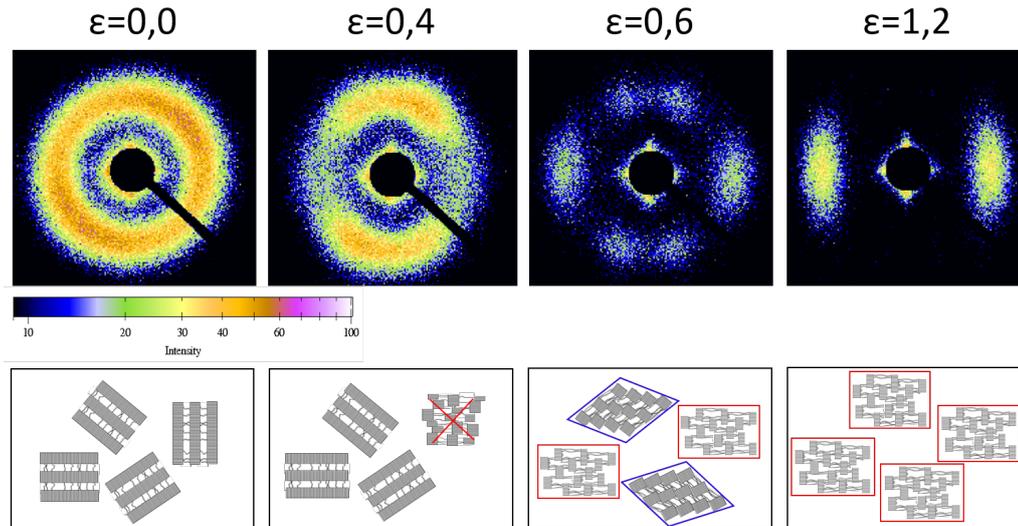
Für die SAXS-Experimente wurde ein Xeuss-System von *Xenocs* mit einem Pilatus 100K Halbleiterdetektor von *Dectris* verwendet. Eine mit einer Multilayer-Optik fokussierte Kupfer-Röntgenquelle mit einem Brennfleck der Größe $0,6 \text{ mm}^2$ erzeugt einen punktförmigen Primärstrahl ($\lambda = 0,154$ nm). Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt 1063 mm und der zugängliche Winkelbereich liegt bei $s \approx (0,03 - 0,21)$ nm. Die Proben wurden schrittweise mit gleicher Geschwindigkeit $v = 20 \mu\text{m/s}$ gestreckt. Ein zweidimensionales (2D) Streubild mit einer Expositionszeit von 1800 s wurde nach jedem Schritt in Transmission aufgenommen. Nach [124] hat das schrittweise Strecken keinen Einfluss auf die Gesamtform der Spannungs-Dehnungs-Kurve $\sigma(\varepsilon)$. Die wahre Spannung und Dehnung wurde an der Position des Röntgenstrahls ermittelt.

Alle Experimente wurden, soweit nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von $T = 30^\circ\text{C}$ durchgeführt.

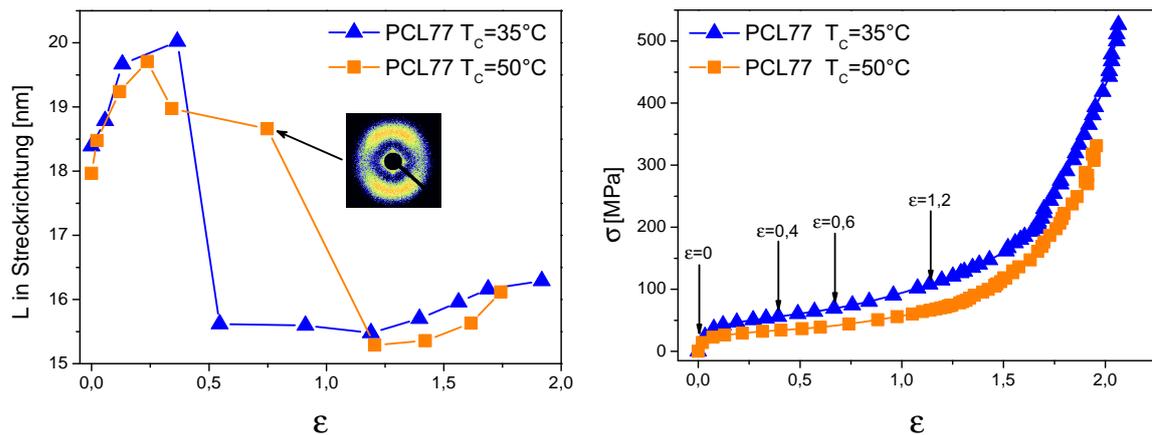
6.2. Veränderungen der teilkristallinen Struktur während der Deformation

In Abschnitt 6.1 wurde bereits der prinzipielle Verlauf einer Spannungs-Dehnungs-Kurve diskutiert. Um die Strukturveränderungen der Probe auf molekularer Ebene während eines Zugversuches zu analysieren, wurden für PCL37 und PCL77 simultan SAXS-Messungen durchgeführt. Die Streudaten stimmen qualitativ mit Messungen an PCL aus der Literatur überein [125]. Abb. 6.3(a) zeigt ausgewählte 2D-SAXS-Streubilder für verschiedene Dehnungen ε während des Streckens von PCL77 nach isothermer Kristallisation bei 35°C. Darunter befindet sich jeweils eine schematische Darstellung verschieden orientierter Lamellenstapel während der Deformation. Die Streckrichtung ist horizontal. Die zugehörige Spannungs-Dehnungs-Kurve ist in Abb. 6.3(c) zu sehen, sowie die Spannungs-Dehnungs-Kurve

für PCL77 nach Kristallisation bei 50°C. Abb. 6.3(b) zeigt die aus den SAXS-Daten ermittelte Langperiode L entlang der Streckrichtung für beide Temperaturen.



(a) 2D-SAXS-Aufnahmen während der Streckung in horizontaler Richtung von PCL77 kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$. Darunter sind schematisch die Strukturen in der Probe während der Deformation dargestellt.



(b) Langperiode entlang der Streckrichtung von PCL77 kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$ und $T_c = 50^\circ\text{C}$ (c) Wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve von PCL77 kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$ und $T_c = 50^\circ\text{C}$

Abb. 6.3: Zug-Dehnungs-Experiment und simultane 2D-SAXS-Messungen für PCL77

Zu Beginn ist die Probe isotrop ($\varepsilon = 0$). Für kleine Deformationen werden nur die amorphen Bereiche gestreckt, was zu einem leichten Anstieg der Langperiode in Abb. 6.3(b) führt [125]. Am Yield-Punkt beginnt durch kristallografisches Gleiten entlang der Kristallketten eine orientierungsabhängige Fragmentierung, Zerstörung und anschließende Rekristallisation der Lamellen [126]. Senkrecht zur Streckrichtung orientierte Lamellen, d. h. ihre Normale ist parallel zur Streckrichtung, werden zuerst zerstört [127]. In Abb. 6.3(a) erkennt man für $\varepsilon = 0,4$ die reduzierte Streuintensität entlang der Streckrichtung. In der schematischen Darstellung ist die Fragmentierung dieser Lamellen zu sehen. Sind die Lamellen senkrecht zur Streckrichtung zerstört tragen sie nicht mehr zum Streusignal bei, was durch das

rote Kreuz gekennzeichnet ist. Anschließend werden die Lamellen parallel zur Streckrichtung (Normale senkrecht zur Streckrichtung) aufgebrochen, was zu einer Verringerung der Intensität in meridionaler Richtung führt [127]. Die Ketten ändern bei der Auflösung der Lamellen ihre ursprüngliche gefaltete Konformation. Durch Strecken und anschließendem Rekristallisieren bilden sich sogenannte Mikrofibrillen. Diese bestehen aus alternierenden Lamellenblöcken, die durch amorphe Bereiche voneinander getrennt, aber über Verschlaufungen und gespannte *tie*-Moleküle¹ miteinander verbunden sind [128].

Durch die Bildung der im Schema rot gekennzeichneten Fibrillen ($\epsilon = 0,6$) entsteht ein neuer Streupeak mit einer geringeren Langperiode entlang der Streckrichtung. Aufgrund der geringen Ausdehnung der Kristallite in den Fibrillen ist der Peak senkrecht zur Streckrichtung deutlich verbreitert.

In Abb. 6.3(b) ist für $T_c = 35^\circ\text{C}$ ein Abfall der Langperiode von 20,0 nm auf 15,6 nm zu beobachten. Zusätzlich ist im Streubild ein Vier-Punkt-Muster zu erkennen, welches durch schräg zur Streckrichtung stehende Lamellen verursacht wird. Zu Beginn der Fragmentierung dieser Lamellen bleibt durch Scherung und Verkippung der kristallinen Blöcke in Streckrichtung noch eine gewisse Korrelation zwischen den fragmentierten Lamellen erhalten (blau gekennzeichnet) [125–127]. Der Winkel des Vier-Punkt-Musters bezüglich der Streckrichtung ist von ϵ abhängig. Mit zunehmender Dehnung wandern diese Peaks in Richtung des Meridians [126]. Die Intensität in Streckrichtung nimmt bei steigender Deformation weiter zu, da die verbliebenen Lamellen allmählich zerstört werden und sich daraus neue Fibrillen bilden [125]. Für $\epsilon = 1,2$ tragen nur noch die Fibrillen zur Streuung bei. Zum Schluss werden die Fibrillen weiter gestreckt, was zu einer Verfestigung (*strain hardening*) führt, also einem stärkeren Anstieg in $\sigma(\epsilon)$ in Abb. 6.3(c), sowie einer leicht vergrößerten Langperiode in Abb. 6.3(b).

Die Änderungen der teilkristallinen Struktur während der Dehnung sind in Abb. 6.4 für einen einzelnen Lamellenstapel noch einmal schematisch zusammengefasst. Bei kleiner Dehnung werden nur die amorphen Bereiche gestreckt. Es folgt die spannungsinduzierte Fragmentierung und anschließende Fibrillenbildung durch Rekristallisation.

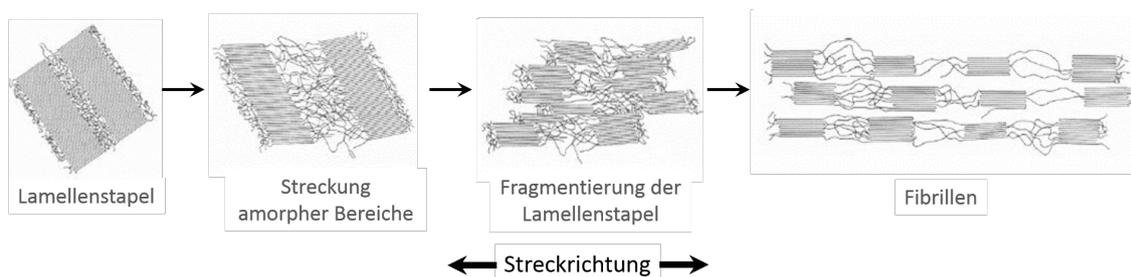


Abb. 6.4: Modell der Strukturbildung während der Verstreckung von teilkristallinen Polymeren (Grafik nach [129])

Beide Proben haben nach der Formation der Fibrillen in etwa die gleiche Langperiode. Diese hängt von der Strecktemperatur ab. Somit spielt die anfängliche Struktur

¹Eine Molekülkette, die benachbarte Lamellen oder Kristallite miteinander verbindet

keine Rolle mehr. Für die niedrigere Kristallisationstemperatur $T_c = 35^\circ\text{C}$ entstehen die Fibrillen bei einer kleineren Deformation als für $T_c = 50^\circ\text{C}$. Für $T_c = 50^\circ\text{C}$ sind im als Inset in Abb. 6.3(b) gezeigten Streubild für $\varepsilon = 0,8$ noch keine Fibrillen zu erkennen, wohingegen für $T_c = 35^\circ\text{C}$ bereits bei $\varepsilon = 0,6$ Fibrillen existieren. Das lässt auf eine höhere Verschlaufungsdichte in der bei niedrigerer Temperatur kristallisierten Probe schließen. Bei einer geringeren Verschlaufungsdichte ist eine größere Deformation nötig, um die erforderliche Spannung für die Bildung von Fibrillen zu erreichen [2, 130].

Für PCL37 wurden bei vier unterschiedlichen Temperaturen (in Eiswasser abgeschreckt, $T_c = 35^\circ\text{C}$, $42,5^\circ\text{C}$ und 50°C) kristallisierte Proben vor und nach dem Zugversuch mittels DSC untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 6.5(a) dargestellt. Das Vorgehen ist analog zu Kapitel 5.3, jedoch mussten hier die Proben direkt von Raumtemperatur an aufgeschmolzen werden. Dadurch ist ein schlechter thermischer Kontakt zwischen Pfännchen und Probe nicht auszuschließen. Im ungestreckten Zustand zeigen die Proben wie in Abb. 5.23(b) einen von der Kristallisationstemperatur abhängigen Schmelzpeak. Nach dem Strecken ist der Schmelzpeak für alle Proben bei der gleichen Temperatur und, bis auf $T_c = 50^\circ\text{C}$, zu höheren Temperaturen verschoben. Somit wird bestätigt, dass die sich bildenden Fibrillen von der Strecktemperatur abhängen und unabhängig von der thermischen Vorgeschichte der Probe sind.

Die Kristallinität der gestreckten Proben liegt bei $(62,2 \pm 0,7)\%$ und ist größer als die Kristallinität der ungestreckten Proben. Für die ungestreckten Proben steigt sie mit der Kristallisationstemperatur von $55,6\%$ auf $59,9\%$ und liegt damit etwa $5 - 10\%$ über der Kristallinität der direkt im DSC kristallisierten Proben (siehe Abb. 5.24(b)). Diese Diskrepanz liegt vermutlich an der längeren Lagerung der gestreckten und ungestreckten Proben bei Raumtemperatur.

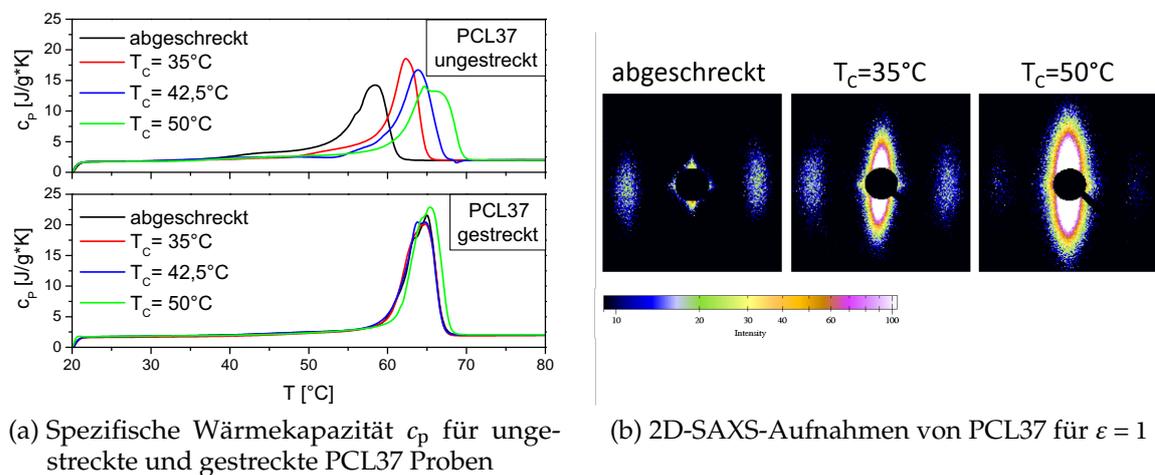


Abb. 6.5: DSC- und 2D-SAXS-Messungen für PCL37 nach Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen (abgeschreckt, $T_c = 35^\circ\text{C}$, $42,5^\circ\text{C}$ und 50°C)

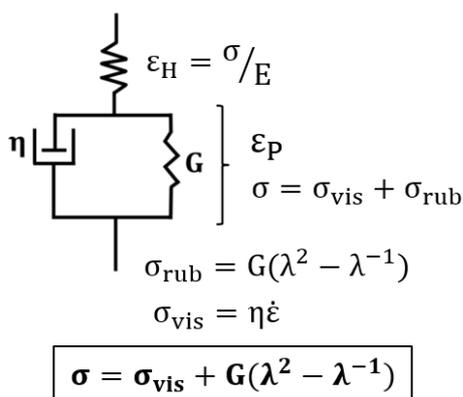
Des Weiteren wurden auch für PCL37 2D-SAXS-Messungen während des Streckens durchgeführt. Abb. 6.5(b) zeigt für drei unterschiedlich kristallisierte Proben jeweils das Streubild für eine Deformation von $\varepsilon = 1$. Die kompletten Messreihen sind in Abb. A.5 - Abb. A.7 in Anhang A.2 zu finden. Die in Eiswasser abgeschreckte Probe zeigt ein analoges Streubild zu PCL77 in Abb. 6.3(a). Für $T_c = 35^\circ\text{C}$ erkennt man zusätzlich zum Peak der fibrillären Struktur einen dominanten Streubeitrag für sehr

kleine Winkel in der Nähe des mittigen Primärstrahlfängers. Dieser Beitrag ist für $T_c = 50^\circ\text{C}$ noch stärker ausgeprägt. Der Streubeitrag der Fibrillen in Streckrichtung ist nur noch schwach zu erkennen. Grund dafür ist die Bildung von zahlreichen mikro- und nanometergroßen Hohlräumen (*cavities*) während der Deformation. Sie entstehen in der Nähe des Yield-Punktes, wo die plastische Deformation der kristallinen Lamellen beginnt [131, 132]. Wenn die Stärke bzw. Spannung der amorphen Phase geringer als die für die Deformation der Kristalle nötige Yield-Spannung ist, entstehen *cavities* in der amorphen Phase [131–133]. Wenige Verschlaufungen, also ein schwaches Netzwerk, begünstigen die Bildung dieser Hohlräume [131, 132]. Da im Falle von PCL37 das Molekulargewicht konstant ist, muss die Kristallisationstemperatur einen Einfluss auf die amorphe Phase haben. Je höher T_c ist, desto geringer ist demnach die Verschlaufungsdichte. Ist das Molekulargewicht wie im Falle von PCL77 groß genug, tritt keine Kavitation (*cavitation*) auf. Durch die Bildung der Hohlräume wird die makroskopische Probenbreite b während der Spannungs-Dehnungs-Messung überschätzt, was zu einer verringerten und somit falschen Dehnung ε führt. Eine quantitative Auswertung der wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven ist dadurch nicht möglich.

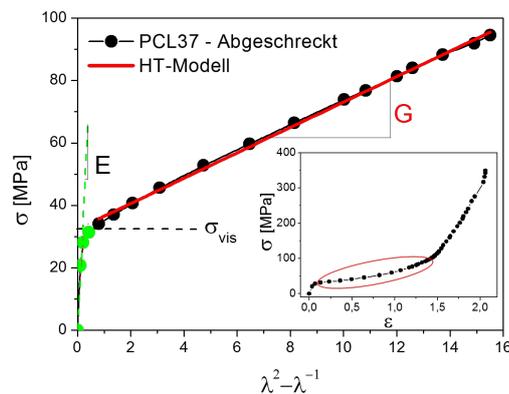
6.3. Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf den Modul der amorphen Phase

Die bisher gezeigten 2D-SAXS-Messungen lieferten qualitative Hinweise auf unterschiedliche Eigenschaften der amorphen Phase bei Variation der Kristallisationsbedingungen.

In diesem Abschnitt werden die Spannungs-Dehnungs-Kurven quantitativ mit dem in Abb. 6.6(a) dargestellten Haward-Thackray-Modell (HT-Modell) [121, 134–136] ausgewertet. Damit lässt sich der Modul G der amorphen Phase bestimmen, der als Indikator für die Verschlaufungsdichte ρ_e dient.



(a) Haward-Thackray-Modell



(b) Haward-Thackray-Fit und $\sigma(\varepsilon)$ mit rot markiertem Gültigkeitsbereich als Inset

Abb. 6.6: (a) Haward-Thackray-Modell zur Beschreibung des Deformationsverhaltens teilkristalliner Polymere und (b) zugehöriger Fit

In diesem Modell wird das teilkristalline Polymer als eine Kombination aus elastischer Feder (Hooke-Element), die in Reihe mit einem Dämpfungselement und einer parallelen gummielastischen Feder geschaltet ist, beschrieben. Die elastische Feder erfasst den elastischen Anteil bei kleinen Dehnungen ε_H , was dem Strecken der amorphen Phase vor dem Yield-Punkt entspricht.

Das Dämpfungselement beschreibt das Abgleiten der kristallinen Ketten als konstanten viskosen Beitrag zur Spannung, also die am Yield-Punkt beginnende Zerstörung der Lamellen. Die gummielastische Feder beschreibt die verschlaufte amorphe Phase für größere Dehnungen ε_P oberhalb des Yield-Punktes. Mit diesem sehr einfachen Modell lassen sich die während der Deformation auftretenden grundlegenden makroskopischen Effekte beschreiben.

Nach diesem Modell ist das Deformationsverhältnis (*extension ratio*) $\lambda = 1 + \varepsilon_H + \varepsilon_P$. Für Deformationen nach dem Yield-Punkt kann der Beitrag der elastischen Deformation ε_H vernachlässigt werden, da der plastische Beitrag ε_P dominiert. Für $\varepsilon_H \ll \varepsilon_P$ gilt somit näherungsweise $\lambda \approx 1 + \varepsilon_P \approx 1 + \varepsilon$. Tritt *necking* auf, wie in allen Proben dieser Arbeit, so berechnet man λ nach Gl. 6.6 über $\lambda = \exp(\varepsilon)$.

Der viskose Beitrag zur Spannung σ wird durch den konstanten Beitrag σ_{vis} repräsentiert, da nach Definition $\sigma_{\text{vis}} = \eta \dot{\varepsilon}$ unabhängig von ε ist. Der gummielastische Beitrag zur Spannung ist $\sigma_{\text{rub}} = G(\lambda^2 - \lambda^{-1})$. Für die Gesamtspannung σ folgt:

$$\sigma = \sigma_{\text{vis}} + G(\lambda^2 - \lambda^{-1}). \quad (6.9)$$

Trägt man σ gegen $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ auf, so erhält man zwei Geraden mit den Anstiegen E (grün) und G (rot). Der Gültigkeitsbereich für den Haward-Thackray-Fit ist vom Yield-Punkt bis zum Einsetzen des *strain-hardening* bei etwa $\lambda = 4$. In Abb. 6.6(b) sind die Geraden als gestrichelte grüne Linie mit Anstieg E und als rote Linie mit Anstieg G dargestellt, sowie der Fitbereich als Inset. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, werden die kristallinen Lamellen in diesem Bereich zerstört und die Spannungs-Dehnungs-Kurve spiegelt die Eigenschaften der amorphen Netzwerkstruktur wider [124]. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den originalen Spannungs-Dehnungs-Kurven $\sigma(\varepsilon)$ der Daten wird im Folgenden die Auftragung $\sigma(\lambda)$ genutzt.

Abb. 6.7 fasst alle relevanten Auswerteschritte für die Bestimmung des G -Moduls am Beispiel von PCL77, kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$ und $T_c = 50^\circ\text{C}$, zusammen. Aus den Rohdaten in Abb. 6.7(a), d. h. der Kraft F , die für die Ausdehnung ΔL nötig ist, kann mit Hilfe der gemessenen Breite b während der Dehnung die wahre Spannung und Dehnung berechnet werden, welche in Abb. 6.7(b) dargestellt ist. Für die Bestimmung des E -Moduls bieten sich die Rohdaten durch die im Vergleich zur wahren Spannungs-Dehnungs-Kurve große Anzahl an Datenpunkten im elastischen Deformationsbereich an. Der E -Modul liegt für alle Proben und Temperaturen im Bereich $E = (660 \pm 40)$ MPa. Es konnte keine Korrelation zu den Kristallisationsbedingungen gefunden werden.

Das Ergebnis des Haward-Thackray-Fits ist in Abb. 6.7(c) und Abb. 6.7(d) in zwei verschiedenen Darstellungen zu sehen. Für Deformationen unterhalb des *strain hardening* kann das Modell die Spannungs-Dehnungs-Kurve sehr gut beschreiben. Der resultierende G -Modul ist für die bei niedrigeren Temperaturen kristallisierte Probe größer ($G_{\text{PCL77}}(35^\circ\text{C}) = 5,6$ MPa) als für die bei hohen Temperaturen kristallisierte Probe ($G_{\text{PCL77}}(50^\circ\text{C}) = 4,0$ MPa). Die Kristallisationskinetik bzw. die Zeitkonstante τ_C beeinflusst somit, trotz ähnlicher Morphologie, die mechanischen Eigenschaften. Bei 35°C kristallisiert die Probe nach Kapitel 5.1.2 etwa 30-mal schneller

6. Topologische Struktur der amorphen Phase von PCL

als bei 50°C. Somit kann weniger Reorganisation oder Entschlafung während der Kristallisation stattfinden, was zu einer unterschiedlichen Verschlaufungsdichte führen kann.

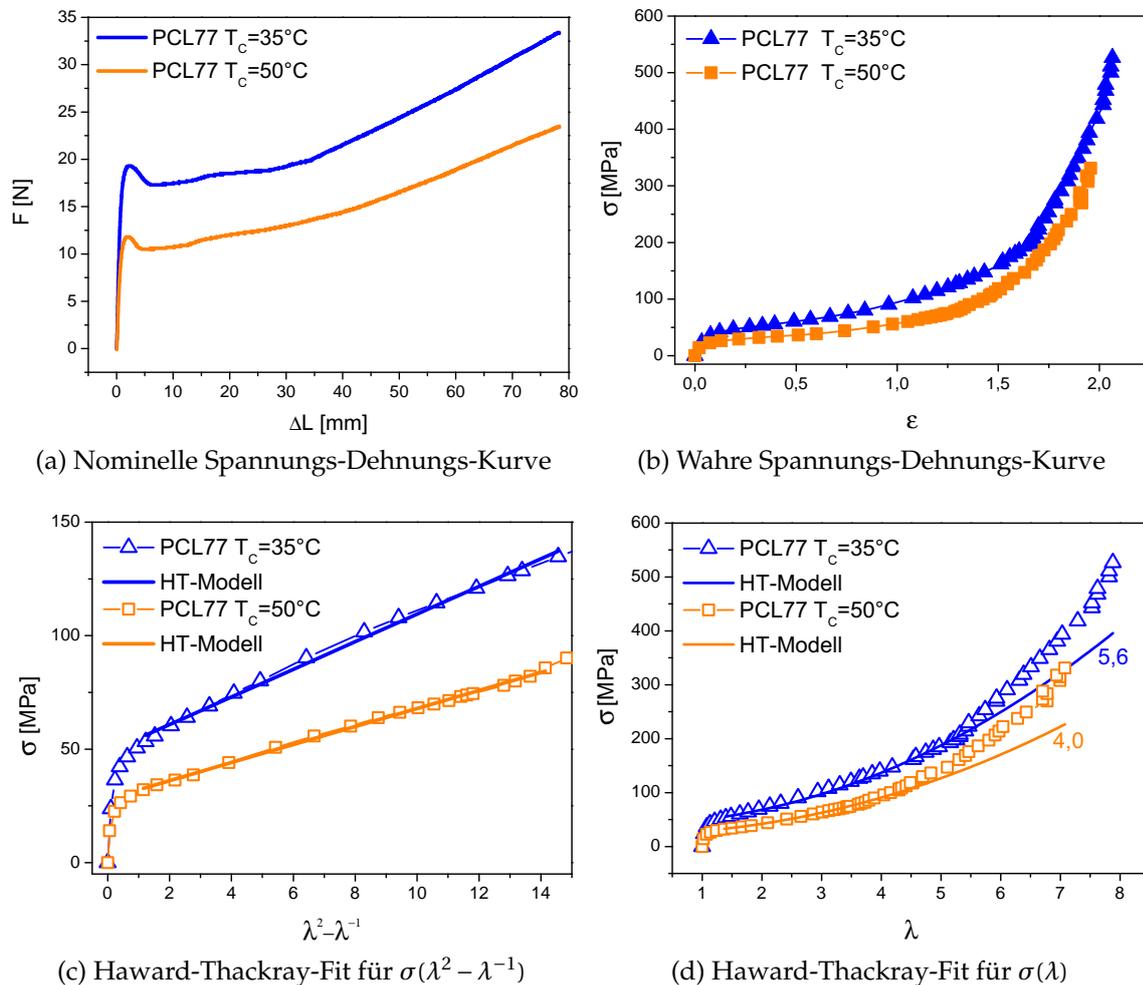


Abb. 6.7: Spannungs-Dehnungs-Experiment und Auswertung mit dem Haward-Thackray-Modell zur Bestimmung des G -Moduls für PCL77, kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$ (blau) und $T_c = 50^\circ\text{C}$ (orange)

Der Einfluss des Molekulargewichtes auf die mechanischen Eigenschaften von PCL ist in Abb. 6.8(a) (Spannungs-Dehnungs-Kurve) und Abb. 6.8(b) (Haward-Thackray-Modell) dargestellt. Die Kristallisationstemperatur beträgt für alle Proben 35°C . PCL28 bricht kurz nach dem Yield-Punkt und kann damit nicht mit dem HT-Modell ausgewertet werden. Für hohe Molekulargewichte ist das *strain hardening* besonders ausgeprägt, was auf einen Anstieg der Verschlaufungsdichte zurückzuführen ist [120].

Der G -Modul steigt ebenfalls mit dem Molekulargewicht von $G_{\text{PCL37}} = 2,9\text{MPa}$ auf $G_{\text{PCL52}} = 3,7\text{MPa}$ und $G_{\text{PCL77}} = 5,6\text{MPa}$. Die Ergebnisse des HT-Fits sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Da für PCL37 bereits bei $T_c = 35^\circ\text{C}$ Kavitation beobachtet wurde, ist der Modul für diese Probe möglicherweise überschätzt. Bei $T_c = 50^\circ\text{C}$ zeigen sowohl PCL37 als auch PCL52 Kavitation, wodurch eine quantitative Auswertung der Molekulargewichtsabhängigkeit für diese Temperatur nicht möglich war. Hinsichtlich der Yield-Spannung σ_{vis} wird in der Literatur i. Allg. eine Proportional-

6.3. Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf den Modul der amorphen Phase

lität zwischen σ_{vis} und der Kristallinität beobachtet [122]. Von einer Proportionalität zur Dicke der Lamellen d_c , die theoretisch durch Nukleation von Stufen- oder Schraubenversetzungen als Ursache des Yieldings erklärt werden kann [137, 138], wird ebenfalls berichtet [139–141]. Diese Abhängigkeit konnte hier nicht bestätigt werden.

In [141] wird die Wichtigkeit der *stress transmitter*, also Verschlaufungen und *tie*-Moleküle, die amorphe und kristalline Phase miteinander koppeln, hervorgehoben. Bei gleicher kristalliner Dicke d_c , wie es für die bei gleicher Temperatur kristallisierten PCL-Proben der Fall ist, erhöht sich nach [141] σ_{vis} mit Zunahme der *stress transmitter*. Für $T_c = 35^\circ\text{C}$ lässt sich dieses Ergebnis bestätigen. σ_{vis} nimmt mit dem Molekulargewicht zu, was sich als Erhöhung der Verschlaufungs- und *tie*-Moleküldichte interpretieren lässt. Für $T_c = 50^\circ\text{C}$ traten bei PCL37 und PCL52 Kavitation auf, was ebenfalls einen Einfluss auf den Yield-Stress haben kann und die Interpretation erschwert.

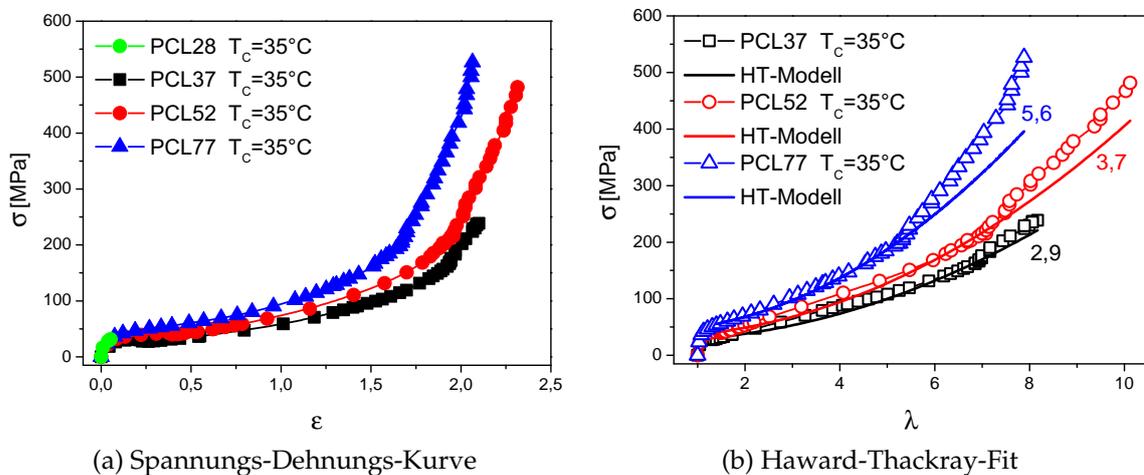


Abb. 6.8: (a) Spannungs-Dehnungs-Kurve und (b) Auswertung mit dem Howard-Thackray-Modell zur Bestimmung des G -Modul für PCL28 (grün), PCL37 (schwarz), PCL52 (rot) und PCL77 (blau) Kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$

Probe	G [MPa] $T_c = 35^\circ\text{C}$	σ_{vis} [MPa] $T_c = 35^\circ\text{C}$	G [MPa] $T_c = 50^\circ\text{C}$	σ_{vis} [MPa] $T_c = 50^\circ\text{C}$
PCL37	2,9	28	-	25
PCL52	3,7	36	-	29
PCL77	5,6	49	4,0	28

Tab. 6.1: Aus dem Howard-Thackray-Fit ermittelte Parameter G und σ_{vis}

Mit den gezeigten Messungen konnte ein Einfluss der Schmelzdynamik sowie der Kristallisationskinetik auf die mechanischen Eigenschaften von PCL bestätigt werden. Die Verschlaufungsdichte ändert sich mit dem Molekulargewicht und der Kristallisationstemperatur. Der G -Modul steigt mit zunehmendem M_w und/oder sinkendem T_c .

In Kapitel 5.1.3 wurde der dimensionslose Parameter τ_D/τ_C für verschiedene Kristallisationsbedingungen für eine Reihe von PCL-Proben bestimmt. Ein Vergleich

der Zeitskalen τ_D und τ_C erlaubt Rückschlüsse, wie schnell die Dynamik der Ketten in der Schmelze im Vergleich zur Kinetik des Kristallwachstums ist.

Abb. 6.9 stellt τ_D/τ_C für die hier verwendeten Proben in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur inklusive der Messunsicherheiten sowie die gemessenen G -Module dar. Vergleicht man in dieser Darstellung die gemessenen Netzwerkmodule G mit den Kristallisationsbedingungen, lässt sich eine Korrelation erkennen. Mit steigendem Molekulargewicht steigt auch G , was einer Erhöhung der Verschlaufungsdichte mit Annäherung an das Limit der schnellen Kristallisation entspricht. Bei Annäherung an das Limit der langsamen Kristallisation durch Erhöhung der Kristallisationstemperatur sinkt G entsprechend.

Diese Darstellung zeigt aber auch, dass der Parameter τ_D/τ_C nicht der einzige bestimmende Faktor für den Modul sein kann. PCL77, kristallisiert bei 50 °C, hat den kleinsten Wert für τ_D/τ_C , aber nicht den geringsten Modul. Das Molekulargewicht hat offensichtlich einen größeren Effekt als die Kristallisationstemperatur.

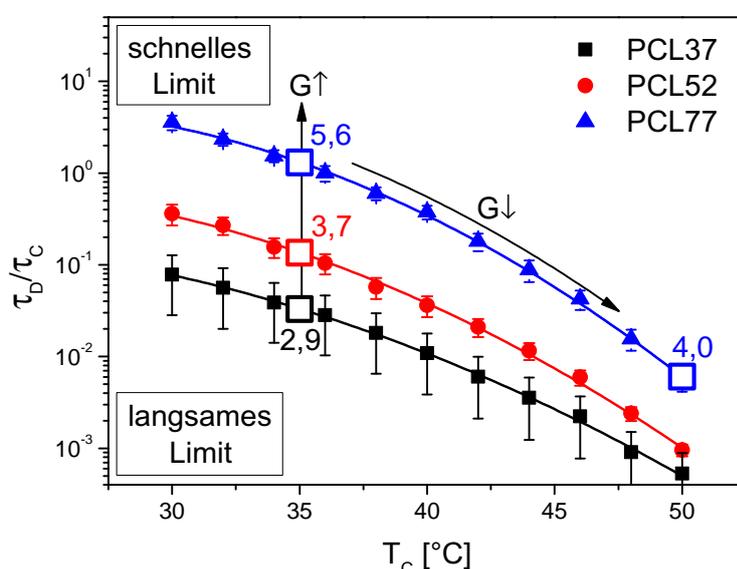


Abb. 6.9: Verhältnis τ_D/τ_C und ermittelte G -Module in MPa für PCL37 (schwarz), PCL52 (rot) und PCL77 (blau)

Eine mögliche Erklärung liefert ein Vergleich der Langperiode L mit dem Knäueldurchmesser $2R_0$ (siehe Abb. 5.17(a)). Die Knäuelgröße ($2R_0 = 26,2\text{ nm} \dots 43,6\text{ nm}$, siehe Tab. 2.1) hängt wesentlich stärker vom Molekulargewicht ab als die finale Morphologie ($L = 13,8\text{ nm} \dots 19,0\text{ nm}$, siehe Tab. A.1). Mit steigendem Knäueldurchmesser wird es immer wahrscheinlicher, dass eine Kette in mehrere Lamellen eingebaut wird, oder eine Kette an verschiedenen Stellen der selben Lamelle eingebaut wird. Beides verhindert ein weiteres Entschlaufen der beteiligten Kette(n).

Abb. 6.10(b) illustriert den Mechanismus des mehrfachen Fixierens einer Kette (*multiple pinning*) während der Kristallisation anhand von drei Ketten mit unterschiedlichen Farben. Die rote Kette bildet während der Kristallisation unlösliche Verschlaufungen sowohl mit der blauen und grünen Kette als auch mit sich selbst. Es ist auch denkbar, dass durch diesen Vorgang die Kettendynamik während der Kristallisation nicht mehr durch Reptation beschreibbar ist. *Multiple pinning* verlangsamt somit effektiv die Dynamik der Entschlaufung.

Ein Vergleich mit dem in Kapitel 5.1.1 abgeschätzten Plateaumodul $G_p = \frac{\rho RT}{M_e} \approx 1\text{ MPa}$

6.3. Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf den Modul der amorphen Phase

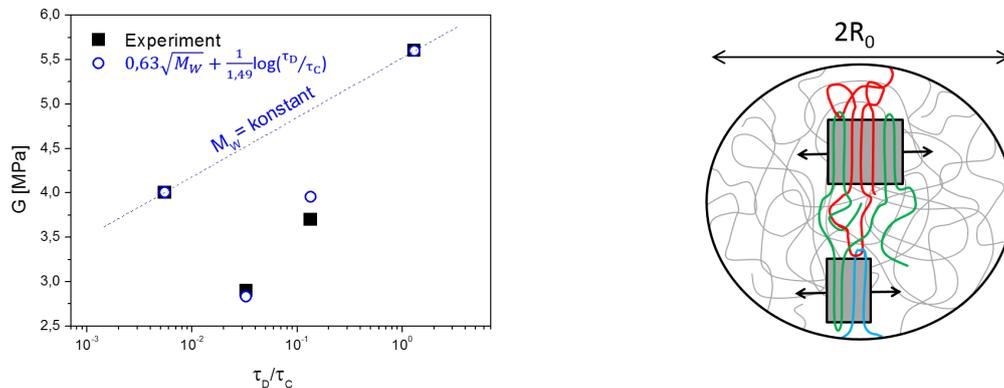
für PCL zeigt ebenfalls, dass die amorphe Phase für alle Proben durch die kristallinen Lamellen stark eingeschränkt ist.

Ein Anstieg von $2R_0$ erhöht nach [142] die Dichte der *tie*-Moleküle. Diese spielen aber für das Deformationsverhalten nur eine untergeordnete Rolle [2] und ihre Anzahl ist im Vergleich zur Anzahl der Verschlaufungen i . Allg. vernachlässigbar [143]. Somit wird der Effekt von *tie*-Molekülen als Hauptursache für die starke Molekulargewichtsabhängigkeit des G -Moduls ausgeschlossen.

In Abb. 6.10(a) ist G in Abhängigkeit von τ_D/τ_C dargestellt und kann durch die phänomenologische Gleichung

$$G = 0,63\sqrt{M_W} + \frac{1}{1,49} \log(\tau_D/\tau_C) \quad (6.10)$$

beschrieben werden. Eine $\sqrt{M_W}$ -Abhängigkeit von G beschreibt den stark limitierten Datensatz am besten. Diese Annahme ist plausibel, da der Knäueldurchmesser mit der Wurzel des Molekulargewichtes ansteigt und somit die Wahrscheinlichkeit für *multiple pinning* erhöht.



(a) Abhängigkeit des G -Moduls von τ_D/τ_C (schwarz) und phänomenologische Beschreibung (blau) (b) Mehrfaches Fixieren einer Kette (*multiple pinning*) während der Kristallisation

Abb. 6.10: (a) Experimentell ermittelte und aus Gl. 6.10 berechnete G -Module sowie (b) der Mechanismus des *multiple pinning* am Bsp. von drei Ketten (rot, blau, grün). Durch den Einbau einer Kette an mehreren Positionen im Kristall bilden sich permanente Verschlaufungen.

Der Modul ändert sich logarithmisch bei Variation der Kristallisationsbedingungen und mit der Wurzel des Molekulargewichtes. Der Entschlaufungsprozess scheint behindert zu sein, was ebenfalls durch *multiple pinning* erklärbar ist.

Nimmt man an, dass die Barriere für eine weitere Entschlaufung mit sinkender Verschlaufungsdichte zunimmt, lässt sich die Entschlaufungsrate \dot{G} (die Rate, mit der der Modul sinkt) qualitativ beschreiben:

$$\dot{G} \propto a' \exp(-b\Delta G). \quad (6.11)$$

$\Delta G = |G - G_0|$ ist dabei die Differenz von der molekulargewichtsabhängigen, ursprünglichen Verschlaufungsdichte G_0 . Eine solche Barriere führt zu der experimentell beobachteten logarithmischen Abhängigkeit.

Für ein quantitatives Verständnis dieser Beziehung sind jedoch mehr Datensätze nötig. Eine Möglichkeit wäre, die Messungen in Kompression durchzuführen.

Dadurch wird Kavitation verhindert [133] und eine Auswertung der Molekulargewichtsabhängigkeit auch für hohe Kristallisationstemperaturen ermöglicht.

6.4. Diskussion

In diesem Kapitel wurde die topologische Struktur der amorphen Phase von PCL m. H. mechanischer Messungen näher untersucht. Es wurde eine enge Beziehung zwischen dem Parameter τ_D/τ_C , der die Kristallisationsbedingungen beschreibt, und dem Netzwerkmodul G gefunden. Auch wenn die Korrelation momentan nur qualitativer Natur ist, bestätigt sie dennoch die theoretischen Überlegungen. Während der Kristallisation können sich Verschlaufungen, abhängig vom Zusammenspiel zwischen Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik, in unterschiedlichem Ausmaß auflösen. Die $\log(\tau_D/\tau_C)$ Abhängigkeit von G deutet auf eine sinkende Entschlafungsrate durch den Einbau einzelner Ketten an verschiedenen Positionen in der kristallinen Phase während der Kristallisation hin.

SAXS-Messungen in Kapitel 5.2.1 haben gezeigt, dass die Morphologie weitgehend unbeeinflusst von den Kristallisationsbedingungen ist und damit nicht durch die *entanglements* bestimmt ist. Im *crystal-fixed* Polymer wachsen Lamellen mit einer bestimmten Dicke d_c , die durch die Wahl der Kristallisationstemperatur bestimmt ist. Nähert man sich durch Verringerung von τ_D/τ_C dem Limit der langsamen Kristallisation, sodass sich die Ketten während der Kristallisation reorganisieren können, verringert die amorphe Phase ihre Anzahl an *entanglements*, statt dünner zu werden. Die Kristallinität wird nicht erhöht.

Was bestimmt die Dicke der amorphen Phase in PCL? Die Dicke muss zwischen d_a^{\min} und d_a^{\max} liegen. Die maximale amorphe Dicke muss kleiner sein als $d_c + 2\delta_a^*$, sonst würde eine weitere Lamelle in den amorphen Bereich wachsen. Die minimale Dicke ist somit $2\delta_a^*$, was z. B. für jede Lamelle einer minimalen Dicke der Faltoberfläche δ_a^* , die von der Steifigkeit des Polymers abhängt, entsprechen könnte. Die Kuhn-Länge von PE, welches bis auf die Estergruppe einen identischen chemischen Aufbau wie PCL hat, beträgt $a_k = 1,5$ nm [71]. In [144] wurde für PE die Anzahl an CH_2 -Einheiten in scharfen Rückfaltungen auf 11 – 12 abgeschätzt. Somit hätte eine Faltoberfläche mit ausschließlich scharfen Rückfaltungen eine Dicke von etwa 0,7 nm. Für eine tatsächliche Abschätzung von δ_a^* sind jedoch detaillierte Kalkulationen über die reale durchschnittliche Länge von Rückfaltungen nötig. Bei einer hohen Verschlaufungsdichte können aber auch die zusammengeschobenen *entanglements* die minimale amorphe Phase bestimmen.

Für PEO war es nicht möglich die Proben über den Yield-Punkt hinaus zu Strecken, was möglicherweise durch die sehr viel größeren Sphärolithe verursacht wird (siehe Kapitel 5.1.2). In Kapitel 5.2 wurde ein starker Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die Morphologie gefunden. Die α_c -Relaxation führt zu einer Verdickung der wachsenden Lamellen. Das Ausmaß der Verdickung ist von τ_D/τ_C abhängig. In diesem Fall scheint eine Reduzierung von Verschlaufungen notwendig für die Entstehung sehr dicker Lamellen, wie sie bei hohen Kristallisationstemperaturen beobachtet wurden. Unveröffentlichte NMR-Ergebnisse [R. Kurz (mündliche Mitteilung, 02.03.2016)] bestätigen diese Annahme. Die Dynamik² der Polymerketten

²Dynamik auf der Zeitskala der Schmelzdynamik

in der amorphen Phase ist in PEO unabhängig von der Kristallisationstemperatur. Die Lamellen verdicken sich bis zu einer gewissen lokal äquilibrierten topologischen Struktur der amorphen Bereiche. Eine weitere Verdickung der Lamellen wird wahrscheinlich durch die Akkumulation von Verschlaufungen in der amorphen Phase, die nicht aufgelöst werden können, begrenzt [145]. In PCL ändert sich hingegen die Dynamik sowohl mit der Kristallisationstemperatur also auch mit dem Molekulargewicht und bestätigt die Ergebnisse der Mechanikmessungen. Bemerkenswert ist, dass trotz der unterschiedlichen Abhängigkeit der Dynamik in den amorphen Bereichen von den Kristallisationsbedingungen sowie den völlig verschiedenen kristallinen Dicken, die amorphe Dicke für beide Proben ähnlich groß ist (vergleiche Tab. A.1 und Tab. A.2).

7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war ein systematischer Vergleich der Zeitskalen der Kristall- und Schmelzdynamik sowie der Kristallisationskinetik und ihr kombinierter Einfluss auf die finale teilkristalline Struktur. Im Fokus sollte insbesondere die Struktur und Topologie der amorphen Phase stehen. Um die Rolle der α_c -Relaxation zu analysieren wurden als Modellsysteme Polyethylenoxid (PEO) als *crystal-mobile* und Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) als *crystal-fixed* Polymer verwendet.

Die Untersuchung der teilkristallinen Struktur erfolgte m. H. der Röntgenkleinwinkelstreuung. Dafür wurde eine Modellfunktion auf Grundlage des parakristallinen Modells entwickelt, die einen Fit der Grenzflächenverteilungsfunktion $K''(z)$ im reziproken Raum ermöglicht. Somit lassen sich die amorphe und kristalline Dicke der teilkristallinen Struktur auch dann verlässlich bestimmen, wenn sich die einzelnen Strukturbeiträge in $K''(z)$ gegenseitig stark überlagern. Des Weiteren erlaubt diese Methode auch quantitative Aussagen über die Breite der Verteilungen der amorphen und kristallinen Bereiche.

Ein wichtiges Resultat der SAXS-Messungen sind die fundamentalen Unterschiede in der teilkristallinen Struktur zwischen *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymeren, welche über frühere Beobachtungen einer unterschiedlichen Kristallinität für die zwei Polymerklassen hinausgehen. Diese charakteristische Morphologie ist unabhängig von den genauen Kristallisationsbedingungen.

Entsprechend dem klassischen Konzept der Auswahl einer bestimmten Lamellendicke während der Kristallisation ist die kristalline Dicke in PCL wohldefiniert und hat eine schmalere Verteilung als die amorphe Dicke. Für PEO ist die teilkristalline Struktur nicht allein durch die Auswahl einer bestimmten Dicke während der Kristallisation bestimmt. Vielmehr ist die finale Morphologie durch eine wohldefinierte Dicke der amorphen Phase charakterisiert. Diese ist wesentlich schmaler verteilt als in PCL.

Aus der Kombination von NMR-Experimenten und den Strukturinformationen wurde die Reorganisationszeit τ_R abgeschätzt. Auf dieser Zeitskala ermöglicht die α_c -Relaxation eine Reorganisation der Ketten im Kristall. Für PEO konnte gezeigt werden, dass die Dicke der amorphen und kristallinen Bereiche ein Ergebnis aus dem Zusammenspiel der Zeitskalen der molekularen Dynamik in der kristallinen Phase und der Kinetik des Kristallwachstums ist. Die finale Morphologie ist gekennzeichnet durch eine lokal äquilibrierte topologische Struktur der amorphen Phase. Es bildet sich ein lokales Gleichgewicht zwischen dem Antrieb für eine weitere Verdickung und den topologischen Einschränkungen in der amorphen Phase, was letztendlich zu einer minimalen amorphen Dicke führt.

Der Einfluss der Dynamik der Polymerschmelze auf die teilkristalline Struktur nach isothermer Kristallisation wurde für beide Proben untersucht. Dabei diente das Verhältnis von Entschlaufungszeit τ_D und Kristallisationszeit τ_C als charakteristischer Parameter für die Kristallisationsbedingungen. Die Entschlaufungszeit wurde aus rheologischen Messungen, die Kristallisationszeit aus der Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe bestimmt. Durch Variation der Kristallisationstemperatur und

des Molekulargewichtes lässt sich der Parameter τ_D/τ_C steuern.

Die Morphologie von PCL bleibt zu einem Großteil unbeeinflusst von den Kristallisationsbedingungen. Es existiert keine Molekulargewichtsabhängigkeit der kristallinen Dicke. Die amorphe Dicke steigt schwach mit dem Molekulargewicht ($\propto M^{0,2}$) an. Beide Strukturparameter erhöhen sich mit der Kristallisationstemperatur, wobei die Absolutwerte nur um wenige nm steigen. Im Vergleich dazu zeigt die teilkristalline Struktur von PEO eine starke Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen. Bei hohen Kristallisationstemperaturen wurde ein Anstieg der kristallinen Dicke mit dem Molekulargewicht festgestellt. Die kristalline Dicke ist in PEO immer größer als in PCL und variiert um mehrere 10 nm. Beide Proben haben eine vergleichbare amorphe Dicke, welche aber eine ganz unterschiedliche Verteilung hat.

Grund dafür ist die unterschiedliche Kristalldynamik. Durch einen Vergleich der Reorganisationszeit τ_R aufgrund der α_c -Relaxation mit τ_D und τ_C wurde gezeigt, dass das Zusammenspiel der Zeitskalen wichtig ist. Nur mit α_c -Relaxation kann der Parameter τ_D/τ_C die teilkristalline Struktur effektiv beeinflussen. Für PEO ist die α_c -Relaxation bei allen untersuchten Temperaturen so schnell, dass sie eine Verdickung des Kristalls direkt an der Wachstumsfront ermöglicht. Das Ausmaß dieser Verdickung ist wiederum abhängig von τ_D/τ_C . Für die Entstehung sehr dicker Lamellen, wie sie bei hohen Kristallisationstemperaturen beobachtet wurden, scheint eine Reduzierung der Verschlaufungen während der Kristallisation notwendig zu sein.

Da die Morphologie für PCL, unabhängig von den Kristallisationsbedingungen, immer ähnlich ist, stellt dieses Polymer ein ideales System für die Untersuchung der *entanglement*-Struktur der amorphen Bereiche dar. In Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen in der Literatur wurde mittels mechanischer Messungen eine enge Beziehung zwischen dem Parameter τ_D/τ_C und dem Netzwerkmodul G der amorphen Phase gefunden. Bei Erhöhung des Molekulargewichtes sowie Erniedrigung der Kristallisationstemperatur steigt der G -Modul.

Während der Kristallisation können Verschlaufungen, abhängig vom Zusammenspiel von Schmelzdynamik und Kristallisationskinetik, in unterschiedlichem Ausmaß aufgelöst werden. Durch die fehlende Mobilität der Ketten im Kristall führt diese Entschlaufung jedoch nicht zu einer größeren Lamellendicke oder kleineren amorphen Bereichen, sondern zu einer Reduzierung der Verschlaufungsdichte.

Die Korrelation $G(\tau_D/\tau_C)$ ist jedoch nur qualitativ und zeigt auch, dass τ_D/τ_C nicht der einzige Faktor sein kann, der die Eigenschaften der amorphen Phase bestimmt. Die $\log(\tau_D/\tau_C)$ Abhängigkeit des Moduls deutet auf eine Reduzierung der Entschlaufungsrate durch den Einbau der Ketten in die kristalline Phase. Das mehrfache fixieren einer Kette (*multiple pinning*) während der Kristallisation behindert die Entschlaufung. Dieser Effekt steigt mit dem Molekulargewicht. Dieses Ergebnis motiviert die Frage nach einer genaueren Beschreibung der Schmelzdynamik, wenn bereits Einschränkungen durch die kristallinen Lamellen vorhanden sind.

Fasst man die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen ergibt sich nach Abb. 7.1 folgendes Bild: Je kleiner das Verhältnis τ_D/τ_C ist, desto mehr Zeit haben die Ketten sich während der Kristallisation zu entschlaufen und zu reorganisieren. Das führt im Falle von PEO durch die α_c -Relaxation zu einer Vergrößerung der kristallinen Dicke bis zu einer minimalen amorphen Dicke, welche von τ_D/τ_C abhängig ist.

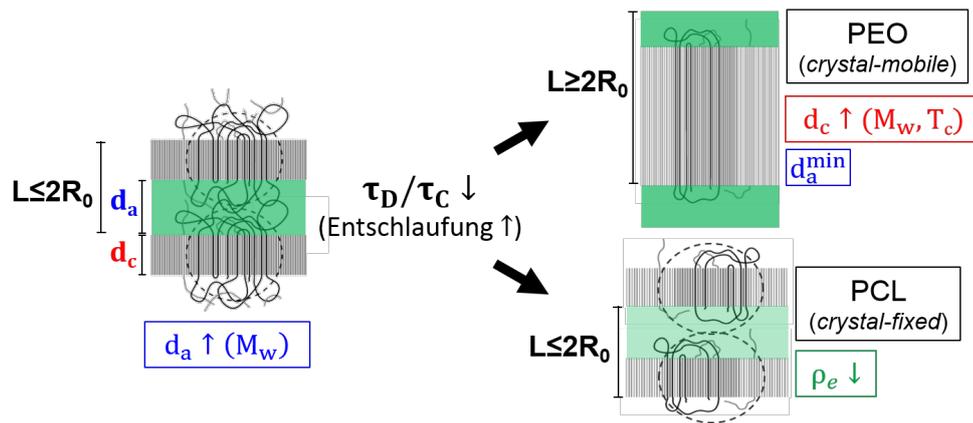


Abb. 7.1: Als farbige Kästen sind die wesentlichen beobachteten Effekte markiert: Für beide Proben steigt die amorphe Phase mit dem Molekulargewicht, wobei der Anstieg in PEO größer als in PCL ist. Eine stärkere Entschlafung der Ketten während der Kristallisation führt in PEO zu einer vergrößerten kristallinen Dicke d_c bis zu einer minimalen amorphen Dicke d_a^{\min} und in PCL zu einer verringerten Verschlaufungsdichte ρ_e (helleres grün) in der amorphen Phase.

In PCL führt die Reorganisation der Ketten während der Kristallisation zu einer ebenfalls von τ_D/τ_C abhängigen Verringerung der Verschlaufungsdichte ρ_e . Für beide Proben steigt die amorphe Phase mit dem Molekulargewicht.

Für ein quantitatives Verständnis der Korrelation $G(\tau_D/\tau_C)$ sollten die mechanischen Messungen auch für ein *crystal-mobile* Polymer durchgeführt werden. Für PCL ist eine größere Serie von Molekulargewichten und Kristallisationstemperaturen nahelegend. Eine Möglichkeit wäre, die Messungen in Kompression durchzuführen. Dadurch wird Kavitation, die bei hohen Kristallisationstemperaturen beobachtet wurde und eine quantitative Auswertung der mechanischen Messungen unmöglich machte, verhindert und eine Analyse der Molekulargewichtsabhängigkeit auch für hohe Kristallisationstemperaturen ermöglicht. NMR-Experimente, die ebenfalls die Dynamik in den amorphen Bereichen messen, würden die Untersuchungen komplementieren.

Interessant wäre außerdem die Untersuchung eines Polymers mit vergleichsweise langsamer kristalliner Dynamik. Mögliche Kandidaten dafür sind Polyoxymethylen, Polyvinylidenfluorid oder isotaktisches Polypropylen. Dort könnte das Dickenwachstum der kristallinen Bereiche nicht durch den Parameter τ_D/τ_C begrenzt sein, sondern durch die Reorganisationszeit τ_R . Damit könnte m. H. der Kristallisationstemperatur beeinflusst werden, ob das Polymer seine minimale amorphe Dicke erreichen kann oder nicht. Die finale Morphologie sollte dann zwischen den beiden Extremfällen von PCL und PEO liegen.

Auch eine Modifizierung der Schmelzdynamik durch die Polymerarchitektur, z. B. Sterne oder Netzwerke, kann im Vergleich mit den linearen Proben neue Einsichten über die Strukturbildung liefern.

A. Anhang

A.1. Strukturparameter

A.1.1. PCL

	d_a [nm]	σ_a [nm]	σ_a^{rel}	d_c [nm]	σ_c [nm]	σ_c^{rel}	L [nm]	X_c [%]
$T_c = 35^\circ\text{C}$								
PCL11	6,19	3,04	0,49	6,11	0,50	0,08	12,30	49,7
PCL12	6,19	3,60	0,58	6,03	0,50	0,08	12,22	49,3
PCL22	6,41	3,30	0,51	6,41	0,50	0,08	12,82	50,0
PCL28	6,84	3,45	0,50	6,56	0,50	0,07	13,40	49,0
PCL37	7,00	3,60	0,51	6,80	0,50	0,07	13,80	49,3
PCL50	7,37	3,84	0,52	6,72	0,50	0,07	14,09	47,7
PCL52	7,64	3,86	0,51	6,94	0,50	0,07	14,58	47,6
PCL60	7,57	3,91	0,52	6,76	0,50	0,07	14,33	47,2
PCL77	8,80	4,60	0,52	7,00	0,50	0,07	15,80	44,3
PCL207	10,1	4,80	0,53	7,06	0,80	0,11	16,18	43,6
$T_c = 40^\circ\text{C}$								
PCL28	7,01	3,56	0,51	6,93	0,50	0,07	13,94	49,7
PCL37	7,50	3,90	0,52	7,23	0,50	0,07	14,73	49,1
PCL52	7,65	3,96	0,52	7,10	0,50	0,07	14,75	48,1
PCL60	8,09	4,15	0,51	7,34	0,50	0,07	15,43	47,6
PCL77	9,16	4,72	0,52	7,51	0,58	0,08	16,67	45,1
PCL207	9,8	5,08	0,52	7,44	0,90	0,12	17,24	43,2
$T_c = 45^\circ\text{C}$								
PCL28	7,55	3,89	0,52	7,43	0,5	0,07	14,98	49,6
PCL37	7,78	4,09	0,53	7,67	0,5	0,07	15,45	49,6
PCL52	8,71	4,43	0,51	7,79	0,55	0,07	16,50	47,2
PCL60	8,80	4,20	0,48	7,65	0,85	0,11	16,45	46,5
PCL77	10,01	5,13	0,51	7,80	0,64	0,08	17,90	43,6
PCL207	10,59	5,30	0,50	7,72	1,11	0,14	18,31	42,2
Fortsetzung auf nächster Seite								

	d_a [nm]	σ_a [nm]	σ_a^{rel}	d_c [nm]	σ_c [nm]	σ_c^{rel}	L [nm]	X_c [%]
$T_c = 50^\circ\text{C}$								
PCL11	6,83	3,34	0,49	8,11	0,73	0,09	14,93	54,3
PCL12	7,00	3,71	0,53	8,04	0,70	0,09	15,04	53,5
PCL22	7,62	3,85	0,51	7,80	0,89	0,11	15,42	50,6
PCL28	7,66	4,05	0,53	7,89	0,50	0,06	15,64	51,0
PCL37	8,42	4,45	0,53	7,97	0,82	0,10	16,39	49,1
PCL40	7,53	3,96	0,53	7,94	0,81	0,10	15,47	51,3
PCL50	9,01	4,66	0,52	8,23	1,05	0,13	17,24	47,8
PCL52	9,00	4,55	0,51	8,24	0,59	0,07	17,24	47,8
PCL60	9,67	4,60	0,48	8,07	0,78	0,10	17,74	45,9
PCL77	10,68	5,20	0,49	8,34	0,82	0,10	19,02	43,8
PCL207	11,05	5,59	0,51	8,32	1,16	0,14	19,37	43,0

Tab. A.1: Strukturparameter d_a , σ_a , σ_a^{rel} , d_c , σ_c , σ_c^{rel} , L und X_c für verschiedene PCL-Proben und vier Kristallisationstemperaturen $T_c = 35^\circ\text{C}$, $T_c = 40^\circ\text{C}$, $T_c = 45^\circ\text{C}$ und $T_c = 50^\circ\text{C}$ i. Allg. mit $\sigma = 1,4\text{ nm}$

A.1.2. PEO

	d_a [nm]	σ_a [nm]	σ_a^{rel}	d_c [nm]	σ_c [nm]	σ_c^{rel}	L [nm]	X_c [%]
$T_c = 45^\circ\text{C}$								
PEO6	3,97	0,50	0,16	15,77	3,65	0,23	19,74	79,9
PEO37	4,77	0,50	0,1	18,49	4,08	0,22	23,26	79,5
PEO53	5,45	0,50	0,09	18,07	4,40	0,24	23,52	76,8
PEO91	7,70	1,60	0,21	23,20	4,90	0,21	30,90	75,1
PEO187	7,74	1,98	0,26	19,79	5,59	0,28	27,53	71,9
PEO188	10,35	3,32	0,32	20,67	6,26	0,30	31,02	66,6
PEO237	15,59	5,25	0,34	18,87	7,94	0,42	34,46	54,8
$T_c = 50^\circ\text{C}$								
PEO6	4,02	0,50	0,12	14,59	3,36	0,23	18,61	78,4
PEO37	4,62	0,50	0,11	20,17	3,83	0,19	24,79	81,4
PEO91	8,17	1,80	0,22	24,25	6,03	0,25	32,42	74,8
PEO187	8,88	1,93	0,22	30,46	6,75	0,22	39,34	77,4
PEO188	10,47	3,32	0,32	27,34	6,77	0,25	37,81	72,3
PEO237	15,48	5,32	0,34	28,44	9,38	0,33	43,92	64,8
Fortsetzung auf nächster Seite								

	d_a [nm]	σ_a [nm]	σ_a^{rel}	d_c [nm]	σ_c [nm]	σ_c^{rel}	L [nm]	X_c [%]
$T_c = 55^\circ\text{C}$								
PEO6	4,95	0,50	0,10	20,61	3,33	0,16	25,56	80,6
PEO37	5,12	0,80	0,16	25,39	5,06	0,20	30,51	83,2
PEO53	5,72	0,50	0,09	27,14	5,78	0,21	32,86	82,6
PEO91	7,78	1,31	0,17	30,62	5,54	0,18	38,4	79,7
PEO187	9,33	2,07	0,22	36,64	6,65	0,18	45,97	79,7
PEO188	10,82	5,10	0,47	35,28	7,10	0,20	46,10	76,5
PEO237	15,03	3,49	0,23	41,25	9,62	0,23	56,28	73,3
$T_c = 60^\circ\text{C}$								
PEO37	5,76	0,95	0,16	40,77	6,21	0,15	46,53	87,6
PEO53	6,12	0,50	0,08	35,89	6,89	0,19	42,01	85,4
PEO91	7,54	0,50	0,07	39,67	7,57	0,19	47,21	84,0
PEO187	10,58	2,39	0,22	50,65	9,63	0,19	61,23	82,7
PEO188	11,53	4,54	0,39	59,98	11,25	0,19	71,51	83,9
PEO237	15,34	3,65	0,24	61,64	9,87	0,16	76,98	80,0

Tab. A.2: Strukturparameter d_a , σ_a , σ_a^{rel} , d_c , σ_c , σ_c^{rel} , L und X_c für verschiedene PEO-Proben und vier Kristallisationstemperaturen $T_c = 45^\circ\text{C}$, $T_c = 50^\circ\text{C}$, $T_c = 55^\circ\text{C}$ und $T_c = 60^\circ\text{C}$ i. Allg. mit $\sigma = 2,0\text{nm}$

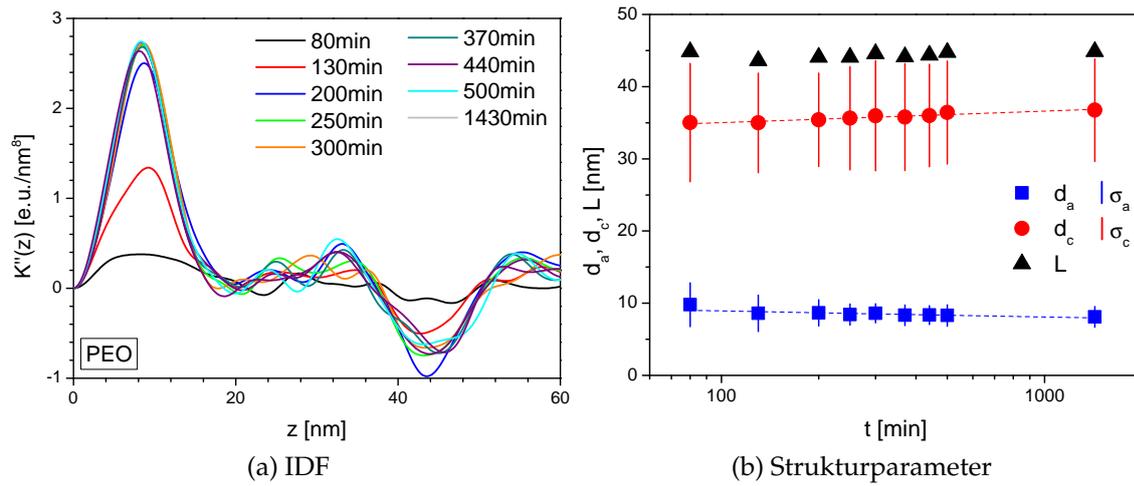


Abb. A.1: (a) Grenzflächenverteilungsfunktion und (b) Strukturparameter $d_a, \sigma_a, d_c, \sigma_c$ und L für PEO91 während der isothermen Kristallisation bei 57°C

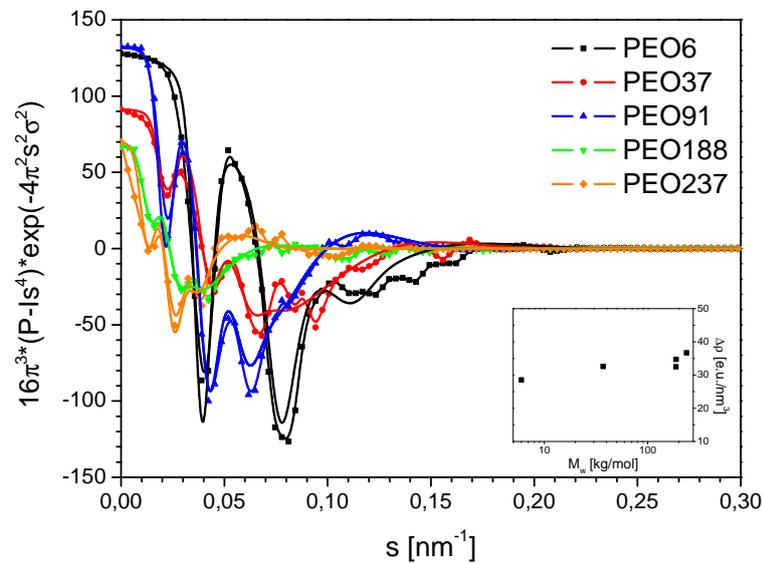


Abb. A.2: Funktion ISF und zugehöriger Fit für verschiedene PEO-Proben nach isothermer Kristallisation bei 60°C

A.1.3. Vergleich von PEO und PCL

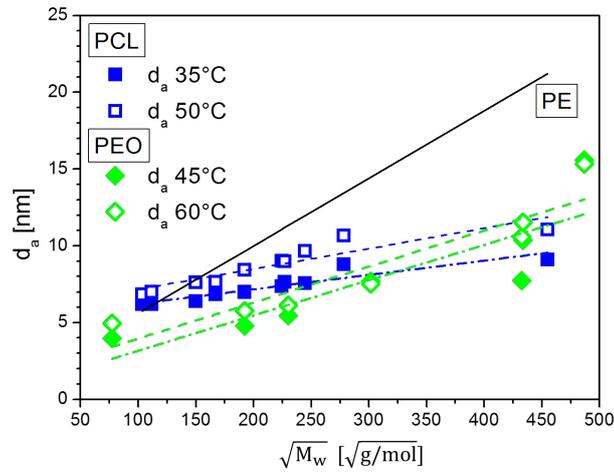
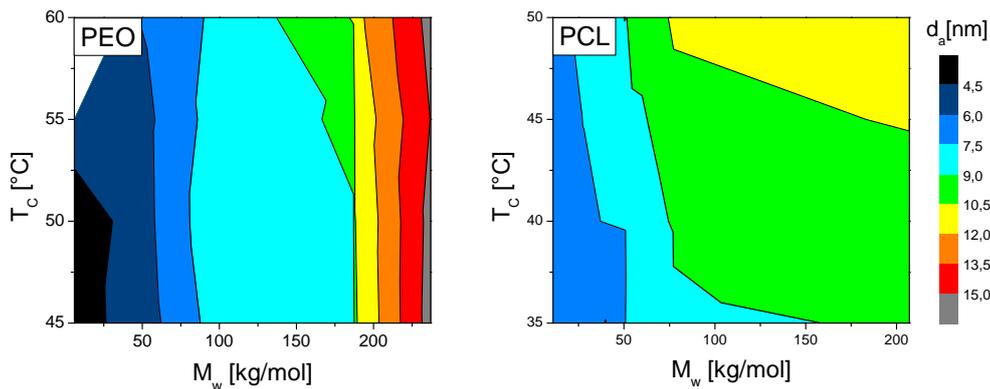
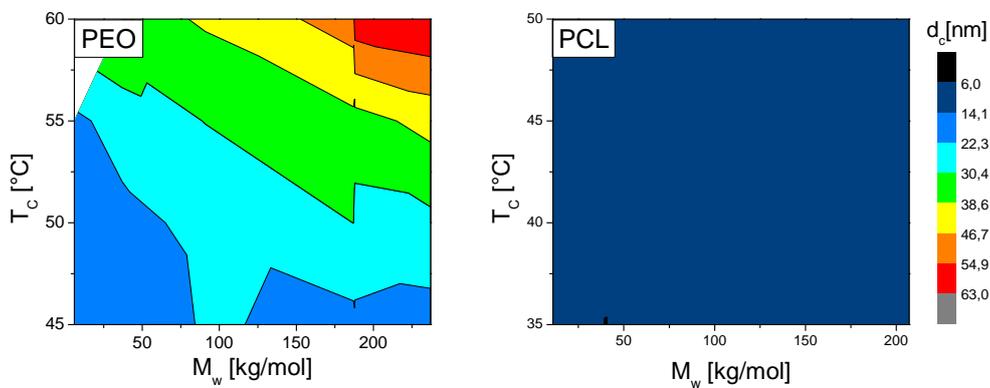


Abb. A.3: Molekulargewichtsabhängigkeit der amorphen Phase von PEO und PCL im Vergleich zu PE aus [14]



(a) Amorphe Dicke von PEO und PCL mit gleicher Farbskalierung



(b) Kristalline Dicke von PEO und PCL mit gleicher Farbskalierung

Abb. A.4: (a) Amorphe und (b) kristalline Dicke von PEO und PCL in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_w und der Kristallisationstemperatur T_c

A.2. 2D-SAXS-Streckexperimente an PCL37

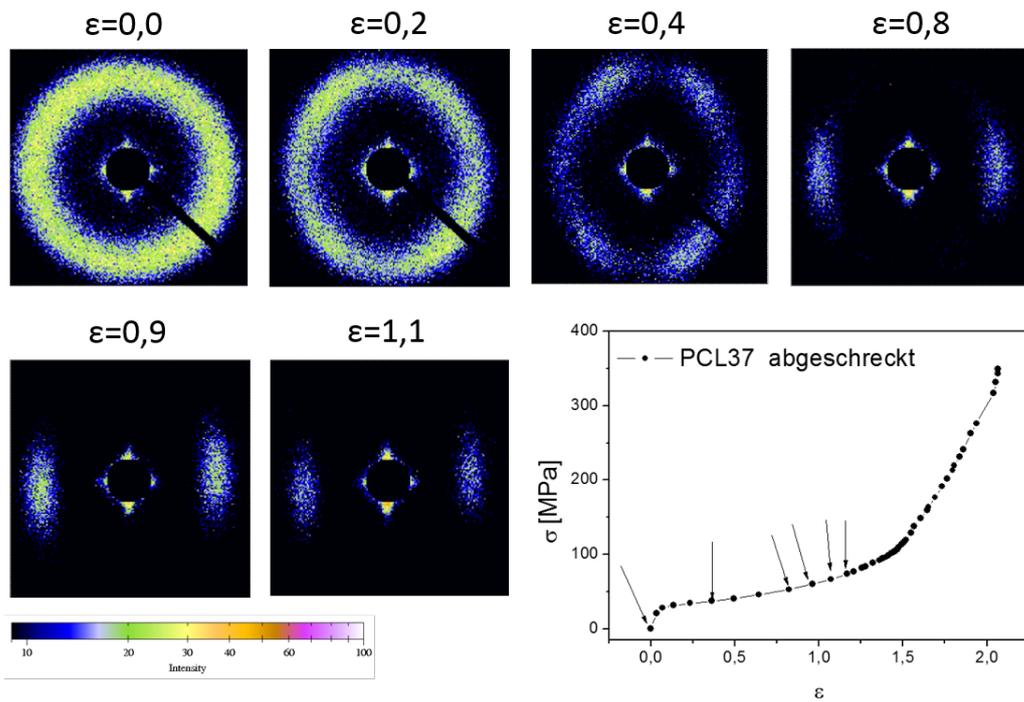


Abb. A.5: 2D-SAXS-Aufnahmen während der Streckung in horizontaler Richtung von abgeschrecktem PCL37

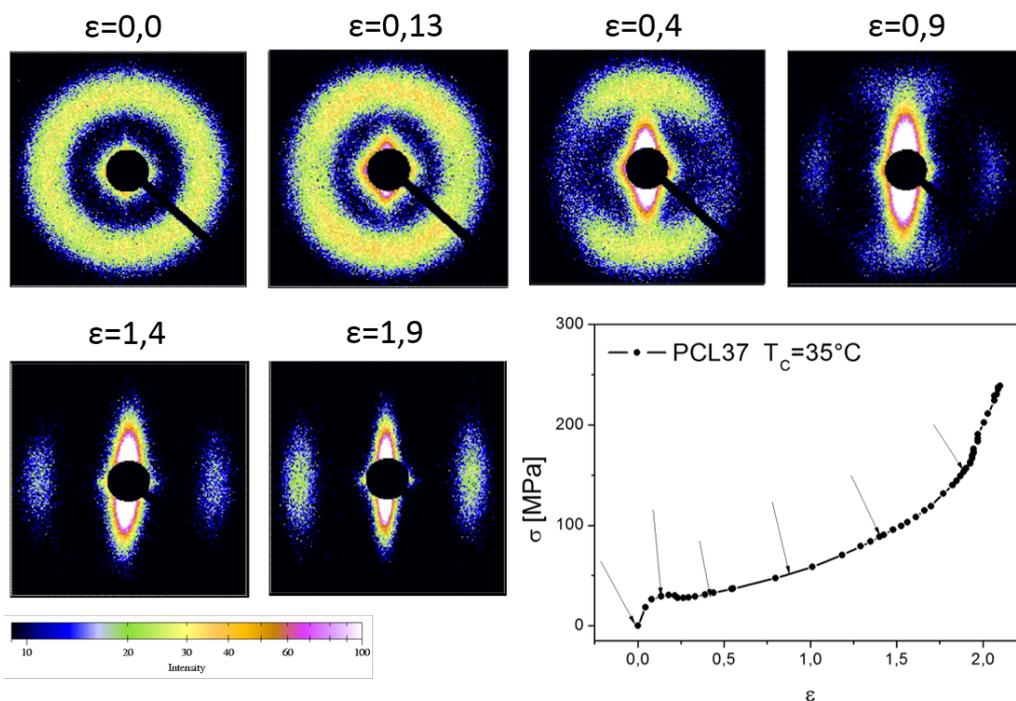


Abb. A.6: 2D-SAXS-Aufnahmen während der Streckung in horizontaler Richtung von PCL37 kristallisiert bei $T_c = 35^\circ\text{C}$

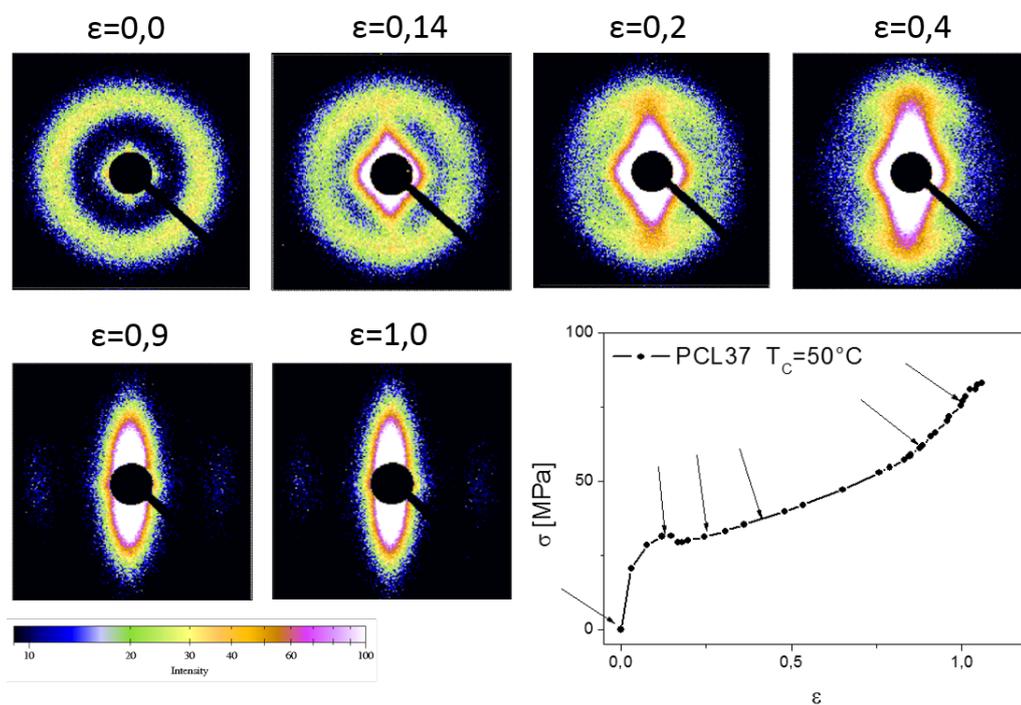


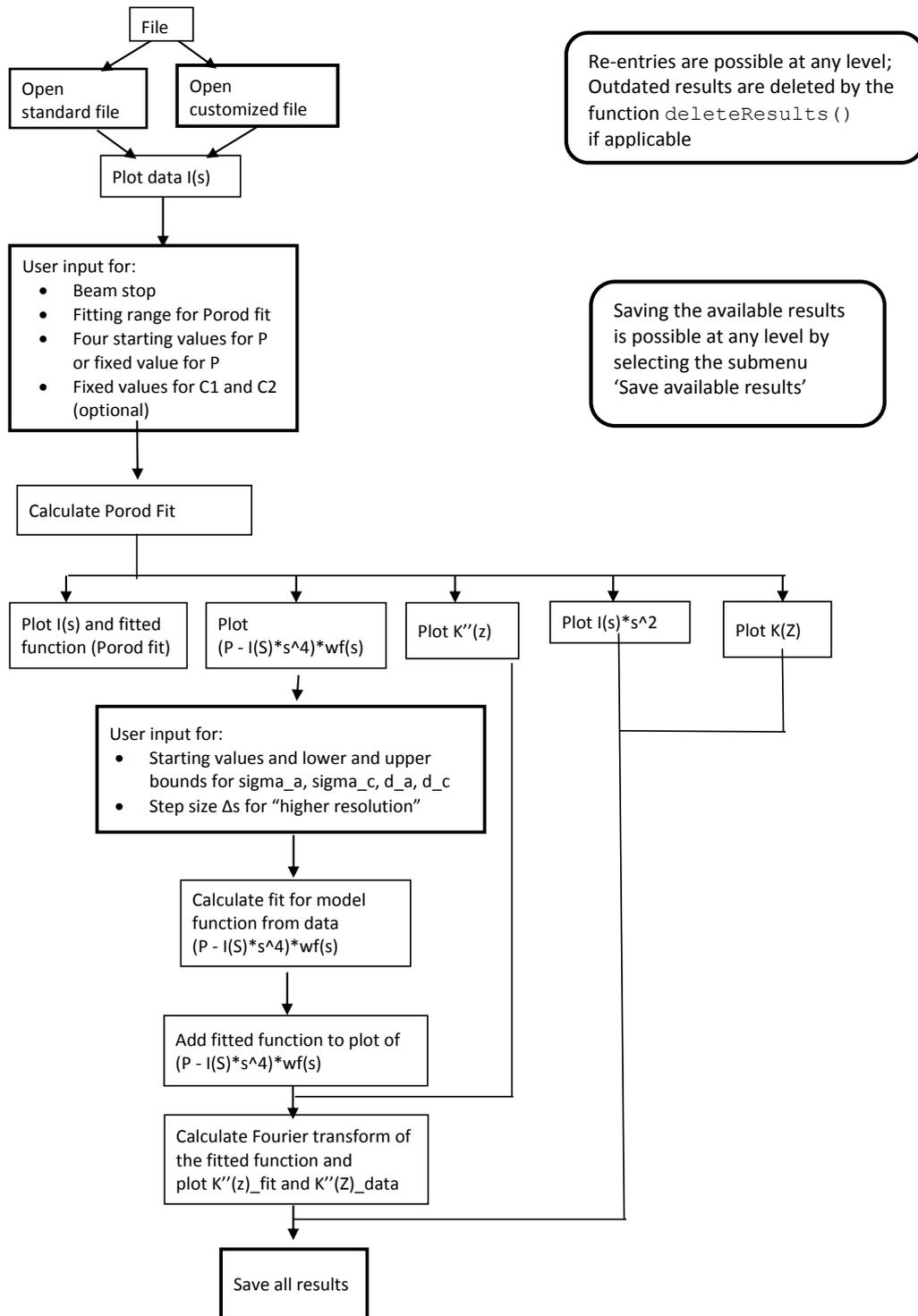
Abb. A.7: 2D-SAXS-Aufnahmen während der Streckung in horizontaler Richtung von PCL37 kristallisiert bei $T_c = 50^\circ\text{C}$

A.3. Dokumentation MATLAB Programm

Program documentation
of the MATLAB program
CORRELATION.GUI
to analyze scattering data
with the interface distribution function

Author: Susanne Pieschner

August 2015



File

- Main menu
- Shows selection between 'Open standard file' and 'Open customized file'

Open
standard file

- Submenu
- Opens GUI where the **user** selects the file path; and saves it in the handles structure:
 - `handles.fileName,`
 - `handles.pathName`
- Assumptions for a 'standard file' are:
 - The data file is expected to have the ending '.phg',
 - the header of the file are comment lines marked by '#'
 - with the first line being '# Desmeared data file from Kratky-Camera:'
 - after the comments a table of five columns follows,
 - the delimiter between the columns is a single space,
 - the second column contains the scatter vectors,
 - the fourth column contains the corresponding absolute intensities,
 - and the fifth column contains the corresponding desmeared errors;
 - the values are given in decimal POINT notation (not commas)
- Data is loaded to handles structure by the function `loadStandardFile()`:
 - `handles.scattVect,`
 - `handles.absInt,`
 - `handles.desmearedError`
- Writes name of the data file in the corresponding panel
- Calls the plot function of the absolute intensity `I(s)`'
- Enable: 'Plot absolute intensity `I(s)`'
- if another data set had been loaded before, deletes the calculated results for that data set and disables buttons/boxes

Open
customized file

- Submenu
- Opens GUI where the **user** selects the file path; and saves it in the handles structure:
 - `handles.fileName,`
 - `handles.pathName`
- Opens another GUI where the **user** specifies :
 - the number of header lines in the data file,
 - the character used as delimiter between the data columns,
 - the number of the column containing the scatter vectors,
 - the number of the column containing the corresponding absolute intensities,
 - and the number of the column containing the corresponding desmeared errors (optional; if no number is specified, the desmeared errors are not loaded).
- Data is loaded to handles structure by the function `loadCustomFile()`:
 - `handles.scattVect,`
 - `handles.absInt,`
 - `handles.desmearedError` (optional)
- The function `loadCustomFile()`
 - first creates a modified data file by replacing commas by decimal points,

- then uses the MATLAB built-in function `importdata()` to load the specified columns of data,
 - `importdata()` will try to detect the number of header lines and the delimiter by itself
 - if the detected delimiter and the number of header lines are not the same as those specified by the user, the loaded data is written in a test file, the user is warned and asked to check whether the test file actually contains the data he wants to analyze; the test file is deleted immediately after the user selects 'OK' in the warning dialog box
- Writes name of the data file in the corresponding panel
- Calls the plot function of the absolute intensity $I(s)$
- Enable: 'Plot absolute intensity $I(s)$ '
- if another data set had been loaded before, deletes the calculated results for the old data set and disables buttons/boxes

Plot data $I(s)$

- The first data points up to the first one with positive intensity are discarded. This number of points is saved to the handles structure as:
 - `handles.indexBeamStopMin`
- Moreover, the beam stop cut off is set to the same value and saved:
 - `handles.indexBeamStop`
- At re-entry, checks whether the user has specified a higher index for the cut off than that of the last data point with negative intensity. If so, the user's choice is used for `handles.indexBeamStop`
- Determines and displays the total number of data points and the number of data points used after cut off.
- Plots the data points after cut off in a **loglog plot** (negative values are ignored; the corresponding warning is turned off)
- Adds the points that were cut off due to the beam stop to the plot in gray (negative values are ignored)
- x-axis : scatter vectors s in nm^{-1}
- y-axis : absolute intensities $I(s)$ in e.u./nm^3
- The limits of the x-axis are set to the first data point after the minimal beam stop cut off and the last data point. The limits of the y-axis are set automatically and saved to the handles structure:
 - `Handles.absIntPlotYLim`
- Saves the minimal distance between the scatter vectors to the handles structure for later use:
 - `handles.minDist`
- Enables all the fields in the handles structure of the two panels `panel_beamStop` and `panel_porodFit` upon first entry except for: `edit_fixedValueP`, `edit_fixedValueC2`
- Sets the checkbox `cb_fixC1` to checked
- Enables the following buttons/menus: `pb_calcPorodFit`, `menu_saveAvailable`
- Sets the range for the Porod Fit to include the last data point only for now (first entry); marks the fitting range in the plot in red

User input for:

- Beam stop
- Fitting range for Porod fit
- Four starting values for P or fixed value for P
- Fixed values for C1 and C2 (optional)
- Width of the Gaussian window function

- **Beam stop:** user specifies an index for the beam stop cut off in an editable text box
 - Input is checked to be a numerical, non-negative value that is smaller than the total number of data points. Otherwise the index is set to the lowest possible value that is determined by the `pb_plot_absInt_Callback` function
 - if a non-integer value was entered, it is rounded down
 - if the input value is lower than the lowest possible value determined by the `pb_plot_absInt_Callback` function, than the index is set to the determined value.
 - Plot of the absolute intensities and the number of data points used are renewed by calling `pb_plot_absInt_Callback(hObject,eventdata,handles)`
- **Fitting range for Porod fit:** user specifies the minimum and the maximum index of the fitting range in two editable textboxes; (one at a time)
 - (Both indices are set to be equal to the total number of data points when the absolute intensities are plotted for the first time.)
 - The input values are checked to be numerical, non-negative values that are smaller than the total number of data points.
 - `minIndex <= maxIndex` must hold
 - if a non-integer value was entered, it is rounded down
 - In case of invalid input, the value of the corresponding index is set to be equal to the other index (that is not changed at the moment)
 - After an index was changed, the value of the corresponding scatter vector is displayed in a static text box
 - Adds the value of the index to the handles structure:
 - `handles.minScattVectPorod`
 - `handles.maxScattVectPorod`
 - Plot of the absolute intensities is renewed and the fitting range is marked by calling `pb_plot_absInt_Callback(hObject,eventdata,handles)`
- **or:** user can press the pushbutton 'Select fitting range with cursor':
 - opens a brushing tool in the plot to select the desired range
 - After the range is select, the selection needs to be confirmed by pressing the pushbutton 'Confirm selection'
 - Determines the minimal and maximal index of the brushed data and writes the indices and the corresponding scatter vectors in the editable text boxes and the handles structure of the GUI:
 - `handles.minScattVectPorod`
 - `handles.maxScattVectPorod`
 - turns off the brushing tool
 - If the user forgets to confirm the selection, (s)he can still continue, but the previously selected (or default) range is used for further calculations.
- **Four starting values for P or fixed value for P:** For P the user must either specify four starting values or one fixed value in separate editable text boxes.
 - Default values for the starting values are: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8

- User determines whether P is fixed through a check box. If the check box is checked, P is fixed at the specified value (default: 0.2) and the text boxes for the starting values are disabled. If the check box is unchecked the text boxes for the starting values are enabled and the text box for the fixed value is disabled.
- The input for the starting values is checked to be numerical, non-negative and distinct from other starting values. In case of invalid input values, the corresponding check box is filled with one of the unused default values.
- The input for fixed value is checked to be numerical and non-negative. In case of invalid input, the fixed value is set to the default value 0.2.
- Fixed values for C1 and C2 (optional): User decides whether the parameters c1 and c2 for the Porod fit should be fixed or not through a check box and specifies if applicable the fixed values in editable text boxes
 - If the check box is checked, the value of c1 (c2) is to be fixed and the text box for the fixed value is enabled . When checkbox is unchecked, the text box for the fixed value is disabled.
 - Default values : c1 = 0; c2 = 600
 - The input for fixed values is checked to be numerical and non-negative. In case of invalid input, the fixed value is set to the default value.
- Width of the Gaussian window function: User specifies the value for the width of the window function in an editable text box.
 - The input is checked to be a numerical and non-negative value. In case of invalid input, the width is set to the default value of sigma= 1.6

Calculate Porod Fit

- The aim is to fit the data to the following function: $I(s) = P*s^{(-4)} + c1*s^2 + c2 (*)$
- After obtaining the necessary input arguments from the GUI inputs and differentiating between the different cases of which parameter is fixed or not, the GUI calls the (“external”) function `porodFit(scattVect, absInt, minIndex, maxIndex, sigma, varargin)`
- For P not fixed, the function is fitted with the additional condition $K''(0)=0$.
To this end, the function is first fitted for each of the four specified starting values of P and the corresponding values of $K''(0)$ are calculated.
Then, a linear fit is performed for the data points $(P_i, K''(0)_i)$ ($i=1,...4$) in order to determine the zero P_0 of this fitted function.
Finally, the function is fitted to the data with P fixed at P_0 .
- For the fitting only the data points in the range minIndex to maxIndex (specified by the user) are used, while for the calculation of $K''(0)$ all data points (after the beam stop cut off) are used.
- Fitting the function (*) to the data is a linear least square problem; therefore, the fitting can be performed in MATLAB using the backslash operator:
 - `varParam = coeffMatrix \ RHS;`
 - where `varParam` are the variable parameters that need to be determined,
 - `coeffMatrix` is the coefficient matrix with dimensions= number of data points x `dim(varParam)`,
 - and `RHS` is the right hand side vector with length = number of data points.
 - e.g. (P fixed, c1 and c2 vary):

$$RHS = absInt - P * scattVect.^(-4);$$

$$coeffMatrix = [scattVect.^2 ones(length(scattVect), 1)];$$

$$varParam = coeffMatrix \ RHS;$$

$$C1 = varParam(1);$$

$$C2 = varParam(2);$$
- Calculation of $K''(0)$ is performed by the function `calculateK2AtZero(scattVect, absInt, sigma, P, C1, C2)`
- $(K''(0) = 16*\pi^3* \int_0^{s_{max}} [P - (I(s)-c2)*s^4 + c1*s^6]*exp(-4*\pi^2*\sigma^2*s^2) ds)$

- Therefore the function first calculates
 $f(s_i) = P - (I(s_i) - c2) * s_i^4 + c1 * s_i^6$, for $s_i \in \text{scatterVector}$
- Then it uses linear interpolation to obtain equidistant data points and also extrapolation to the left: Sets $f(0) = P$ and uses linear interpolation to determine
 $f(s_k)$, for $0 < s_k < \min\{s_i \mid s_i \in \text{scatterVector}\}$
- The integrand of $K''(0)$ is equal to f multiplied by the window function
 $wf(s_i) = \exp(4 * \pi^2 * \sigma^2 * s_i^2)$
- Finally the function calculates:

$$K''(0) = 16 * \pi^3 * \Delta s / 2 * [f(0) * wf(0) + f(s_{\max}) * wf(s_{\max}) + 2 * (\sum_{s_1 \text{ to } s_{\max}-1} f(s) * wf(s))]$$
- The results for P , $c1$, $c2$ and $K''(0)$ are displayed in a panel of the GUI and saved to the handles structure:
 - `handles.porodFitP,`
 - `handles.porodFitC1,`
 - `handles.porodFitC2,`
 - `handles.K2Zero,`
- Calculates the function values $\hat{I}(s) = P * s^{-4} + c1 * s^2 + c2$ with the fitted parameters and the error norm $\| I(s) - \hat{I}(s) \|_2$ (**only for fitting range**) and adds the results to the handles structure:
 - `handles.porodFit`
 - `handles.porodFitErrorNorm`
- Enables the following buttons: `pb_plot_addFit`, **`pb_plot_Is2`**, `pb_plot_K`, `pb_plot_Is4P`, `pb_plot_K2`
- Adds the plot of the fitted function to the plot of $I(s)$

Plot $I(s)$ and fitted function (Porod fit)

- Renews the plot of the absolute intensities (original data) and adds a plot of the fitted function
- The limits of the axes are set automatically to the same values as plot of $I(s)$ only

Plot $I(s) * s^2$

- Uses the fitted parameters P , $c1$ and $c2$ to calculate

$$g(s) = 4 * \pi * ((I - c2) * s^2 - c1 * s^4) * \exp(-4 * \pi^2 * \sigma^2 * s^2)$$
 and uses extrapolation to the left with $g(0)=0$ and linear interpolation to obtain equidistant data; plots the result and saves it to the handles structure:
 - `handles.Is2`
- x-axis: (equidistant) scatter vectors s in nm^{-1}
- y-axis: $I * s^2$ in e.u./nm^5
- The limits of the y-axis are set automatically. Those of the x-axis are to $[0, 0.3]$.

Plot K(z)

- Calculation of $K(z)$ is performed by the function
`calculateK(scatterVector, absIntensity, sigma)`

$$K(z) = \int_0^s \max(4\pi * ((I(s_i) - c2) * s_i^2 - c1 * s_i^4) * \exp(-4\pi^2 * \sigma^2 * s^2)) ds$$
- Therefore the function first calculates :
 $g(s_i) = 4 * \pi * ((I - c2) * s^2 - c1 * s^4)$, for $s_i \in \text{scatterVector}$
- Then it uses linear interpolation to obtain equidistant data points and also extrapolation to the left: Sets $g(0) = 0$ and uses linear interpolation to determine
 $g(s_k)$, for $0 < s_k < \min\{s_i \mid s_i \in \text{scatterVector}\}$
- The integrand of $K(z)$ is equal to g multiplied by the window function
 $wf(s_i) = \exp(4\pi^2 * \sigma^2 * s_i^2)$
- Finally the function calculates:

$$K(z) = \text{minDist}/2 * \text{DCT}(g(s) * wf(s))$$

$$= \text{minDist} * \text{real}(\text{fft}(f(s) * wf(s)), n\text{FFT}),$$

where `fft()` is the MATLAB built-in function for the discrete Fourier transform and `nFFT` is the length of the transform (next but one power of 2 from the number of data points (übernächste Zweierpotenz))
- The values of z of the transform are calculated as:
 $z\text{Values} = 1/\text{minDist} * \text{linspace}(0, 1/2, n\text{FFT}/2);$
- The results are plotted and saved to the handles structure as:
 - o `handles.K`
 - o `handles.zValues`
- x-axis: `zvalues` z in nm
- y-axis: $K(z)$ in nm^{-6}
- The limits of the axes are set automatically

Plot
($P - I(S) * s^4$) * $wf(s)$

- Uses the fitted parameters P , $c1$ and $c2$ to calculate

$$F(s) = 16\pi^3 * (P - (I - c2) * s^4 + c1 * s^6) * \exp(-4\pi^2 * \sigma^2 * s^2)$$

and uses extrapolation to the left with $F(0) = 16\pi * P$ and linear interpolation to obtain equidistant data; plots the result and saves it to the handles structure:

 - o `handles.equidistScattVect`
 - o `handles.PIs4`
- x-axis: (equidistant) scatter vectors s in nm^{-1}
- y-axis: $16\pi^3 * (P - (I - c2) * s^4 + c1 * s^6) * \exp(-4\pi^2 * \sigma^2 * s^2)$ in $\text{e.u.}/\text{nm}^7$
- The limits of the axes are set automatically

Plot $K''(z)$

- Calculation of $K''(z)$ is performed by the function
`calculateK2(scattVect, absInt, sigma, P, C1, C2)`
- $K''(z) = \int_0^{s_{\max}} 16\pi^3 [P - (I(s)-c2)*s^4 + c1*s^6] \cdot \exp(-4\pi^2\sigma^2*s^2) ds$
- Therefore the function first calculates :
 $f(s_i) = P - (I(s_i)-c2)*s_i^4 + c1*s_i^6$, for $s_i \in \text{scatterVector}$
- Then it uses linear interpolation to obtain equidistant data points and also extrapolation to the left: Sets $f(0) = P$ and uses linear interpolation to determine $f(s_k)$, for $0 < s_k < \min\{s_i \mid s_i \in \text{scatterVector}\}$
- for the transformation the first point is divided by 2 (because it's a boundary point and MATLAB seems to use a midpoint method for the FFT)
- The integrand of $K''(z)$ is equal to f multiplied by the window function
 $wf(s_i) = \exp(4\pi^2\sigma^2*s_i^2)$
- Finally the function calculates:
 $K2(z) = \text{minDist}/2 * \text{DCT}(16\pi^3 * f(s)*wf(s))$
 $= \text{minDist} * \text{real}(\text{fft}(16\pi^3 * f(s)*wf(s)), n\text{FFT})$,
 where $\text{fft}()$ is the MATLAB built-in function for the discrete Fourier transform and $n\text{FFT}$ is the length of the transform (next but one power of 2 from the number of data points (übernächste Zweierpotenz))
 Only the first half of the resulting vector is relevant because the second half mirrors the first half.
 The values of z of the transform are calculated as:
 $z\text{Values} = 1/\text{minDist} * \text{linspace}(0, 1/2, n\text{FFT}/2)$
- The results are plotted and saved to the handles structure as:
 - `handles.K2`
 - `handles.zValues`
- x-axis: z values z in nm
- y-axis: $K''(z)$ in nm^{-8}
- The limits of the axes are set automatically

User input for:

- Starting values and lower and upper bound for $\sigma_a, \sigma_c, d_a, d_c$
- Step size Δs for "higher resolution"

- Starting values and lower and upper bound for $\sigma_a, \sigma_c, d_a, d_c$: User specifies the starting values and lower and upper bound for the parameters of the model function in an editable text box.
 - The input is checked to be a numerical and non-negative value. In case of invalid input, the value is set to the default value of :

σ_a :	start = 4	lb = 0.5	ub = 15
σ_c :	start = 1	lb = 0.5	ub = 15
d_a :	start = 8	lb = 1	ub = 20
d_c :	start = 7	lb = 1	ub = 20
- Step size Δs for "higher resolution": User specifies the value for the step size in an editable text box.
 - The input is checked to be a numerical and non-negative value. In case of invalid input, the step size is set to the default value of 0.000016
- Resolution width used for the convolution inside the model function: User specifies the value for the resolution width in an editable text box.
 - The input is checked to be a numerical and non-negative value. In case of invalid input, the step size is set to the default value of 0.0032

Calculate fit for model
function from data
($P - I(S) * s^4$) * wf(s)

- Saves inputs from above to the handles structure:
 - `handles.startValModelFcnFit`
 - `handles.lowBoundModelFcnFit`
 - `handles.upBoundModelFcnFit`
 - `handles.stepSizeModelFcnFit`
- Uses the data in `handles.equidistScattVect` and `handles.PIs4`
- Flips and concatenates data around zero
- Values of the model function are calculated by the “external” function
`modelFunction(param, scatterVector, P, sigma, minDist, resolWidth)`,
 where `param` is the vector (`sigma_a, sigma_c, d_a, d_c`)
- Uses the function `lsqcurvefit()` from the MATLAB Optimization toolbox to find a least-square fit of the model function to the data
 Default algorithm options of `lsqcurvefit()` are used, i.e. `MaxIter = 400;`
`TolFun = 1e-06;`
- The details of the stopping criterion are displayed in the command window of MATLAB when the function stops.
- The results for `sigma_a, sigma_c, d_a, and d_c` and the error norm of the fit are displayed in a panel of the GUI and saved to the handles structure :
 - `handles.paramModelFcnFit`
 - `handles.errorNormModelFcnFit`
- Uses linear interpolation to obtain a “higher resolution” of the data of step size specified by the user and saves results to the handles structure:
 - `handles.scattVectHighResol`
- Flips and concatenates the vector `handles.scattVectHighResol` around zero; calculates the model function values for those points and saves the second half to the handles structure:
 - `handles.modelFcnFit`
- Plots the Fit and enables the “Add model fit”-button and the “Add FFT of model function”-button (if $K''(z)$ has already been calculated)

Add fitted function to plot of
($P - I(S) * s^4$) * wf(s)

- Plots `handles.PIs4HighResol` at `handles.scattVectHighResol`
 And adds the plot of the model function with parameters `handles.paramModelFcnFit` at `handles.scattVectHighResol`
- x-axis: (equidistant “highly resolved”) scatter vectors `s` in nm^{-1}
- y-axis: $16 * \pi^3 * (P - (I - c2) * s^4 + c1 * s^6) * \exp(-4 * \pi^2 * \text{sigma}^2 * s^2)$ in e.u./nm^7
- The limits of the axes are set automatically to the same values as plot of model function alone

Calculate Fourier transform of the fitted function and plot $K''(z)$ _fit and $K''(z)$ _data

- Performs discrete Fourier transformation of the right half of the fitted model function
`handles.modelFcnFit`

- Calculates:

```
transform = real(fft(handles.modelFcnFit,nFFT)) ...
            * handles.stepSizeModelFcnFit;
```

where `fft()` is the MATLAB built-in function for the discrete Fourier transform and `nFFT` is the length of the transform (next plus 1 power of 2 from the number of data points)

The offset from the calculation of K'' (`handles.K2offset`) is scaled by `stepsize/minDist` and subtracted from the transformed data set.

The values of z of the transform are calculated as:

```
zValues = 1/handles.stepSizeModelFcnFit * linspace(0,1/2,nFFT/2);
```

- The first half of the transform and the z values are saved to the `handles` structure as:

```
o handles.transformedModelFcn
o handles.zValTransformedModelFcn
```

- Plots `handles.K2` at `handles.zValues` and adds plot of `handles.transformedModelFcn` at `handles.zValTransformedModelFcn`
- x-axis: z values z in nm
- y-axis: $K''(z)$ in nm^{-8}
- The limits of the axes are set automatically

Save all results

- Submenu
- Opens GUI where the user selects the file path and name where the results shall be saved; and saves it in the `handles` structure:

```
o handles.fileNameSave,
o handles.pathNameSave
```

- The output file contains:
 - The date of the calculations
 - The name of the input file
 - The index of the beam stop cut off
 - The total number of data points used
 - The fitting range for the Porod fit
 - The resulting parameters of the Porod fit (including the information, which parameters were fixed)
 - $K''(0)$ and the error norm of the Porod fit
 - The width of the Gaussian window function
 - The starting values and bounds of the parameters for the model function fit
 - The fitted parameters of the model function fit
 - The error norm of the model function fit
 - one table containing the original scatter vectors and absolute intensities, the desmeared errors (optional), the values of $I*s^2$ and the values of the Porod fit
 - a second table containing the equidistant scatter vectors, the values of $Pis4$, and the values of the model function interpolated to the points of the equidistant scatter vectors (instead of the "high resolution" data)
 - a third table containing the z -values (points after FFT), the values of K'' , the values of the model function interpolated to z -values (instead of the "high resolution" data), and the values of K

Save available results

- Submenu
- Enabled from the beginning; executable at any time
- Opens GUI where the user selects the file path and name where the results shall be saved; and saves it in the handles structure:
 - `handles.fileNameSave,`
 - `handles.pathNameSave`
- Checks for each item listed above for “Save all results”, whether they have been calculated and writes the available results in the output file (unavailable results are simply skipped, when writing the output file)

Literaturverzeichnis

- [1] STROBL, G.: *The Physics of Polymers*. Springer-Verlag, 2007.
- [2] MEN, Y., J. RIEGER und G. STROBL: *Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers*. Phys. Rev. Lett., 91(9):095502, 2003.
- [3] LAURITZEN, J.I. und J.D. HOFFMAN: *Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution*. J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 64:73–102, 1960.
- [4] GEDDE, U.W.: *Polymer Physics*. Chapman & Hall, 1995.
- [5] SADLER, D.M. und G.H. GILMER: *Rate-theory model of polymer crystallization*. Phys. Rev. Lett., 56(25):2708, 1986.
- [6] SADLER, D.M.: *New explanation for chain folding in polymers*. Nature, 326(6109):174–177, 1987.
- [7] STROBL, G.: *From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization?* Eur. Phys. J. E, 3:165–183, 2000.
- [8] STROBL, G.: *Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers*. Rev. Mod. Phys, 81:1287–1300, 2009.
- [9] KELLER, A., M. HIKOSAKA, S. RASTOGI, A. TODA, P.J. BARHAM und G. GOLDBECK-WOOD: *An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and Ostwald's rule of stages*. J. Mater. Sci., 29:2579–2604, 1994.
- [10] OLMSTED, P.D., W.C. K. POON, T.C.B. MCLEISH, N.J. TERRILL und A.J. RYAN: *Spinodal-assisted crystallization in polymer melts*. Physical Review Letters, 81(2):373, 1998.
- [11] STEPANOW, S.: *Kinetic mechanism of chain folding in polymer crystallization*. Physical Review E, 90(3):032601, 2014.
- [12] IMAI, M., K. KAJI, T. KANAYA und Y. SAKAI: *Ordering process in the induction period of crystallization of poly (ethylene terephthalate)*. Physical Review B, 52(17):12696, 1995.
- [13] LUO, C. und J.-U. SOMMER: *Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization*. ACS Macro Letters, 5:30–34, 2015.
- [14] ROBELIN-SOUFFACHÉ, E. und J. RAULT: *Origin of the Long Period and Crystallinity in Quenched Semicrystalline Polymers*. Macromolecules, 22:3581, 1989.

- [15] FOUGNIES, C., M. DOSIÈRE, M.H.J. KOCH und J. ROOVERS: *Morphological study and melting behavior of narrow molecular weight fractions of poly (aryl ether ether ketone)(PEEK) annealed from the glassy state*. *Macromolecules*, 31(18):6266–6274, 1998.
- [16] RAULT, J.: *The α_c -Transition in Semicrystalline Polymers: A New Look at Crystallization Deformation and Aging Process*. *Polym. Rev.*, 37(2):335–387, 1997.
- [17] HU, W.-G. und K. SCHMIDT-ROHR: *Polymer ultradrawability : the crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites*. *Acta Polym.*, 50:271–285, 1999.
- [18] BOYD, R.H.: *Relaxation Processes in crystalline polymers: experimental behavior - a review*. *Polymer*, 26:323–347, 1985.
- [19] FLORY, P.J. und D.Y. YOON: *Molecular morphology in semicrystalline polymers*. *Nature*, 272:226, 1978.
- [20] KLEIN, J. und R. BALL: *Organization of Macromolecules in the Condensed Phase*. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68:198–209, 1979.
- [21] DIMARZIO, E.A., C.M. GUTTMAN und J.D. HOFFMAN: *Organization of Macromolecules in the Condensed Phase*. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68:210–217, 1979.
- [22] DE GENNES, P.G. et al.: *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*. *The journal of chemical physics*, 55(2):572, 1971.
- [23] BENOIT, H., D. DECKER, J.S. HIGGINS, C. PICOT, J.P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK und R. OBER: *Dimensions of a Flexible Polymer Chain in the Bulk and in Solution*. *Nature*, 245(140):13–15, 1973.
- [24] FLORY, P.J.: *The configuration of real polymer chains*. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3):303–310, 1949.
- [25] ELIAS, H.-G.: *Makromoleküle: Band1 Grundlagen - Struktur Synthese Eigenschaften*. John Wiley & Sons, 1990.
- [26] PLEWINSKY, B., M. HENNECKE und W. OPPERMANN: *Das Ingenieurwissen: Chemie*. Springer, 2013.
- [27] LECHNER, M.D., K. GEHRKE, E.H. NORDMEIER und U. GUHR: *Makromolekulare chemie*. Springer, 1993.
- [28] DOI, M. und S.F. EDWARDS: *Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1. - Brownian motion in the equilibrium state*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74:1789–1801, 1978.
- [29] RUBINSTEIN, M. und R.H. COLBY: *Polymer Physics*. OUP Oxford, 2003.
- [30] LUO, C. und J.-U. SOMMER: *Frozen Topology: Entanglements Control Nucleation and Crystallization in Polymers*. *Physical review letters*, 112(19):195702, 2014.
- [31] KELLER, A.: *A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration*. *Philosophical Magazine*, 2(21):1171–1175, 1957.

-
- [32] FLORY, P.J.: *On the morphology of the crystalline state in polymers*. Journal of the American Chemical Society, 84(15):2857–2867, 1962.
- [33] FLORY, P.J., D.Y. YOON und K.A. DILL: *The interphase in lamellar semicrystalline polymers*. Macromolecules, 17(4):862–868, 1984.
- [34] MANDELKERN, L.: *Crystallization of Polymers: Volume 2, Kinetics and Mechanisms*. Cambridge University Press, 2004.
- [35] ROSS, G.S. und L.J. FROLEN: *Methods of Experimental Physics*, Band 16B. Academic Press, 1980.
- [36] STROBL, G. und T.Y. CHO: *Growth kinetics of polymer crystals in bulk*. The European Physical Journal E, 23(1):55–65, 2007.
- [37] HECK, B., T. HUGEL, M. IIJIMA, E. SADIKU und G. STROBL: *Steps in the transition of an entangled polymer melt to the partially crystalline state*. New Journal of Physics, 1:17.1 – 17.29, 1999.
- [38] ARLIE, P.J. P., P. SPEGT und A. SKOULIOS: *Etude de la cristallisation des polymères. II. Structure lamellaire et repliement des chaines du polyoxyéthylène*. Die Makromolekulare Chemie, 104(1):212–229, 1967.
- [39] STROBL, G.: *Crystallization and melting of bulk polymers: new observations, conclusions and a thermodynamic scheme*. Progress in polymer science, 31(4):398–442, 2006.
- [40] MANDELKERN, L., R.G. ALAMO und M.A. KENNEDY: *Interphase Thickness of Linear Polyethylene*. Macromolecules, 23:4721, 1990.
- [41] ASHCRAFT, C.R. und R.H. BOYD: *A dielectric study of molecular relaxation in oxidized and chlorinated polyethylenes*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 14(12):2153–2193, 1976.
- [42] BOYD, R. H.: *Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation - a review*. Polymer, 26(8):1123–1133, 1985.
- [43] SCHMIDT-ROHR, K. und H.W. SPIESS: *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, London, 1994.
- [44] SYI, J.-L. und M.L. MANSFIELD: *Soliton model of the crystalline α relaxation*. Polymer, 29:987–997, 1988.
- [45] YAO, Y. und Q. CHEN: *From Helical Jump to Chain Diffusion: Solid-State NMR Study of Chain Dynamics in Semi-Crystalline Polymers*. Annual Reports on NMR Spectroscopy, 69:199–224, 2010.
- [46] RUTLEDGE, G.C. und U.W. SUTER: *Helix jump mechanisms in crystalline isotactic polypropylene*. Macromolecules, 25(5):1546–1553, 1992.
- [47] MOWRY, S.W. und G.C. RUTLEDGE: *Atomistic Simulation of the α -Relaxation in Crystalline Polyethylene*. Macromolecules, 35(11):4539–4549, 2002.

- [48] HIKOSAKA, M.: *Unified theory of nucleation of folded-chain crystals and extended-chain crystals of linear-chain polymers*. *Polymer*, 28:1257, 1987.
- [49] ARMISTEAD, K.A. und G. GOLDBECK-WOOD: *Polymer Crystallization Theories*. *Adv. Polym. Sci.*, 100:235, 1992.
- [50] WUNDERLICH, B.: *Macromolecular Physics, Volume 3: Crystal Melting*. Academic Press, 1980.
- [51] HOFFMAN, J.D., L.J. FROLEN, G.S. ROSS und J.I. LAURITZEN. *Res. Nat. Bur. Stand. A*, 79A:671, 1975.
- [52] HOFFMAN, J.D. und R.L. MILLER: *Test of the reptation concept: crystal growth rate as a function of molecular weight in polyethylene crystallized from the melt*. *Macromolecules*, 21(10):3038–3051, 1988.
- [53] LOTZ, B.: *Analysis and Observation of Polymer Crystal Structures at the Individual Stem Level*. In: *Interphases and mesophases in polymer crystallization I*, Seiten 17–44. Springer, 2005.
- [54] SADLER, D.M.: *Roughness of growth faces of polymer crystals: Evidence from morphology and implications for growth mechanism and types of folding*. *Polymer*, 24:1401, 1983.
- [55] WANG, Z.-G., B.S. HSIAO, E.B. SIROTA und S. SRINIVAS: *A simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering study of the early stages of melt crystallization in polyethylene*. *Polymer*, 41(25):8825–8832, 2000.
- [56] AKPALU, Y.A. und E.J. AMIS: *Effect of polydispersity on the evolution of density fluctuations to lamellar crystals in linear polyethylene*. *The Journal of Chemical Physics*, 113(1):392–403, 2000.
- [57] IWATA, K.: *Role of entanglement in crystalline polymers 1. Basic theory*. *Polymer*, 43(24):6609–6626, 2002.
- [58] IVANOV, D.A., G. BAR, M. DOSIERE und M.H.J. KOCH: *A novel view on crystallization and melting of semirigid chain polymers: The case of poly (trimethylene terephthalate)*. *Macromolecules*, 41(23):9224–9233, 2008.
- [59] BÄRENWALD, R., Y. CHAMPOURET, K. SAALWÄCHTER und K. SCHÄLER: *Determination of Chain Flip Rates in Poly(ethylene) Crystallites by Solid-State Low-Field ^1H NMR for Two Different Sample Morphologies*. *J. Phys. Chem. B*, 116:13089–13097, 2012.
- [60] BÄRENWALD, R., Y. CHAMPOURET, K. SAALWÄCHTER und K. SCHÄLER: *Correction to Determination of Chain Flip Rates in Poly(ethylene) Crystallites by Solid-State Low-Field ^1H NMR for Two Different Sample Morphologies*. *J. Phys. Chem. B*, 118:12575–12576, 2014.
- [61] SCHÄLER, K.: *Low-Filed NMR Studies of Structure and Dynamics in Semicrystalline Polymers*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012.

-
- [62] SCHÄLER, K., A. ACHILLES, R. BÄRENWALD, C. HACKEL und K. SAALWÄCHTER: *Dynamics in Crystallites of Poly(ϵ -caprolactone) As Investigated by Solid-State NMR*. *Macromolecules*, 46:7818–7825, 2013.
- [63] BITTIGER, H. und R.H. MARCHESSAULT: *Crystal Structure of Poly(ϵ -caprolactone)*. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, 26:1923–1927, 1970.
- [64] CÓRDOVA, M.E., A.T. LORENZO, A.J. MÜLLER, J.N. HOSKINS und S.M. GRAYSON: *A Comparative Study on the Crystallization Behavior of Analogous Linear and Cyclic Poly (ϵ -caprolactones)*. *Macromolecules*, 44(7):1742–1746, 2011.
- [65] SCHÄLER, K., E. OSTAS, K. SCHRÖTER, T. THURN-ALBRECHT, W.H. BINDER und K. SAALWÄCHTER: *Influence of Chain Topology on Polymer Dynamics and Crystallization. Investigation of Linear and Cyclic Poly(ϵ -caprolactone)s by ^1H Solid-State NMR Methods*. *Macromolecules*, 44:2743–2754, 2011.
- [66] HUANG, Y., Z. XU, Y. HUANG, D. MA, J. YANG und J. W. MAYS: *Characterization of Poly (ϵ -Caprolactone) via Size Exclusion Chromatography with Online Right-Angle Laser-Light Scattering and Viscometric Detectors*. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 8(6):383–394, 2003.
- [67] SEIDLITZ, A.: *Die teilkristalline Struktur in Poly(ϵ -Caprolacton) - Quantitative Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung*. Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [68] BRANDRUP, J. und E. A. IMMERGUT, E. H. UND GRULKE (Herausgeber): *Polymer Handbook*. Wiley, 4th edition Auflage, 1999.
- [69] TAKAHASHI, Y. und H. TADOKORO: *Structural Studies of Polyethers, Crystal Structure of Poly(ethylene oxide)*. *Macromolecules*, 1973.
- [70] PETZOLD, A.: *Kettendynamik in der Polymerschmelze und Kristallisation in teilkristallinem Polyethylenoxid*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [71] MARK, JAMES E. (Herausgeber): *Physical Properties of Polymers Handbook*, Band 2. Springer-Verlag New York, 2007.
- [72] GLATTER, O. und O. KRATKY: *Small angle X-ray scattering*. Academic Press, London, 1982.
- [73] ROE, R.-J.: *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, 2000.
- [74] STRIBECK, N.: *X-ray scattering of soft matter*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [75] DEBYE, P. und A.M. BUECHE: *Scattering by an inhomogeneous Solid*. *J. Appl. Phys.*, 1949.
- [76] VONK, C.G. und G. KORTLEVE: *X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene*. *Colloid Polym. Sci*, 220:19–24, 1967.

- [77] RULAND, W.: *The evaluation of small-angle scattering of lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions*. Kolloid-Z.Z. Polym., 255:417–427, 1977.
- [78] STROBL, G.R. und M. SCHNEIDER: *Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 18(6):1343–1359, 1980.
- [79] BUTZ, T.: *Fouriertransformation für Fußgänger*. B.G. Teubner Verlag, 2007.
- [80] SANTA CRUZ, C., N. STRIBECK, H.G. ZACHMANN und F.J. BALTA CALLEJA: *Novel aspects in the structure of poly (ethylene terephthalate) as revealed by means of small angle X-ray scattering*. Macromolecules, 24(22):5980–5990, 1991.
- [81] HENZE, T.: *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.
- [82] POROD, G.: *Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen*. Colloid & Polymer Science, 124(2):83–114, 1951.
- [83] ALBRECHT, T. und G. STROBL: *Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Isotactic Polypropylene: Small-Angle X-ray Scattering Analysis of Edge-Bounded Two-Phase Systems*. Macromolecules, 28:5267–5273, 1995.
- [84] HOSEMANN, R. und S.N. BAGCHI: *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 67(1):134–135, 1963.
- [85] ALBRECHT, T.: *Mechanismen des partiellen Schmelzens in teilkristallinen Polymeren*. Doktorarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Brsg., 1994.
- [86] ALBRECHT, T. und G. STROBL: *Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene: Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers*. Macromolecules, 28:5827–5833, 1995.
- [87] SEIDLITZ, A., R. BÄRENWALD, A. PETZOLD, K. SAALWÄCHTER und T. THURN-ALBRECHT: *The Decisive Role of Intra-Crystalline Chain Dynamics for the Layered Morphology of Semicrystalline Polymers*. in Überarbeitung, 2016.
- [88] SEIDLITZ, A und T. THURN-ALBRECHT: *Polymer Morphology: Principles, Characterization and Processing*. John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [89] IVANOV, D.A.: *Expoloring the melting of a semirigid-chain polymer with temperature-resolved small-angle X-ray scattering*. Eur. Phys. J. E, 13:363–378, 2004.
- [90] KRATKY, O. und H. STABINGER: *X-ray small-angle camera with block-collimation system an instrument of colloid research*. Colloid. Polym. Sci., 262:345, 1984.
- [91] STROBL, G.: *A New Method for Evaluating Slit-Smeared Small Angle X-ray Scattering Data*. Acta Cryst. A, 26:367, 1970.

-
- [92] <http://de.mathworks.com/help/matlab/ref/fft.html>, 08. 2015.
- [93] <http://de.mathworks.com/help/matlab/ref/fft.html>, 08. 2015.
- [94] ANDERSON, P.W. und P.R. WEISS: *Exchange narrowing in paramagnetic resonance*. Rev. mod. Phys., 25, 269, 9:316, 1953.
- [95] PAPON, A., K. SAALWÄCHTER, K. SCHÄLER, L. GUY, F. LEQUEUX und H. MONTES: *Low-Field NMR investigations of nanocomposites: Polymer dynamics and network effects*. Macromolecules, 44(4):913–922, 2011.
- [96] KIMMICH, R.: *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [97] STROBL, G., M.J. SCHNEIDER und I.G. VOIGT-MARTIN: *Model of Partial Crystallization and Melting Derived from Small-Angle X-Ray Scattering and Electron Microscopic Studies on Low-Density Polyethylene*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 18:1361–1381, 1980.
- [98] STROBL, G., T. ENGELKE, H. MEIER und G. URBAN: *Zum Mechanismus der Polymerkristallisation*. Colloid. Polym. Sci., 260:394–403, 1982.
- [99] LEVITT, M.H.: *Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, 2 Auflage, 2008.
- [100] DUER, M.J.: *Solid-state NMR spectroscopy - principles and applications*. Blackwell Science, 2002.
- [101] STURNIOLO, S. und K. SAALWÄCHTER: *Breakdown in the efficiency factor of the mixed Magic Sandwich Echo: A novel NMR probe for slow motions*. Chem. Phys. Lett., 516(1):106–110, 2011.
- [102] ABRAGAM, A.: *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford Univ. Press., 1961.
- [103] DERBYSHIRE, W., M. VAN DEN BOSCH, D. VAN DUSSCHOTEN, W. MACNAUGHTAN, I.A. FARHAT, M.A. HEMMINGA und J.R. MITCHELL: *Fitting of the beat pattern observed in NMR free-induction decay signals of concentrated carbohydrate-water solutions*. J. Magn. Reson., 168(2):278 – 283, 2004.
- [104] SCHÄLER, K., M. ROOS, P. MICKE, Y. GOLITSYN, A. SEIDLITZ, T. THURNALBRECHT, H. SCHNEIDER, G. HEMPEL und K. SAALWÄCHTER: *Basic principles of static proton low-resolution spin diffusion NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast*. Solid State Nucl. Magn. Reson., 2015.
- [105] BÄRENWALD, R.: *Festkörper-NMR-Untersuchung der Kettendynamik in Polyethylen-Kristalliten*. Masterarbeit, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 2012.
- [106] BÄRENWALD, R., S. GOERLITZ, R. GODEHARDT, A. OSICHOW, Q. TONG, M. KRUMOVA, S. MECKING und K. SAALWÄCHTER: *Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals*. Macromolecules, 47(5163), 2014.

- [107] BÄRENWALD, R., S. GOERLITZ, R. GODEHARDT, A. OSICHOW, Q. TONG, M. KRUMOVA, S. MECKING und K. SAALWÄCHTER: *Correction to Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals*. *Macromolecules*, 47:7677–7678, 2014.
- [108] HANSEN, E.W., P.E. KRISTIANSEN und B. PEDERSEN: *Crystallinity of polyethylene derived from solid-state proton NMR free induction decay*. *J. Phys. Chem. B*, 102(28):5444–5450, 1998.
- [109] FISCHER, E.W. und G.F. SCHMIDT: *Über Langperioden bei verrecktem Polyäthylen*. *Angewandte Chemie*, 74(15):551–562, 1962.
- [110] HIKOSAKA, M., K. AMANO, S. RASTOGI und A. KELLER: *Lamellar thickening growth of an extended chain single crystal of polyethylene II: ΔT dependence of lamellar thickening growth rate and comparison with lamellar thickening*. *J. Mater. Sci.*, 35(20):5157–5168, 2000.
- [111] FISCHER, E.W.: *Effect of annealing and temperature on the morphological structure of polymers*. *Pure & Appl. Chem.*, 31(1):113–131, 1972.
- [112] ALBRECHT, T. und G. STROBL: *Observation of the early stages of crystallization in polyethylene by time-dependent SAXS: transition from individual crystals to stacks of lamellae*. *Macromolecules*, 29(2):783–785, 1996.
- [113] SCHULZ, M.: *Untersuchungen von Reorganisationprozessen in teilkristallinen Polymeren mit Fast Scanning DSC und Röntgenkleinwinkelstreuung*. Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2015.
- [114] [HTTP://WWW.AZOM.COM/ARTICLE.ASPX?ARTICLEID=12366](http://www.azom.com/article.aspx?articleid=12366): *Measuring the Rheological Behavior of Polymer Solutions*, 03. 2016.
- [115] HÖHNE, G.W.H., I.W.F. HEMMINGER und H.-J. FLAMMERSHEIM: *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag, 2003.
- [116] SCHICK, C.: *Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(6):1589–1611, 2009.
- [117] JIANG, S., X. JI, L. AN und B. JIANG: *Crystallization behavior of PCL in hybrid confined environment*. *Polymer*, 42(8):3901–3907, 2001.
- [118] WUNDERLICH, B.: *The ATHAS database on heat capacities of polymers*. *Pure Appl. Chem.*, 67:1019–1026, 1995.
- [119] ROOS, M., K. SCHÄLER, A. SEIDLITZ, T. THURN-ALBRECHT und K. SAALWÄCHTER: *NMR study of interphase structure in layered polymer morphologies with mobility contrast: disorder and confinement effects vs. dynamic heterogeneities*. *Colloid and Polymer Science*, 292(8):1825–1839, 2014.
- [120] KENNEDY, M.A., A.J. PEACOCK und L. MANDELKERN: *Tensile properties of crystalline polymers: linear polyethylene*. *Macromolecules*, 27(19):5297–5310, 1994.

- [121] HAWARD, R.N.: *Strain hardening of high density polyethylene*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 45(9):1090–1099, 2007.
- [122] SCHRAUWEN, B.A.G., R.P.M. JANSSEN, L.E. GOVAERT und H.E.H. MEIJER: *Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers*. Macromolecules, 37(16):6069–6078, 2004.
- [123] MEN, Y. und G. STROBL: *From crystalline block slips to dominance of network stretching: Mechanisms of tensile deformation in semi-crystalline polymers*. Chinese Journal of Polymer Science, 20(2):161–170, 2002.
- [124] HISS, R., S. HOBEIKA, C. LYNN und G. STROBL: *Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study*. Macromolecules, 32(13):4390–4403, 1999.
- [125] KAMAL, T., T.J. SHIN und S.-Y. PARK: *Uniaxial Tensile Deformation of Poly (ϵ -caprolactone) Studied with SAXS and WAXS Techniques Using Synchrotron Radiation*. Macromolecules, 45(21):8752–8759, 2012.
- [126] LIU, L.-Z., B.S. HSIAO, B.X. FU, S. RAN, S. TOKI, B. CHU, A.H. TSOU und P.K. AGARWAL: *Structure changes during uniaxial deformation of ethylene-based semicrystalline ethylene-propylene copolymer. 1. SAXS study*. Macromolecules, 36(6):1920–1929, 2003.
- [127] JIANG, Z., Y. TANG, Y. MEN, H.-F. ENDERLE, D. LILGE, S.V. ROTH, R. GEHRKE und J. RIEGER: *Structural Evolution of Tensile-Deformed High-Density Polyethylene during Annealing: Scanning Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering Study*. Macromolecules, 40:7263–7269, 2007.
- [128] RETTENBERGER, S.: *Uni- und biaxiales Verstrecken von isotaktischem Polypropylen im teilaufgeschmolzenen Zustand*. Doktorarbeit, 2004.
- [129] <http://www.kazuli.com/UIW/4A/ME534/lexan2.htm>, 02. 2016.
- [130] JIANG, Z., L. FU, Y. SUN, X. LI und Y. MEN: *Deformation-Induced Phase Separation in Blends of Poly (ϵ -caprolactone) with Poly (vinyl methyl ether)*. Macromolecules, 44(17):7062–7065, 2011.
- [131] PAWLAK, A. und A. GALESKI: *Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers*. Polymer, 56(9), 2011.
- [132] HUMBERT, S., O. LAME, J.M. CHENAL, C. ROCHAS und G. VIGIER: *New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers: In-Situ SAXS Measurements*. Macromolecules, 43(17):7212–7221, 2010.
- [133] PAWLAK, A., A. GALESKI und A. ROZANSKI: *Cavitation during deformation of semicrystalline polymers*. Progress in polymer science, 39(5):921–958, 2014.
- [134] HAWARD, R.N. und G. THACKRAY: *The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics*. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Band 302, Seiten 453–472. The Royal Society, 1968.

- [135] TRELOAR, L.: *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [136] HAWARD, R.N.: *Strain hardening of thermoplastics*. *Macromolecules*, 26(22):5860–5869, 1993.
- [137] YOUNG, R.J.: *A dislocation model for yield in polyethylene*. *Philosophical Magazine*, 30(1):85–94, 1974.
- [138] YOUNG, R.J.: *Screw dislocation model for yield in polyethylene*. In: *Materials forum*, Band 11, Seiten 210–216. Institute of Metals and Materials Australasia, 1988.
- [139] KENNEDY, M.A., A.J. PEACOCK, M.D. FAILLA, J.C. LUCAS und L. MANDELKERN: *Tensile properties of crystalline polymers: random copolymers of ethylene*. *Macromolecules*, 28(5):1407–1421, 1995.
- [140] BROOKS, N.W., M. GHAZALI, R.A. DUCKETT, A.P. UNWIN und I.M. WARD: *Effects of morphology on the yield stress of polyethylene*. *Polymer*, 40(4):821–825, 1999.
- [141] HUMBERT, S., O. LAME und G. VIGIER: *Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity?* *Polymer*, 50(15):3755–3761, 2009.
- [142] HUANG, Y.-L. und N. BROWN: *Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: morphology and theory*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(1):129–137, 1991.
- [143] YEH, J.T. und J. RUNT: *Fatigue crack propagation in high-density polyethylene*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(3):371–388, 1991.
- [144] PETRACCONE, V., G. ALLEGRA und P. CORRADINI: *Calculation of minimum potential energy of folds and kinks in polyethylene crystals*. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Band 38, Seiten 419–427. Wiley Online Library, 1972.
- [145] LAGHMACH, R., N. CANDAU, L. CHAZEAU, E. MUNCH und T. BIBEN: *Phase field modelling of strain induced crystal growth in an elastic matrix*. *The Journal of chemical physics*, 142(24):244905, 2015.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf vielfältige Art und Weise bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Als Erstes möchte ich Prof. Thomas Thurn-Albrecht für die Möglichkeit danken, an diesem äußerst interessanten Thema arbeiten zu dürfen. In ausgiebigen sowie ertragreichen fachlichen Diskussionen konnte er meinen wissenschaftlichen Horizont auf vielfältige Weise erweitern und war für den Erfolg dieser Arbeit von großer Bedeutung.

Klaus Schröter war mir eine unersetzliche Hilfe bei allen technischen Problemen, vor allem wenn sie in Zusammenhang mit der Kratky-Kamera standen.

Ein besonderer Dank gilt auch Dr. Albrecht Petzold, der mir schon während der Masterarbeit in zahlreichen Diskussionen umfassend sein Wissen auf dem Gebiet der Röntgenkleinwinkelstreuung vermittelte und mir den Umgang mit der Kratky-Kamera und ihren gelegentlichen technischen Tücken zeigte. Dieses Wissen konnte ich dadurch an Martha Schulz weitergeben, die mich durch ihre intensiven Fragen stetig zum Nachdenken angeregt hat.

Susanne Pieschner danke ich für die Realisierung eines benutzerfreundlichen Programms, was mir und folgenden Doktoranden und Studenten die Auswertung der Streudaten erleichterte und erleichtern wird.

Ein großer Dank gilt Jens Balko, Ann-Kristin Löhmann, Jana Rüdell und Martha Schulz für das inspirierende und kritische Korrekturlesen dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich der gesamten Fachgruppe Experimentelle Polymerphysik für viele spannende physikalische und nicht-physikalische Diskussionen und ihre Unterstützung bei den kleinen und großen Problemen des Büro- und Laboralltags. Auch außerhalb der Fachgruppe haben viele Menschen zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich bei Susanne Tanner für die Bestimmung der Molekulargewichte bedanken und bei Elena Ostas für die Bereitstellung von PCL-Proben. Ein weiterer Dank gilt der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt unseres Institutes für die Herstellung und Reparatur diversen experimentellen Zubehörs.

Bei Prof. Yongfeng Men, der mir die mechanischen Messungen an seinem Institut ermöglichte und sein umfangreiches Wissen auf diesem Gebiet mit mir geteilt hat, bedanke ich mich ebenfalls.

Aus der Fachgruppe NMR bedanke ich mich bei Prof. Kay Saalwächter, Ruth Bärenwald und Ricardo Kurz. Ihre Resultate und gemeinsamen Diskussionen haben wesentlich zum Verständnis und Festigung meiner eigenen Ergebnisse beigetragen. Meiner Freundin Jeanette Lausch möchte ich für das Lesen trotz nicht naturwissenschaftlichen Hintergrundes danken und auch Paul Böhme konnte ich jederzeit grammatikalische Fragen stellen. Allen anderen Freunden danke ich für viele schöne gemeinsam verbrachte Stunden, die eine regelmäßige Ablenkung vom wissenschaftlichen Arbeiten boten.

Uwe Hlawatsch, der mich schon während meines Physikstudiums unterstützt hat, danke ich für seine scheinbar unendliche Liebe und sein fortwährendes Verständ-

nis. Beim geduldigen Lesen meiner Arbeit half er beim Finden der geeignetsten Formulierungen und beim Aufdecken und Beseitigen von Rechtschreib- und Kommafehlern.

Meinen Eltern möchte ich für die langjährige Unterstützung danken, die meinen Lebensweg um vieles erleichtert hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Anne Seidlitz
Geburtsdatum: 06.02.1987
Geburtsort: Wolfen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Anschrift: Mansfelder Str. 10
06108 Halle (Saale)
Familienstand: ledig

Schulbildung

1993 - 1999 Heideschule Gossa
1999 - 2006 Europagymnasium Walther-Rathenau in Anhalt-Bitterfeld

Studium

10/2006 - 09/2009 Bachelor of Science in Physik
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Bachelorarbeit in der FG Oberflächenphysik

10/2009 - 12/2011 Master of Science in Physik
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Masterarbeit in der FG Experimentelle Polymerphysik

seit 01/2012 Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
in der FG Experimentelle Polymerphysik

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

Halle (Saale), 24. März 2016

Ort, Datum

Unterschrift

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), 24. März 2016

Ort, Datum

Unterschrift

Publikationen

1. M. Roos, K. Schäler, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, K. Saalwächter: *NMR study of interphase structure in layered polymer morphologies with mobility contrast: disorder and confinement effects vs. dynamic heterogeneities*. Colloid and Polymer Science, 292(8):1825-1839 (2014)
2. K. Schäler, M. Roos, P. Micke, Y. Golitsyn, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, H. Schneider, G. Hempel, K. Saalwächter: *Basic principles of static proton low-resolution spin diffusion NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast*. Solid State Nucl. Magn. Reson., 72: 50-63 (2015)
3. A. Seidlitz und T. Thurn-Albrecht: *Polymer Morphology: Principles, Characterization and Processing - Chapter 9: Small Angle X-ray Scattering for Morphological Analysis of Semicrystalline Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., im Druck (2016)
4. W. Kossack, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, F. Kremer: *Interface confinement induced order and orientation in thin films of Poly-ε-caprolactone*. Macromolecules, eingereicht (2016)
5. A. Seidlitz, R. Bärenwald, A. Petzold, K. Saalwächter, T. Thurn-Albrecht: *The Decisive Role of Intra-Crystalline Chain Dynamics for the Layered Morphology of Semicrystalline Polymers*. in Überarbeitung (2016)