

In-situ Untersuchungen der Nanostrukturbildung in polymeren Werkstoffen mit der Synchrotronstrahlung

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Departments Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Armando Almendárez Camarillo
aus Mexiko

Hamburg 2006

“Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes”

**A MI AMADA ESPOSA Y QUERIDA
HIJA, A MIS PADRES Y HERMANOS, A
MI TÍA**

Symbole und Abkürzungen

AFM Rasterkraftmikroskop

BW4 Beamline Wiggler 4.

CDF Segmentverteilungsfunktion

DSC Abtastkalorimetrie

ESRF The European Synchrotron **R**adiation **F**acility (Grenoble, Frankreich)

$F(\mathbf{s})$ Streuamplitude

$\mathcal{F}()$ Operator der Fourier–Transformation

$G(s_1, s_2, s_3)$ Interferenzfunktion

HASYLAB **H**Amburg **S**ynchrotron Radiation **L**ABoratory (Hamburg, Germany)

$I(\mathbf{s})$ gestreute Intensität

ID02 Insertion Device Beamline Sector 2

$\mathbf{p}(p_1, p_2, p_3)$ Pixel in realem Raum

$\mathbf{r}(r_1, r_2, r_3)$ Vektor in realem Raum

RKWS Röntgenkleinwinkelstreuung

RWWS Röntgenweitwinkelstreuung

$\mathbf{s}(s_1, s_2, s_3)$ Streuvektor in reziprokem Raum

\mathbf{S}_0 Einheitsvektor des einfallenden Strahls

\mathbf{S} Einheitsvektor des gebeugten Strahls

T_m° Gleichgewichtsschmelztemperatur.

x_c Kristalinitätsindex

$z(\mathbf{r})$ Segmentverteilungsfunktion (CDF)

2θ Streuwinkel

$\gamma_1(\mathbf{r})$ eindimensionale Korrelationsfunktion

λ Wellenlänge

$\star 2$ Faltungsquadrat

∇ Operator Gradient

ΔH_f^∞ Schmelzenthalpie des reinen Kristalls

$\Delta \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle_V$ Dichtedifferenz

$\rho(\mathbf{r})$ örtliche Elektronendichte

$\langle \rho \rangle_V$ Mittel der Elektronendichte über das Volumen über das Volumen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen.	5
2.1	Kristallisation der Polymere.	5
2.2	Die orientierte Kristallisation des Polyethylens.	7
2.3	Das Orientierungsgedächtnis in der Schmelze bei Polymeren.	10
2.4	Anfang der Kristallisation in den Polymeren.	11
2.5	Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS).	14
2.5.1	Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuung.	15
2.6	Fasersymmetrie orientierter Polymere.	16
2.7	Segmentverteilungsfunktion (Chord Distribution Function, CDF).	17
3	Materialien.	19
3.1	Beschreibung des Materials.	19
3.2	Die Herstellung der orientierten Proben.	19
3.2.1	Spritzgussverfahren.	19
3.2.2	Kanalpresse.	24
4	Methode	27
4.1	Abtastkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC).	27
4.2	Experimente mit Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS).	28
4.3	Experimente mit Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS).	30
4.4	Datenverarbeitung der Streubilder.	34
4.4.1	Das Lesen der Originalformate.	34
4.4.1.1	Das Speichern jedes Streubildes in einer Struktur.	34
4.4.2	Normalisierung.	35
4.4.3	Maskierung der gültigen Fläche.	36

4.4.4	Leerstreuungskorrekturen.	37
4.4.5	Absorptionsfaktor.	37
4.4.6	Zentrierung und Einrichtung der Streubilder.	38
4.4.7	Harmonisierung der Streubilder.	38
4.4.8	Füllen blinder Flächen.	38
4.5	Der Weg zur Segmentverteilungsfunktion (CDF).	39
5	Ergebnisse und Diskussion.	41
5.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials mit DSC.	41
5.2	Der Übergang von orientierter zu isotroper Rekristallisation als Funktion der Schmelzentemperatur.	42
5.3	Schmelze der spritzgegossenen Proben.	45
5.3.1	Beobachtung des Schmelzens mit niedriger Zeitauflösung.	47
5.3.2	Beobachtung des Schmelzens mit höherer Zeitauflösung.	50
5.3.3	Nanostruktur der Schmelze.	53
5.4	Isotherme Kristallisation der spritzgegossenen Proben.	56
5.4.1	Der Anfang der isothermen Kristallisation.	59
5.4.1.1	Direkte Beobachtungen aus den RKWS- und RWWS-Bildern nach dem Abschrecken zur isothermen Kristallisation.	59
5.4.1.2	Schnitte entlang des Meridians aus den RKWS-Streubildern als Funktion der isothermen Kristallisation.	63
5.4.1.3	Visualisierung der Nanostruktur mit der CDF-Analyse.	64
5.4.1.4	Analyse der Nanostruktur mittels der Längsstruktur.	67
5.4.2	Der weitere Verlauf der isothermen Kristallisation.	73
5.4.2.1	Direkte Beobachtungen der RKWS-Bilder während einer isothermen Kristallisation (bei 127 °C).	73
5.4.2.2	Schnitte entlang des Meridians aus den RKWS-Streubildern als Funktion der isothermen Kristallisationszeit.	75
5.4.2.3	CDF-Analyse für die isotherme Kristallisation bei hoher Kristallisationstemperatur (130 °C).	78
5.4.2.4	CDF-Analyse für die isotherme Kristallisationen bei niedrigen Temperaturen (126 °C und 120 °C).	82
5.5	Nicht-isotherme Kristallisation der spritzgegossenen Probe.	85

5.5.1	Kühlrate 2 °C/min. Direkte Beobachtungen der Streubilder. . . .	86
5.5.2	Kühlrate 2 °C. CDF–Analyse.	88
5.5.3	Kühlrate 20 °C/min. CDF–Analyse.	89
5.6	Die semikristalline Endstruktur als Funktion der Temperaturführung bei Kristallisationsexperimenten aus ruhender Schmelze.	90
5.7	Kanalpressen und orientierte Kristallisation von Polyethylen.	92
5.7.1	Die Struktur des kanalgepreßten Vormaterials.	92
5.7.2	Isotherme Kristallisation der orientierten Schmelze.	93
5.7.3	Strukturänderung beim Aufschmelzen.	96
5.7.4	Nanostruktur des abgekühlten Materials.	97
6	Zusammenfassung	99
	Literaturverzeichnis	104

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung eines Sphäroliths. Die Ketten sind einigermaßen senkrecht zu dem Zentrum der Sphärolith angeordnet. Amorphe Bereiche zwischen den Lamellen sind zu sehen.	6
2.2	Die Skizze einer “Shish-Kebab” Struktur, die aus einer strömunginduzierte Kristallisation entstanden ist [52].	7
2.3	Die Skizze eines entstandenen Knotennetzwerk nach der dehnungsinduzierten Kristallisation eines Polyethylens. Der Modell wurde von Bayer vorgeschlagen [54].	8
2.4	AFM-Bilder von einem isotherm kristallisierten syndiotaktischen Polypropylen (<i>a</i>), und seinem nachfolgenden Tempern bei einer Temperatur von 150°C (<i>b</i>). Die Bilder sollten den Blöckchen-Modell bestätigen [11].	12
2.5	Konstruktion der Ewald-Kugel. Der Streuvektor \mathbf{s} läuft auf einem Kreis herum, wenn der Streuwinkel 2θ sich ändert. Den Punkt $\mathbf{0}$ bezeichnet man als der Ursprung des reziproken Raumes.	14
2.6	Skizze der Fasersymmetrie.	17
3.1	Schematische Darstellung einer Spritzgießmaschine.	20
3.2	Der Druck als Funktion der Spritzgussverfahrenszeit [98].	22
3.3	Stäbchen von durch Spritzgussverfahren hergestelltem Polyethylen. . . .	23
3.4	Skizze der verwendeten Kanalpresse für die Herstellung des hochorientierten Polyethylens. <i>a</i>) Zeigt die Kanalpresse von der Seite. <i>b</i>) Zeigt die Kanalpresse von oben.	24
4.1	Skizze der prinzipiellen Teile eines Abtastkalorimeters (DSC) [103]. (Kämpf, 1986).	29
4.2	Skizze des Aufbaus der Beamline BW4 (HASYLAB, Hamburg) für den URKWS-setup.	30

4.3	Skizze des Aufbaues an der Beamline ID02 (Grenoble, Frankreich für die in-situ URKWS und RWWS durchgeführte Untersuchungen [104].	31
4.4	Die Konstruktion der Beugung einer Röntgenstrahlung, wenn sie auf einen Kristall eintrifft.	32
4.5	Darstellung der Anwendung einer Maske in einem Streubild von einem mit einer Heizpresse hochorientierten Polyethylens bei einer Temperatur von 130 °C. <i>a)</i> Die korrigierten Daten, die der Detektor abliefern, in logarithmischer Darstellung, <i>b)</i> Die Maske der passenden Leerstreuung, mit der man die gültige Fläche des Detektors bestimmen kann und <i>c)</i> Das Streubild nach der Anwendung der Detektormaske. <i>d)</i> Das zentrierte Streubild. <i>e)</i> Das harmonisierte Streubild und <i>f)</i> Die Extrapolation des Stralfängers. Jedes Streubild zeigt das Bereich von $-.088\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq .088\text{nm}^{-1}$	36
4.6	Der Weg zur Segmentverteilungsfunktion (Chord Distribution Function, CDF) von einem hochorientierten Polyethylen bei einer Temperatur von 130 °C. <i>a)</i> Das projizierte Streubild. <i>b)</i> Der durch einen Tiefpassfilter bestimmte Untergrund von dem Streudiagramm. <i>c)</i> Die Interferenzfunktion. <i>d)</i> Die positive Seite der CDF, die die Domäne zeigt. <i>e)</i> Die entsprechende negative Seite der CDF, wo die Langperioden zu finden sind. Die drei Streubilder zeigen den Bereich von $-.088\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq .088\text{nm}^{-1}$. Die CDF in <i>d)</i> und <i>e)</i> zeigt den Bereich $-141.6\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 141.6\text{nm}$	39
5.1	<i>a)</i> DSC-Kurve des ursprünglichen Materials. <i>b)</i> DSC-Kurve des gepressten Polyethylens. <i>c)</i> DSC-Kurve des Mantels des spritzgegossenen Polyethylens. Die Pfeile zeigen die gefundenen Schmelzpeaks.	42
5.2	Die letzten Streubilder der bei verschiedenen Schmelzentemperaturen geschmolzenen Proben bei Raumtemperatur. <i>a)</i> Schmelzentemperatur von 150 °C, Raumtemperatur 32 °C. <i>b)</i> Schmelzentemperatur von 142.5 °C, Raumtemperatur von 35 °C und schließlich <i>c)</i> Schmelzentemperatur von 140 °C, Raumtemperatur von 33 °C. Die Skizze zeigt einen Bereich von $-0.078\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.078\text{nm}^{-1}$	43

5.3	<i>a), b) und c)</i> Die dreidimensionale Darstellung der Nanostruktur beim Schmelzen des hochorientierten Polyethylenes. Experimente wurde an HASYLAB durchgeführt. Der Pfeil zeigt die Faserrichtung. <i>d)</i> Das Diagramm zeigt die CDF–Analyse gefundenen Parameter als Funktion der Schmelzentemperatur.	45
5.4	Modell für einen Kristall, der aus verschiedenen Kiesel (Blöckchen) besteht. Der Bleistift zeigt die Faserrichtung [119].	48
5.5	Darstellung der CDFs beim Aufschmelzen des Schalenmaterials. Bei 138°C kann man noch einzelne Lamellen beobachten. Bei der ausgewählten Schmelzentemperatur (140°C) sind die meisten Lamellen geschmolzen [41].	49
5.6	Die latente lamellare Struktur kurz vor der Auflösung der Lamellen. Die kristalline Lamelle (<i>a</i>) führt zum inneren Peak in der CDF (die Abb. 5.5 oben). Die Deckschichten der amorphen Lamellen (<i>b</i>) korrelieren erst dann am besten, wenn sie auch seitlich verschoben werden [41].	50
5.7	<i>a)</i> Das korrigierte RKWS–Bild. <i>b)</i> Das gemessene RWWS–Bild. <i>c)</i> Die positive Seite der CDF. <i>d)</i> Die negative Seite der CDF. Die CDFs zeigen einen Bereich von $-300\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 300\text{nm}$	51
5.8	Darstellung der CDF während des Schmelzens des hochorientierten Polyethylenes bis zur ausgewählten Schmelzentemperatur (140°C). Die CDFs sind in logarithmischer Skalierung dargestellt. In der oberen Zeile ist die Evolution der positiven Seite der CDF zu sehen. Die untere Zeile zeigt die entsprechende negative Seite der CDF. Die Faserrichtung ist mit einem Pfeil bezeichnet. Jede CDF zeigt einen Bereich von $-300\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 300\text{nm}$. Die Taktzeit beträgt 7s	52
5.9	Darstellung der positiven (oben) und negativen (unten) Seite der CDF während der 2Minuten bei der ausgewählten Schmelzentemperatur. Die CDFs zeigen einen Bereich von $-300\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 300\text{nm}$. Der Pfeil zeigt die Faserrichtung. <i>a)</i> Die Nanostruktur nach 69s bei der Schmelzentemperatur. <i>b)</i> Die letzte Struktur vor Kühlung bis zu der isothermen Kristallisation und <i>c)</i> 35s nach dem Abschrecken [44].	53

- 5.10 Visualisierung der Nanostruktur bei der ausgewählten Schmelzentemperatur. *a)* Die gemessene Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS). *b)* Die gemessene Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS). Wir sehen nur den amorphen Halo. *c)* Die positive Seite der CDF nach der 120 s bei der ausgewählten Schmelztempertaur und *d)* Die negative Seite der CDF. *e)* Skizze der Struktur [46]. 54
- 5.11 Die Skizze zeigt das Wachstum von Zwillingslamellen während einer isothermen Kristallisation bei hoher Temperatur (130°C). Das Wachstum findet an beiden Enden der *RADs* statt. Die fetten Linien stellen die “primäre” Keime dar, aus denen die Zwillingslamellen wachsen. Die gefundenen Domänengrößen sind auch dargestellt. 57
- 5.12 Dreidimensionale Darstellung der RKWS– und RWWS–Bilder während der orientierten isothermen Kristallisation des Polyethylenes. Die doppelten Pfeile zeigen die Faserrichtung. *(a)* Das Streubild bevor das Mantelmaterial verarbeitet wird. *(b)* 22 s nach dem Abschrecken von 139°C auf 124°C. *(c)* 32 s nach dem Abschrecken. Die Reflexe im RWWS–Bild scheinen isotrop zu sein. *(d)* 68 s nach dem Abschrecken. Die Intensität im RKWS–Bild ist gestiegen und das RWWS–Bild wird noch isotroper (Pfeile mit weißem Kopf). Die Pfeile mit schwarzem Kopf zeigen die RWWS–Peaks bei der Raumtemperatur. *(e)* 3 Minuten nach dem Abschrecken. Starke RKWS–Peaks mit Fasersymmetrie und starke isotrope RWWS–Peaks. *(f)* Das letzte Streubild bei Raumtemperatur. 58

<p>5.13 Darstellung einer isothermen Kristallisation (128°C) einer orientierten Schmelze (139°C) während zweidimensionale Streubilder aufgenommen wurden. Die Orientierungsrichtung ist mit einem Doppelpfeil aufgezeichnet. (a) Nach 68 s ist eine hochorientierte Langperiode von 110 nm zu sehen, während das RWWS-Bild nur einen isotropen Halo zeigt. (b) Nach 145 s erscheinen 3 schwache und isotrope Peaks (Pfeile mit weißem Kopf), im Gegensatz ist das RKWS-Bild hochorientiert und die Langperiode ist gewachsen. Die Pfeile mit schwarzem Kopf zeigen die Position der Reflexe bei Raumtemperatur. (c) Nach 20 min der isothermen Kristallisation und Abschrecken zeigt das RWWS-Bild alle isotropen Reflexe des Polyethylens, während das RKWS-Bild eine komplexe Orientierung und schwache Langperiode zeigt.</p>	60
<p>5.14 Schnitte aus den RKWS-Bildern entlang des Meridians während der isothermen Kristallisation (124°C) des Polyethylens $I(s_{12}, s_3)$ nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur. Die gestrichelten Kurven zeigen die Evolution nach 50 s, 100 s und 150 s.</p>	62
<p>5.15 Schnitte aus den RKWS-Bildern entlang des Meridians während der isothermen Kristallisation (128°C) des Polyethylens $I(s_{12}, s_3)$ nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur in Schritten von 10 s. Die gestrichelten Kurven zeigen die Evolution nach 50 s, 100 s und 150 s.</p>	63
<p>5.16 Die Evolution der Nanostruktur des Polyethylens während der ersten Sekunden der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 128°C. Die Intensitäten sind logarithmisch dargestellt. (a) Das nicht-geschmolzene Material als Referenz. Die Gerade entlang des Meridians ist die Ruland's interface Function (IDF) von der Längsstruktur. (b) Die Schmelze bei 139°C kurz vor dem Abschrecken. (c) Die Nanostruktur ohne Kristallite 58 s nach dem Abschrecken bei 128°C. (d) Wachstum der stabilen Domänen kurz nach der Zeit, bei der die ersten kristallinen Reflexe vorkommen. (e, f) zeigen die entstandenen Lamellen.</p>	65

5.17	Die Evolution der Nanostruktur des Polyethylens während der ersten Sekunden der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 124°C. Die Intensitäten sind logarithmisch dargestellt. (a) Das nicht-geschmolzene Material als Referenz. (b) Die Schmelze bei 139°C kurz vor dem Abschrecken. Die CDF zeigt noch Reste von der "Proto-Lamelle" (c) Die Proto-Lamelle ohne Kristallite 22s nach dem Abschrecken bei 137°C. (d) Die "Proto-Lamelle" bei der Zeit, in der die erste Andeutung von Kristallinität in dem RWWS-Bildern gesehen wurde. 32s nach dem Abschrecken bei einer Temperatur von 135°C. (e, f) zeigen die entstandene Lamelle.	66
5.18	Darstellung der Dynamik der IDF $z(0, r_3)$ nach dem Abschrecken des Polyethylens bei einer Temperatur von 128°C in Schritten von 1s. Die Kurven werden in Gruppen von 10s zusammengestellt.	67
5.19	Darstellung der Dynamik der IDF $z(0, r_3)$ nach dem Abschrecken des Polyethylens bei einer Temperatur von 124°C in Schritten von 1s. Die Kurven werden in Gruppen von 10s zusammengestellt.	68
5.20	Die Evolution der IDFs $z(0, r_3)$ der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 128°C. Das Zeitintervall, bei dem die ersten RWWS-Reflexe erscheinen. Die gestrichelten Kurven zeigen den Bereich, bei dem die ersten RWWS-Reflexe vorkommen. Die soliden Kurven zeigen den Bereich, in dem stabilen Lamellen entstehen.	70
5.21	Die Evolution der IDFs $z(0, r_3)$ der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 124°C. Die anfängliche Fluktuation der Nanostruktur und ihre spätere Evolution sind zu sehen.	71
5.22	Die Evolution der IDFs der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 128°C als Funktion der Zeit. Die Kurven stellen 10s Schritte nach dem Abschrecken dar. Die gestrichelten Kurven entsprechen der Kristallisation nach 50s, 100s und 150s.	72
5.23	Die Evolution der IDFs der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 124°C als Funktion der Zeit. Die Kurven stellen 10s Schritte nach dem Abschrecken dar. Die gestrichelte Kurven entsprechen der Kristallisation nach 50s, 100s und 150s.	72

5.24	Darstellung der Evolution der harmonisierten Streubilder des spritzgegossenen Materials während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 127°C und beim Abkühlen nach 30min Temperaturhaltezeit. Die ausgewählte Schmelzentemperatur war 140°C . Jedes Streubild zeigt den Bereich $-0.04\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.04\text{nm}^{-1}$ [41].	74
5.25	Darstellung eines meridionalen Schnittes jedes Streubildes als Funktion der Kristallisationszeit während der isothermen Phase bei einer Temperatur von 120°C . Die Probe wurde in der isothermen Phase 30min gehalten.	75
5.26	Darstellung eines meridionalen Schnittes jedes Streubildes als Funktion der Kristallisationszeit während der isothermen Phase bei einer Temperatur von 126°C . Die Probe wurde in der isothermen Phase 30min gehalten.	76
5.27	Darstellung eines meridionalen Schnittes jedes Streubildes als Funktion der Kristallisationszeit, während der isothermen Phase bei einer Temperatur von 130°C . Die Probe wurde in der isothermen Phase 30min gehalten.	77
5.28	Die Entstehung der ersten Lamelle 1min nach dem Abschrecken. Die gemessenen Streudaten- <i>a</i>) RKWS-Bild und <i>b</i>) RWWS-Bild-. Die Langperiode in dem RKWS-Bild ist zu erkennen (mit einem kleinen Pfeil markiert). Das RWWS-Bild zeigt keine Reflexe, nur amorphes Halo. <i>c</i>) Positive Seite der CDF. <i>d</i>) Negative Seite der CDF. <i>e</i>) Skizze der entstehenden Nanostruktur. <i>n</i>) 4 diffuse Peaks neben dem Meridian beschreiben die <i>RADs</i> . <i>o</i>) laterale Verschiebung von Zwillingslamellen.	79
5.29	Kristallisation bei 130°C . <i>a</i>) Das RKWS-Bild nach 20min bei der isothermen Phase. <i>b</i>) Das RWWS-Bild nach 20min bei der isothermen Phase. Die Pfeile zeigen die orientierte Kristallisation <i>c</i>) Die entsprechende positive Seite der CDF. Die Pfeile zeigen die Dickewachstumsrichtung der Lamelle <i>d</i>) Die entsprechende negative Seite der CDF. <i>e</i>) Eine Skizze für das Dickewachstum der Lamelle.	80
5.30	Die mit der CDF-Analyse bestimmten Nanostrukturparameter während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 130°C und beim Abschrecken zur Raumtemperatur [44].	81
5.31	Die mit der CDF-Analyse bestimmten Nanostrukturparameter während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 126°C und beim Abschrecken zur Raumtemperatur [44].	82

- 5.32 Die mit der CDF–Analyse bestimmten Nanostrukturparameter während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 120°C und beim Abschrecken zur Raumtemperatur [44]. 83
- 5.33 Die negative CDFs für die verschiedene Kristallisationstemperatur (*a*) bei 130°C und (*b*) bei 120°C , 90s nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur. Die CDFs zeigen einen Bereich von $-150\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 150\text{nm}$. Die Faserrichtung ist mit einem Pfeil markiert. 84
- 5.34 Darstellung der Evolution eines hochorientierten Polyethylens während der Schmelze und folgende nicht–isotherme Kristallisation bis Raumtemperatur . *a*) Schmelzen und Kristallisation des Mantelmaterials während der nicht–isothermen Kristallisation. *b*) Nicht–isotherme Kristallisation des Kernes. Die Schmelzentemperatur für beide Proben war 140°C . *c*) Nicht–isotherme Kristallisation des Mantelmaterials, welche bei einer Temperatur von 142°C geschmolzen wurde. *d*) Nicht–isotherme Kristallisation des Kernes, welcher bei einer Temperatur von 142°C geschmolzen wurde. Jedes Streubild zeigt den Bereich von $0.04\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.04\text{nm}^{-1}$. Die Kühlrate war jeweils $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 87
- 5.35 Die Evolution der Kristallgrößeparameter während der nicht–isothermen Kristallisation des Mantelmaterials (*s*) und Kernmaterial (*c*) bis Raumtemperatur. l_e ist die laterale Ausdehnung der Lamelle. L_e , die laterale Korrelation zwischen den Langperioden. L , die Langperiode und l_t , die häufigste Dicke der Lamelle. 88
- 5.36 Die mit der CDF–Analyse bestimmten Kristallitgröße während des Abschreckens bis Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [44]. 89
- 5.37 Die CDF–Analyse der orientierten Rekristallisation eines hochorientierten Polyethylens bei Raumtemperatur nach verschiedenen Kristallisationsbedingungen. Jede positive Seite der CDF zeigt einen Bereich von $-150\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 150\text{nm}$. Der Pfeil zeigt den Faserrichtung. Die Kristallisationsparameter werden aufgezeichnet. Die Abkürzung “nvg” steht für die Proben, die nicht vollständig geschmolzen waren nach der 2min bei der ausgewählten Schmelzentemperatur [44]. 91

- 5.38 Darstellung der Ausgangsnanostruktur bei einer Temperatur von 26°C .
a) Kleine Modulationen, die eine Andeutung für vorhandene Blöckchen sind. Diese Blöckchen sind um die Lamellen herum entstanden. Der Pfeil zeigt die Faserrichtung. 93
- 5.39 *a)* Evolution der Streubilder während des Schmelzens des mit der Kanalpresse hochorientierten Polyethylens bis zur ausgewählten Schmelztemperatur (138°C). *b)* Die isotherme Phase bei einer Temperatur von 120°C . *c)* Abschrecken auf niedrige Temperaturen. Die isotherme Phase bei 80°C als Funktion der Zeit ist dargestellt. Jedes Streubild zeigt einen Bereich von $-0.066\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.066\text{nm}^{-1}$ 94
- 5.40 Darstellung der CDF in der Nähe der ausgewählten Temperatur. *a)* Die positive Seite der CDF bei einer Temperatur von 136°C . *b)* Die negative Seite der CDF bei einer Temperatur von 136°C . *c)* Die positive Seite der CDF bei der ausgewählten Schmelztemperatur (138°C). *d)* Die negative Seite der CDF bei der ausgewählten Schmelztemperatur (138°C). Die CDFs zeigen einen Bereich von $-200\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 200\text{nm}$ 95
- 5.41 Logarithmische Darstellung der CDFs des hochorientierten gepressten Polyethylens. *a)* Die CDF nach der isothermen Phase bei einer Temperatur von 120°C . *b)* Die CDF nach dem Abschrecken bis zu einer Temperatur von 80°C . Jedes Streubild zeigt einen Bereich von $-200\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 200\text{nm}$. Der Pfeil zeigt die Faserrichtung. 96
- 6.1 Skizze der Kristallisation eines hochorientierten Polyethylens aus der ruhenden Schmelze. *a)* Darstellung der Knoten (“verwickelte Strähnen”). *b)* Das Rückgrat ist eine Sequenz von Bündeln und Knoten. Es besteht nicht aus verstreckten Kettenkristallen. *c)* Der primäre Keim. *d)* Hauptkristallisation, das Wachstum der Lamellen an dem primären Keim. *e)* Der Anfang der Nachkristallisation mit der Entstehung von Blöckchen. *f)* Die Überbevölkerung von unorientierten kleinen Kristalliten (“Blöckchen”). 100

- 6.2 a) Die negativen und positiven Seiten der CDF sind nach 20 *min* bei der isothermen Phase dargestellt. Die Pfeile in der CDF zeigen das Wachstum der Lamelle. Die Orientierung in RWWS wird immer besser. b) Abschrecken zur Raumtemperatur. Der zentrale Peak bekommt daneben weitere kleinere Peaks. Das ist eine Andeutung für die Entstehung der Blöckchen. Solche kleinen Kristallite sind unorientiert. Das sehen wir in der Isotropie in den RWWS-Bildern. 102

1 Einleitung

Polymere Werkstoffe und die Mechanismen der Nanostrukturbildung. Viele der üblichen polymeren Werkstoffe sind teilweise kristallisiert. In einer amorphen Matrix bilden sich Kristalllamellen, die einige Nanometer dick sind. Diese Nanostruktur bestimmt die Materialeigenschaften des Werkstoffs. Z. B. werden aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) sterilisierbare Milchflaschen für Säuglinge hergestellt. Milchflaschen aus Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE) verlieren im kochenden Wasser ihre Form.

Die Nanostruktur bildet sich während der Herstellung des Werkstücks, bei der verschiedene Prozessparameter variiert werden. Die wichtigsten dieser Parameter sind Temperatur, Druck und mechanische Verformung (Scherung, Dehnung). Das Verständnis dieser Strukturbildungsprozesse ist der Schlüssel zur Herstellung von Werkstoffen mit maßgeschneiderten Materialeigenschaften.

Obwohl die Kristallisation von Polymeren schon seit mehr als 50 Jahren studiert wird, sind die Mechanismen immer noch nicht ausreichend aufgeklärt. Es ist eben nicht einfach, die Strukturbildung zeitaufgelöst im technischen Prozess zu studieren. Abbildende Methoden wie die Elektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskop und Rasternahfeldmikroskop lassen sich nur schwer in das Herstellungsverfahren einbinden [1–3]. Technisch leichter läßt sich die Beobachtung der Strukturbildung mit Röntgenstreuungsmethoden realisieren. Hierzu wird das Material während der Strukturbildung mit dem Röntgenstrahl durchstrahlt und das Streubild registriert. Man braucht aber sehr intensive Röntgenquellen (Synchrotronstrahlung) und hochwertige Detektoren, um in schneller Folge gute Röntgenstreubilder aufnehmen zu können, die sich für eine quantitative Analyse der Nanostruktur eignen. Aus der Sequenz dieser Nanostrukturdaten werden dann die Strukturbildungsmechanismen deutlich, die bei der Kristallisation auftreten. Das Fernziel der hier vorgestellten Untersuchung ist es, die Bildungsmechanismen über die Prozessparameter zu steuern und maßgeschneiderte polymere Werkstoffe für fortschrittliche Anwendungen herzustellen.

Klassische Vorstellungen zur Strukturbildung. Die Mechanismen der Kristallisation werden seit langem intensiv studiert [4]. Neuere technische Methoden versprechen großen Fortschritt für den Verständnis solcher Mechanismen. Unter diesen Methoden befinden sich in-situ Rasterkraftmikroskop (AFM), Röntgenkleinwinkelstreuung mit der Verwendung eines Mikro-Strahls, die Kopplung normaler Techniken in gleichzeitigen Messungen und die Entwicklung von neuer Methodenauswertung zur Analyse von Röntgenstreuung- und Spektroskopieversuche. Hierbei sind zwei Forschungsgebiete zu unterscheiden, die den Anfang und den Verlauf der Kristallisation studieren.

Für den Anfang der Kristallisation gibt es weitverbreitete Modelle: Nukleierung-Wachstum [5], spinodale Entmischung [6–10] und das Blöckchen-Modell [11–13]. Die klassische Methode von “Nukleierung-Wachstum” geht davon aus, dass die Entstehung von Kristallkeimen mit kritischer Größe der erste Schritt der Kristallisation ist. Solche Keime müssen stabil genug sein, um zu überleben. Danach folgt die Entstehung der Lamellen. Das Modell der “spinodalen Entmischung” nimmt an, dass eine Phasentrennung in der Schmelze auftritt, bevor die Kristallisation beginnt. Zum Schluss das “Blöckchen-Modell”, in dem die Entstehung der Lamellen über eine Mesophase aus verschiedenen Blöckchen läuft.

Auch die Anordnung der Kristalle im Material wird durch Modelle erklärt. Manche Autoren beschreiben die Kristallisation als ein statistisch zufällige Anordnung von Kristallen in einer amorphen Matrix (Schultz et al. [14]). Andererseits das Insertionmodell geht davon aus, dass dickere Lamellen am Anfang der Kristallisation (primäre Kristallisation) entstehen und danach dünnere Lamellen sich zwischen die schon vorhanden setzen [15–18]. Das Stapelmodell geht davon aus, dass die dünnere und dickere Lamellen in unterschiedlichen Stapeln verteilt sind [19].

Stand der Forschung. Dank des großen Fortschritts auf dem Gebiet der Röntgenstreuung (Detektoren, Synchrotronstrahlung mit hoher Brillanz, niedrigem Signal-Rauschen Verhältnis, etc) sind heutzutage in-situ Untersuchungen mit hoch-Zeit auflösender Synchrotronstrahlung durchführbar. Gegenwärtige Beamlines sind sogar mit zwei gekoppelten Detektoren ausgerüstet, die ein detailliertes Studium der Strukturbildungsmechanismen ermöglichen. Auf diese Weise kann man gleichzeitig Messungen von Röntgenklein- (RKWS) und -weitwinkelstreuung (RWWS) durchführen [20,21]. Solche Messungen können eine Erklärung über den Anfang der Kristallisation eines Polymeres

sowie über den Verlauf seiner Kristallisation liefern. Heutzutage gewinnt das Studium der Kristallisation einer orientierten Schmelze unter verschiedenen Bedingungen z. B. Scherung oder Dehnung ein besonderes Interesse; der Grund dafür ist, dass die Polymere unter diesen Bedingungen hergestellt werden. Das Resultat davon sind hochorientierte Werkstoffe, welche gute mechanischen Eigenschaften in uni- oder biaxialen Richtungen zeigen. Auf diese Weise wird die orientierte Kristallisation unter Scherung mit Röntgenstreuung intensiv untersucht, um ihre Mechanismen zu verstehen [22–24]. Die entstandene kristalline Struktur wird typischerweise als “Shish-Kebab” [25] bezeichnet, dessen Kristallisationsmechanismus sich mit dem Modell “Nukleierung-Wachstum” erklären lässt. Der Shish (gut ausgestreckte Ketten) bildet den Keim und der Kebab (an den Shish entstehende Lamellen) würde das Wachstum beschreiben.

Thema der Arbeit. Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine orientierte Rekristallisation von Polymeren am Beispiel von Polyethylen mit hohen Dichte zu entwickeln und die dabei beobachteten Strukturbildungsmechanismen zu studieren, ohne Scherung und Dehnung, anzuwenden. Hierzu wird das Orientierungsgedächtnis einer Polymerschmelze ausgenutzt, um die orientierte Rekristallisation unter ruhenden Bedingungen zu erhalten [26–29].

Zwei unterschiedliche Verfahren –Hochdruckspritzguß und Kanalpresse [30–33]– sind optimisiert worden, um Proben mit Fasersymmetrie herzustellen. Um das Orientierungsgedächtnis der Schmelze zu behalten, sind die hochorientierten Proben sorgfältig aufgeheizt und für kurze Zeit bei der ausgewählten Schmelztemperatur gehalten worden. Es wird dann die gelungene orientierte Rekristallisation mit Hoch-Zeitauflösung und gutem Signal/Rauschen Verhältnis beobachtet, um die Evolution der kristallinen Struktur zu verfolgen. Eine modellfreie Methode, hinter der das Konzept der Kantenverstärkung in einem Mehrphasensystem steckt [34], wird zur Datenanalyse verwendet. Diese Methode wird als Segmentverteilungsfunktion (CDF, Chord Distribution Function) bezeichnet und ermöglicht die Visualisierung der Korrelation zwischen der Oberfläche kristalliner Domänen im realen Raum. Das Besondere ist, dass die Visualisierung der Nanostrukturbildung erfolgt ohne die Anwendung von Modellen wie sonst üblich [35–40]. Dabei werden selbst geschriebene und automatisierte Programme verwendet, die die Analyse hunderter Streubildern in kurzer Zeit erlauben.

Im Rahmen dieser Arbeit sind eine Reihe von Veröffentlichungen entstanden worden [41–46], die die erzielte Fortschritte bei der Erklärung der Kristallisation eines hochorientierten Polyethylens in ihrem gesamten Verlauf beschreiben.

2 Theoretische Grundlagen.

2.1 Kristallisation der Polymere.

Die Eigenschaften eines Kunststoffes sind abhängig sowohl von seiner kristallinen Struktur, seiner chemischen Zusammensetzung, seiner Molmasse und ihrer Verteilung und den Kristallisationsbedingungen. Man kann den kristallinen Zustand eines Polymeres beeinflussen, indem man die thermische und mechanische Vorgeschichte sowie die Bedingungen der Kristallisation variiert. Darunter befinden sich der Kristallinitätsgrad der Probe, die Dicke der Kristalliten, die Orientierung der Kristallite, die Kristallindickenverteilung, etc.

Die Kristallisation von Polymeren ist im allgemeinen auch nach beliebig langer Kristallisationszeit ein statistischer unvollständiger Prozess, in dem das Entstehen und das Verschwinden von Kristalliten in einer amorphen Matrix solange stattfindet bis die zu der Kristallisationstemperatur entsprechende Keimdicke erreicht wird. Bei der Kristallisation muss eine bestimmte Temperatur vorliegen, die hoch genug ist um die Beweglichkeit der Makromoleküle zu ermöglichen, aber andererseits nicht zu hoch um die Stabilität der entstehenden Keime zu gewährleisten. Die Fähigkeit eines Polymeres um zu kristallisieren hängt von der Art und Weise ab wie vorhandenen Seitengruppen an der Hauptkette angebunden sind (Taktizität). Es gibt zwei Möglichkeiten der geordneten Taktizität: isotaktische und die syndiotaktische Polymere, welche kristallisieren können. Ungeordnete (ataktische Polymere) können nicht kristallisieren .

Hochpolymere Stoffe können typischerweise nicht vollständig kristallisieren und deswegen bezeichnet man ihren Zustand als teilkristallin oder partiell kristallin. Für die Charakterisierung dieses Zustandes verwendet man den kristallinen Anteil oder Kristallisationsgrad ∞ . Diese Kenngröße gibt den Massenanteil der kristallinen Bereiche an. Um den maximalen Kristallisationsgrad zu erhalten, muss man das Polymer langsam auf die Temperatur knapp unterhalb der Schmelztemperatur aufheizen und da so lange wie möglich tempern und schließlich langsam abkühlen lassen. Der maximal erreichbare Kristallisationsgrad ist größer, wenn das Molekül regelmäßig gebaut und beweglich ist.

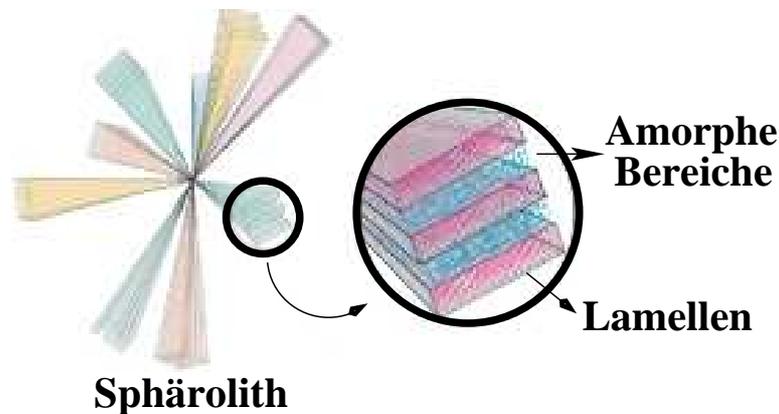


Abbildung 2.1. Darstellung eines Sphäroliths. Die Ketten sind einigermaßen senkrecht zu dem Zentrum der Sphärolith angeordnet. Amorphe Bereiche zwischen den Lamellen sind zu sehen.

Im allgemeinen ist der Kristallisationsprozess ein zweistufiges Phänomen, dass mit dem Entstehen von Kristallkeimen mit der kritischer Größe anfängt. Die zweite Stufe ist das Wachstum der Kristalliten, die sogenannten Lamellen, welche einen Schwerpunktabstand in der Größenordnung von 100 \AA besitzen. Ein Vielzahl von Lamellen und nicht kristallinen Bereichen ergeben den sogenannte Sphärolith (siehe Abb. 2.1), welcher Größenordnungen im allgemeinen zwischen 5 und 100μ liegt. Die Kristallite sind hier alle orientiert, dass die Ketten bevorzugt senkrecht auf dem Sphärolithradius stehen. Die nicht kristallinen Bereiche bestehen wieder aus Ketten, die mehr oder weniger verknäult sind und zwischen den Kristalliten liegen.

Der Kristallisationsgrad hängt prinzipiell von verschiedenen Faktoren ab:

- Abkühlungsgeschwindigkeit aus der Schmelze.
- Schmelztemperatur.
- Chemische Zusammensetzung.
- Taktizität.
- Molmasse der Polymeren.
- Grad der Kettenverzweigung.

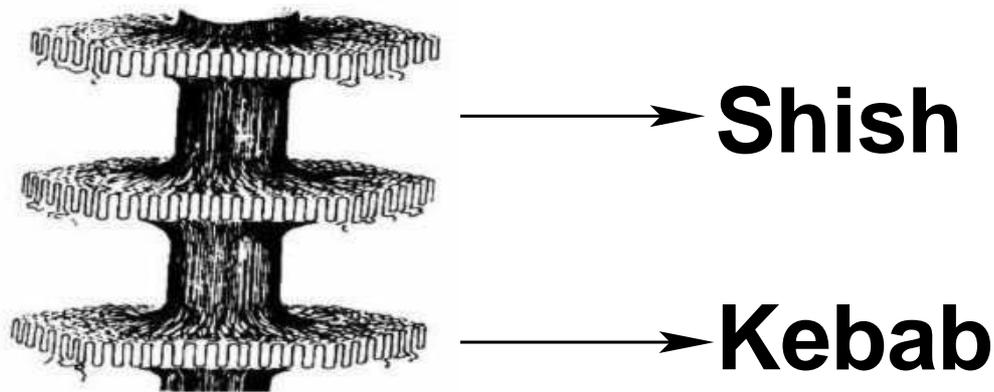


Abbildung 2.2. Die Skizze einer “Shish-Kebab” Struktur, die aus einer strömungsinduzierte Kristallisation entstanden ist [52].

- Zusätze, bzw. Nukleierungsmittel.
- Vorhandensein mechanischen Spannungen.

2.2 Die orientierte Kristallisation des Polyethylens.

Kristallines Polyethylen im Massenspolymerisat zeigt zwei typische Morphologien. Eine von denen ist der Sphärolith wie schon in Abschnitt 2.1 erwähnt wurde. Die anderen sind die strömungsinduzierten orientierten Morphologien, z.B. “Shish-Kebab” [47–51].

Der “Shish-Kebab” (siehe Abb. 2.2) ist die häufigste kristalline Struktur des Polyethylens, wenn das Material dehnungsinduziert kristallisiert wird. Dies ist nicht nur bei dehnungsinduzierter Kristallisation aus der verdünnten Lösung der Fall. Auch beim Spritzguß aus einer kühlen Schmelze werden “Shish-Kebab” Strukturen erzeugt.

Einer der ersten Autoren der die Entstehung von fibrillären Systemen in Polyethylen unter Rühren beobachten hat, war Mitsuhashi. Danach (1975) beobachteten Pennings und andere [53] neue Strukturen von Polyethylen aus verdünnten Lösungen. Die Struktur bestand aus zwei Komponenten: ein fibrillärer Kern (Shish) und Lamellen (Kebab), welche sich an dem Shish befanden. Sie beobachteten, dass der Shish, thermisch gesehen, stabiler (15-20°C) als der Sphärolith vom Polyethylen war. Die Autoren nahmen an, dass der Shish aus gut verstreckten Polymerketten bestand, während es sich bei den Lamellen um gefal-

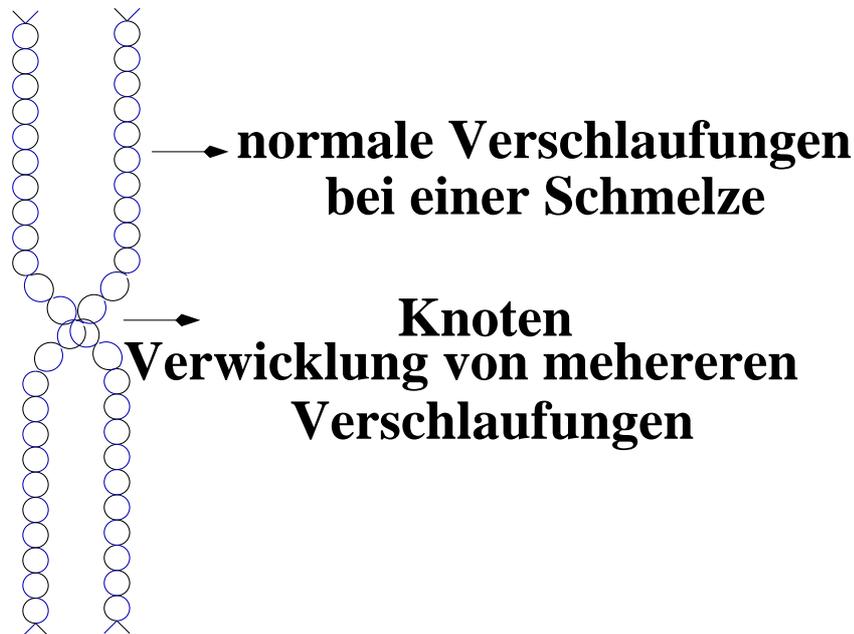


Abbildung 2.3. Die Skizze eines entstandenen Knotennetzwerk nach der dehnungsinduzierten Kristallisation eines Polyethylens. Der Modell wurde von Bayer vorgeschlagen [54].

tete Polymerketten handelte. Das Richtungswachstum der Lamellen haben sie normal zu dem Shish angenommen, während die Anordnung der Ketten in den Kebabs parallel zu dem Shish wäre.

Die ersten Studien über die “Shish-Kebab” Struktur haben einen Hinweis ergeben, dass es zwei verschiedene Sorten von Shish gibt. Die erste kann man von dem Shish lösen, indem man eine entsprechende Lösung verwendet. Solcher Shish wurde als “Makroshish” bezeichnet. Die andere Sorte waren diejenige die man sogar mit starken Lösungsmitteln nicht “wegspülen” kann. Die wurden bezeichnet als “Mikrokebabs”.

Keller und andere haben Studien über den Übergang von Kolloiden zu verstreckten Ketten für das Polyethylen in verdünnten Lösungen unter Dehnströmung durchgeführt [55, 56]. Sie sahen Vergrößerung der Doppelbrechung bei einer kritischen Dehnungsgeschwindigkeit. So haben Sie vermutet, dass die Polymermoleküle nur entweder eine verstreckte Konformation oder “coil random” adoptieren können, und eine Übergangskonformation unmöglich ist. Die Experimente von Keller und anderen haben gezeigt, dass bei konstanter Dehnungsgeschwindigkeit nur die Ketten, die länger als eine kritische

2.2 Die orientierte Kristallisation des Polyethylens.

Moleküllänge sind, verstreckt werden können. Die kleineren Ketten bleiben dann in der “random coil”-Konformation.

Heutzutage existieren zahlreiche Studien über strömungsinduzierte Kristallisation die den Vorläufer der Kristallisation untersuchen. Hobbs führte Experimente im realen Raum mittels AFM durch, in denen die Shish-Kebab Struktur zu sehen war [57]; leider sind die genauen Strömungsbedingungen in den AFM Experimenten und deren Analyse nicht bekannt und es bleibt beim qualitativen Sinn. Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung und Röntgenweitwinkelstreuung (RKWS und RWWS) kann man quantitative Analyse über die Entstehung des Vorläufer in strömungsinduzierter Kristallisation durchführen. Arbeiten von der Kristallisation des Polyethylenes unter Scherung wurden durchgeführt [58], die entstandene Struktur wurde als eine “Shish-Kebab” Struktur erklärt [59–62]. Direkt beobachtet wurde die “Shish-Kebab” Struktur von verschiedenen Autoren bei Polypropylen [63–65].

Wenn man jetzt die “Shish-Kebab” Struktur eines Materiales erhält, dann kann man behaupten, dass der Shish, diejenige Struktur ist, die die Verantwortung für die erhaltene Orientierung trägt.

Andererseits erklärt Bayer in eine Reihe von Veröffentlichungen für das Polyethylen eine andere Art von Struktur für die Orientierung eines Materials, welches dehnungsinduziert kristallisiert wird [54, 66, 67] (siehe Abb. 2.3). Der Modell nimmt an, dass Verschlaufungen in der Schmelze anwesend sind. Solche Verschlaufungen können miteinander durch Knoten verwickelt sein und so wird ein Netzwerk entstanden. Die Anwesenheit solcher Knoten verursacht eine bessere Stabilität in den Verschlaufungen, sodass solches Netzwerk Dehnungsprozesse überstehen kann und dann erfolgt die weitere Kristallisation an solches Netzwerk. So kann man Verschlaufungen einfacher auseinander trennen, wenn keine Knoten vorhanden sind. Bayer und andere zeigten, wie die Konzentration der Knoten eine Zunahme aufwies, wenn das Molekulargewicht stieg [66]. Ab ein bestimmtes Molekulargewicht sahen die Autoren keinen Einfluss auf die Konzentration der Knoten. Die Autoren bezeichneten solches Molekulargewicht als “kritisches Molekulargewicht” oder M_c und für das Polyethylen beträgt 10^5 g/mol .

Um die Stabilität des Netzwerks der Knoten mit dem Molekulargewicht zu erklären, verglich der Autor solches Netzwerk von Knoten mit einem Efeu, der eine Kletterpflanze ist. Wenn man nicht lange verwickelte Ranken der Pflanze schneidet, kann man einfach die Ranken auseinander nehmen, aber wenn die Länge der Ranken groß genug ist, sodass

die Ranken mit anderen Ranken verwickelt sind, dann wird schwieriger die Trennung von einem Ranke zu schaffen. Also ergibt sich eine Verbesserung in der Stabilität.

Wenn solches Knotennetzwerk in einer kristallisierenden gedehnten Schmelze vorhanden ist, dann ist solches Knotennetzwerk, die Struktur, die die nachfolgende orientierte Kristallisation, verursacht.

2.3 Das Orientierungsgedächtnis in der Schmelze bei Polymeren.

Das Orientierungsgedächtnis eines Polymeres in der Schmelze kann nur gelöscht werden, wenn man das Polymer bei einer Schmelztemperatur hält, die hoch genug ist, das heißt oberhalb seiner Gleichgewichtsschmelztemperatur (T_m°). In dem Fall, dass die Schmelze eines Polymeres bei niedrigen Temperaturen stattfindet, bleiben Kristallitenreste über, die während der Abkühlung der Schmelze die Kristallisationsgeschwindigkeit beschleunigen könnten [68]. So kann die thermische Vorgeschichte eine wichtige Rolle für die nachfolgenden Kristallisation spielen.

Weil unseres Material dehnungsinduziert kristallisiert wurde (Spritzgußverfahren), bei dem die Schmelze sich unter einer großen Reibung befand, insbesondere an den Wänden, sind wir ursprünglich davon ausgegangen, dass die Orientierungsgedächtnis in nadelförmigen "Kristallen" aus gestreckten Ketten (Shish) lag. Die Ergebnisse der zeitaufgelösten RKWS-Messungen zeigten keine äquatoriale Streuung solchen Domänen. Stattdessen sehen wir, dass der Kristallisation eine Phasentrennung in diffuse Domänen vorausgeht, welche die Bildung der ersten Kristallite in eigenartiger Weise prägt. Der Mechanismus läßt sich zwanglos mit einem in der Schmelze persistenten gespannten Knotennetzwerk erklären (wie Bayer vermutete), bei dem die verschlauten Bereiche eine andere (vermutlich geringere) Elektronendichte als die gestreckten Verbindungssegmente besitzen. Die orientierte Rekristallisation geht dann von diesen orientierten Verbindungssegmente aus. Die Form der Domänen mit orientierten Verbindungssegmente variiert in weiteren Bereichen. Sie ist definitiv nicht nadelförmig, wie man das für einen "Shish" erwarten müßte. Die Persistenz des gespannten Netzwerks kann man mit der hohen Viskosität der Schmelze erklären.

2.4 Anfang der Kristallisation in den Polymeren.

Wenn Polymerschmelzen orientiert rekristallisieren ohne dass es persistente Kristallitnadeln ("Shish") gibt, dann muß das Gedächtnis über die Orientierung der Kristallite in einer Struktur der Polymerschmelze gespeichert sein. Der Ingenieur weiß, dass man zur Herstellung von Fasern oder Filmen mit hochorientierten Kristalliten [69, 70] ein Ausgangsmaterial mit geeigneter Molmasse wählen und die abkühlende Schmelze stark dehnen muß. Nur wenn die Molmasse so hoch ist, dass die Kettenmoleküle ausreichend verschlaufen, ist nämlich eine Orientierung der Ketten in der Schmelze möglich [54, 66, 71, 72]. Verschiedene Schlaufengebiete (engl.: entanglement regions) sind durch verbindende Kettenstücke (engl.: tie molecules) verbunden. Streckt man die Schmelze, dann spannen sich diese tie-molecules und orientieren sich also. Die Rolle dieses Knotennetzwerks bei der Kristallisation von Polymeren wird von verschiedenen Autoren herausgestellt [73–76] und ist auch Teil eines Übersichtsartikels über Knotennetzwerke [77]. In Schmelzen mit hoher Viskosität ist das Knotennetzwerk recht stabil [78]. So sind alle Voraussetzungen dafür gegeben, dass es als Orientierungsgedächtnis fungieren kann [46].

2.4 Anfang der Kristallisation in den Polymeren.

In dem Polymergebiet ist der Übergang von einer verschlaufenen Schmelze zu einem teilkristallinen Zustand von großer Bedeutung. Es ist bekannt, dass die Kristallisation ein Prozess mit verschiedenen Stufen ist. Der Anfang der Kristallisation von Polymeren ist trotz zahlreicher Studien nicht vollständig klar und wird teilweise widersprüchlich diskutiert. Weitverbreitete Modelle sind: spinodale Entmischung [6–10], Nukleierung-Wachstum [5] und neuerdings das Blöckchen-Modell von Strobl [11–13].

Das Modell der spinodalen Entmischung nimmt an, dass eine Phasentrennung in der Schmelze auftritt bevor die Kristallisation beginnt. Verschiedene Autoren haben eine Zunahme der Intensität der Röntgenkleinwinkelstreubilder [6–10] gesehen, dieses haben sie mit der Entstehung von einem Zweiphasen System erklärt, wobei jede Phase verschiedene Elektronendichte besitzt. In dieser Richtung haben Ania und andere [79] Fluktuationen in der Elektronendichte mit Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS) gesehen, bevor Reflexe der Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS) auftraten. Er studierte die Kristallisation von PEEK bei verschiedenen Temperaturen. Der Autor hat die Streukraft und einen Kristallinitätsindex bestimmt. Die Daten haben ergeben, dass es bei niedrigen Temperaturen keinen signifikanten Unterschied gab, während bei der höheren Temperatur (also bei

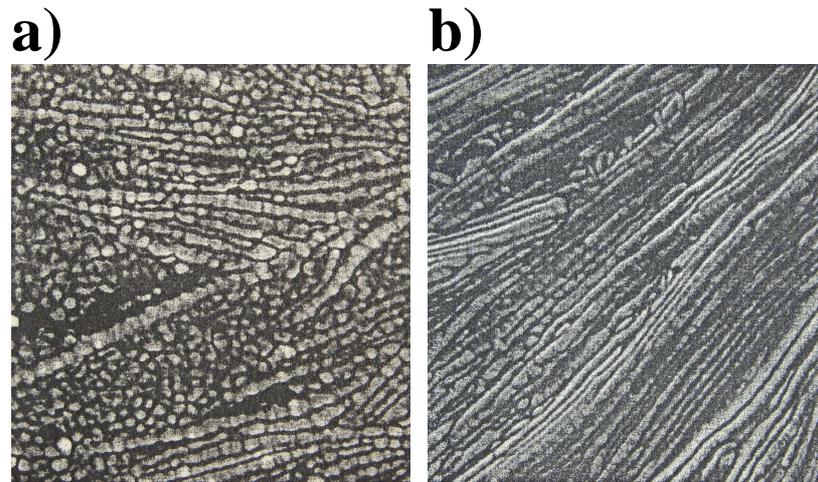


Abbildung 2.4. AFM-Bilder von einem isotherm kristallisiertem syndiotaktischen Polypropylen (a), und seinem nachfolgenden Tempern bei einer Temperatur von 150°C (b). Die Bilder sollten den Blöckchen-Modell bestätigen [11].

niedrigem Unterkühlungsgrad) eine Zunahme der Streukraft vor der Zunahme des Kristallinitätsindex beobachtet wurde. Außerdem hat Heeley die Kristallisation eines isotaktischen Polypropylens studiert [80] und er fand heraus, dass es Diskrepanz zwischen der Erscheinung der RKWS und den RWWS Reflexen bei niedrigem Unterkühlungsgrad gab. Die Ergebnisse wurden auf das Modell der spinodalen Entmischung zurückgeführt.

Der Blöckchen-Modell wurde von Strobl vorgeschlagen [11–13]. Der Modell geht davon aus, dass der Übergang von der verschlauften Schmelze zum teilkristallinen Zustand in zwei Stufen verläuft. Zuerst vollzieht sich die Entstehung von Blöckchen. Danach kommt das Verschmelzen solcher Blöckchen zu einer Lamelle. Die Autoren zeigten AFM-Bilder eines syndiotaktischen Polypropylens. Ab einer bestimmten Kristallisationstemperatur (135°C) kann man sehen, wie die kristalline Struktur eine granulöse Form (Blöckchen) hatte. Wenn man die Probe bei einer höheren Temperatur (in der Nähe der Schmelztemperatur) hält, schmelzen solche Blöckchen zusammen und so entstehen die Lamellen (Siehe Abb. 2.4).

Goderis sieht auch solche Morphologie in einem Polyethylen mit verschiedenen Methoden [81]. AFM-Bilder zeigten Strukturen, an denen die Blöckchen nicht zu wiederzuerkennen sind. Loos und andere haben die Polymerisation und nachfolgende Kristallisation

2.4 Anfang der Kristallisation in den Polymeren.

on von einem Polyethylen studiert und eine Blöckchen-Morphologie beobachtet [82]. Die Autoren geben zu bedenken, dass kleine Risse in der Fläche der Lamellen verantwortlich für solche Ergebnisse sein könnten. Die Risse könnten während des Quenchens wegen örtlicher Spannungen in der laufenden Kristallisation entstanden sein.

Andere Autoren führten ihre Ergebnisse auf den Modell der Nukleierung-Wachstum zurück. Wang und andere [83] führten Experimente über die Kristallisation von zwei Polyethylenen mit unterschiedlichen Molekulargewichten durch. Sie sahen eine frühe Zunahme der Streukraft als Funktion der Zeit im Vergleich zu dem berechneten Kristallinitätsindex. Solche Beobachtungen passten zur Theorie der spinoidalen Entmischung aber die Autoren glaubten, dass solche Ergebnisse von der Detektionsgrenze des RWWS-Detektors betroffen sein könnten, weil der RKWS-Detektor eine bessere Detektionsgrenze ($\sim 0.1\%$) hatte. Außerdem zeigten die Langperioden als Funktion der Zeit eine kleine Abnahme, was der Theorie der spinoidalen Entmischung widerspricht [84–86]. Das Integral der Intensität wurde auf die Kristallinität der Probe als Funktion der Zeit zurückgeführt, um den Anfang der Kristallisation mit der Theorie von Avrami beschreiben zu können. Die Ergebnisse folgten der Theorie am Anfang der Kristallisation und so behaupteten die Autoren, dass die gefundenen Ergebnisse für den Anfang der Kristallisation sich mit der Theorie von Nukleierung-Wachstum beschreiben ließen. Wang und andere [87] beschreiben ihre Ergebnisse mit der “Nukleierung-Wachstum” Theorie während der Kristallisation eines Poly(bisphenol A octane ether) (BA-C8). Sie sahen erstmal die Entstehung eines Keimes. Dieser Keim kommt vor und verschwinden wieder und anderer Keim erscheint an einer anderen Stelle. Die Autoren behaupteten, dass der Keim eine bestimmte Größe benötigt um stabil zu werden. Als Funktion der Zeit wuchs der Keim an seinen Enden weiter, so entsteht die Lamelle. Als Funktion der Zeit wurde das weitere Wachstum der Lamelle gesehen.

In einer neueren Arbeit von Panine und anderen [88] wurde die Kristallisation von einem Polyethylen mit niedriger Dichte mit RKWS und RWWS untersucht. Messungen mit zwei Detektoren mit hoher Auflösungszeit und Detektionsgrenze (unterhalb von 0.001 Kristallitenanteil konnte gut detektiert werden) wurden durchgeführt, um den Anfang der Kristallisation verfolgen zu können. Die Ergebnisse ließen sich mit der Theorie von Avrami (“Nukleierung-Wachstum”) beschreiben. Die Signale von RKWS und RWWS zeigten keinen signifikativen Unterschied.

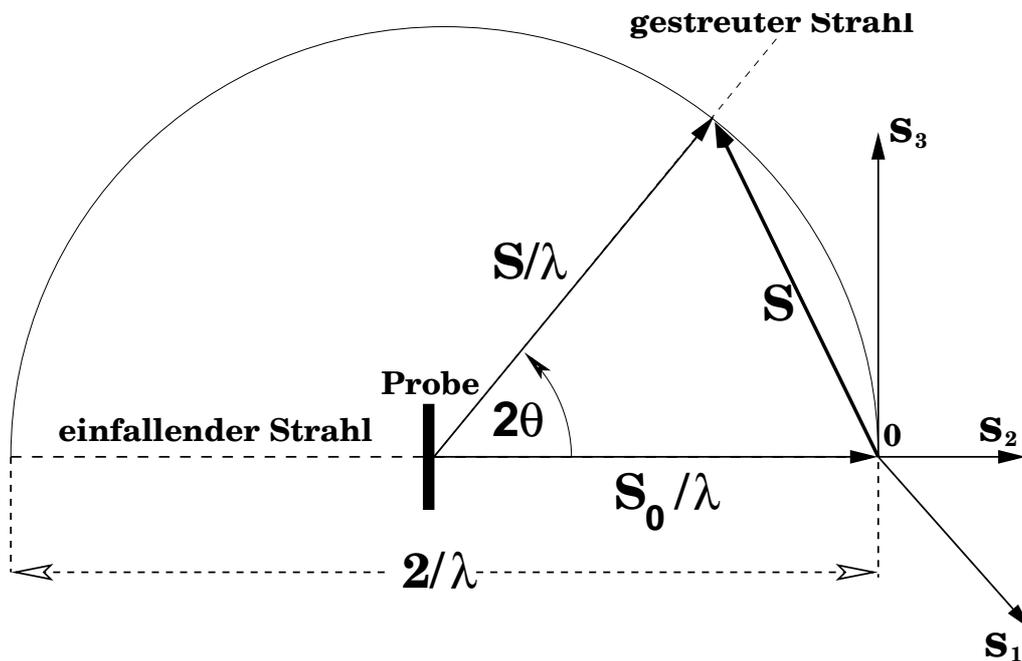


Abbildung 2.5. Konstruktion der Ewald-Kugel. Der Streuvektor s läuft auf einem Kreis herum, wenn der Streuwinkel 2θ sich ändert. Den Punkt 0 bezeichnet man als der Ursprung des reziproken Raumes.

2.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS).

Die Streubilder der Polymere zeigen Reflexe in der Nähe des Strahlfängers. Dieses Phänomen bezeichnet man als Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS). Das Ganze soll im Streuwinkelbereich $2\theta < 2^\circ$ stattfinden. Die Geometrie dieser Methode kann man in der Abb. 2.5 sehen. Die RKWS ist eine zerstörungsfreie Methode und sie wird oft verwendet, um Informationen über die mittlere Größe, Größenverteilung, Form und Orientierung von streuenden Objekten in einer Matrix im Bereich von einigen Å bis etwa 800 Å zu bekommen. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich z.B. um Ausscheidungen in Legierungen, Mineralkristalle in biologischem Gewebe, Riesenmoleküle in polymerischen Werkstoffen, etc. handelt.

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ist die Folge der elastischen (kohärenten) Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit den Elektronen in der Atomhülle. Die Inhomogenitäten der Materie bilden Ausgangspunkte von interferierenden Sekundärwellen. Die Form, Größe und Anordnung dieser Bereiche verursachen die Art der Interferen-

2.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS).

erscheinungen. Unvollständige Kristallisation verursacht in Polymeren Zonen mit unterschiedlicher Elektronendichte, diese sind der Ursprung von Inhomogenitäten. Ist die Periodizität der Lamellen sowie die Lamellendicke relativ einheitlich in dem ausgeleuchteten Volumen, dann bildet sich mindestens ein Kleinwinkelreflex aus. Die Kleinwinkelstreuung findet ihre Anwendung in Fächern wie Biologie, Metallurgie und Chemie der Kolloiden aber ihre erfolgreichste und größte ist in der Polymerwissenschaft, in der man Informationen über die Domänen in einer amorphen Matrix eines Polymeres gewinnen kann.

Der Streuvektor \mathbf{s} im reziproken Raum dient zur Beschreibung des gestreuten Strahls bezüglich der Richtung des einfallenden Strahls. Die Streugeometrie wird anschaulich in der Ewald-Konstruktion beschrieben (siehe Abb. 2.5). \mathbf{s} ist definiert wie folgendes

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \quad (2.1)$$

mit

$$|\mathbf{s}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.2)$$

Wobei λ die Wellenlänge des einfallenden Strahl ist, \mathbf{S}_0 der Einheitsvektor des einfallenden Strahls und \mathbf{S} der Einheitsvektor des gebeugten Strahls. Solange der Winkel zwischen den beiden Vektoren 2θ klein bleibt, schmiegt sich die Oberfläche der Ewald-Kugel gut genug an die (s_1, s_3) -Ebene an. Deswegen berechnet man die Beziehung zwischen dem Ort $\mathbf{p} = (p_1, 0, p_3)$ (ein Pixel) auf dem ebenen Detektor und dem Streuvektor in der Tangentenebene $\mathbf{s} = (s_1, 0, s_3)$, durch die sogenannte Tangentenplannäherung.

2.5.1 Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuung.

Da ein homogener Stoff nicht streut, kann in erster Näherung die Röntgenstreuung auf eine Funktion $\Delta \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle_V$ zurückgeführt werden, die nur durch die örtliche Abweichungen der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ von ihrem Mittelwert $\langle \rho \rangle_V$ beschreiben wird. Diese Funktion $\Delta \rho(\mathbf{r})$ beschreibt die gesuchte Überstruktur im physikalischen Raum (“ \mathbf{r} Raum”). Der Zusammenhang zwischen der Überstruktur im physikalischen Raum und der Streuintensität $I(\mathbf{s})$ im reziproken \mathbf{s} -Raum ist mathematisch durch zwei äquivalente Formulierungen gegeben, die sich im sogenannten “magischen Quadrat” darstellen lassen.

$$\begin{array}{ccc}
 \Delta\rho(\mathbf{r}) & \xrightarrow{\mathcal{F}_3} & F(\mathbf{s}) \\
 & \Leftrightarrow & \\
 & *2 \Downarrow & \Downarrow ||^2. \\
 z(\mathbf{r}) & \xrightarrow{\Delta} & k\gamma(\mathbf{r}) \\
 & \Leftrightarrow & \xrightarrow{\mathcal{F}_3} I(\mathbf{s})
 \end{array} \tag{2.3}$$

Der klassische Weg der kinematischen Streutheorie nach Thomson und Debye [89] führt von der Elektronendichteverteilung $\Delta\rho(\mathbf{r})$ im physikalischen Raum durch die Fourier Transformation zur Streuamplitude $F(\mathbf{s})$ im reziproken Raum. Das Absolutquadrat der Streuamplitude ergibt die Intensität $I(\mathbf{s})$. Der andere Weg geht über die Autokorrelation [90], die für Lamellensysteme eindimensional ist, zur Korrelationsfunktion $\gamma_1(\mathbf{r})$ und von dort durch Fourier-Transformation zur Intensität $I(\mathbf{s})$. Aufgrund der Fourier-Transformation sind der Vektor \mathbf{r} des physikalischen und der Vektor \mathbf{s} des s-Raumes zueinander reziprok. Dieses ergibt, dass die Korrelationsfunktion für kleine Werte von \mathbf{r} Aussagen zum Verlauf der Intensität $I(\mathbf{s})$ bei großen \mathbf{s} -Werten in der Kleinwinkelstreuung gibt.

Die Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuung ermöglicht, weitergehende Informationen zum Aufbau der lamellaren Überstrukturen zu erhalten. Die Grundlage zur Analyse der RKWS mit verschiedenen Methoden und deren Interpretation sind eingehend von zahlreichen Autoren für isotrope Materialien beschrieben worden [35, 38, 91–94]. Eine neue Methode (die Segmentverteilungsfunktion) für die Analyse von Proben mit Fasersymmetrie ohne ein Modell anzunehmen, wurde von Stribeck entwickelt [95]. Diese Methode erlaubt uns Information über die Anordnung der Domänen zu bekommen. Eine detaillierte Beschreibung der Methode wird später präsentiert.

2.6 Fasersymmetrie orientierter Polymere.

Die Fasersymmetrie ist die einfachste und häufigste Art von Anisotropie bei Werkstoffen aus weicher kondensierter Materie, die zu berücksichtigen ist. Die Eigenschaften, des mit fasersymmetrie orientierten Polymeres, sind in Faserrichtung anders als die quer dazu. Wenn man z. B. eine typische Eigenschaft der Polymere wie den Elastizitätsmodul im physikalischen Raum beschreiben will, dann sollte diese nur eine Funktion der Variablen r_{12} und r_3 sein, wobei r_1, r_2 und r_3 , den Ort unserer Eigenschaft bestimmen.

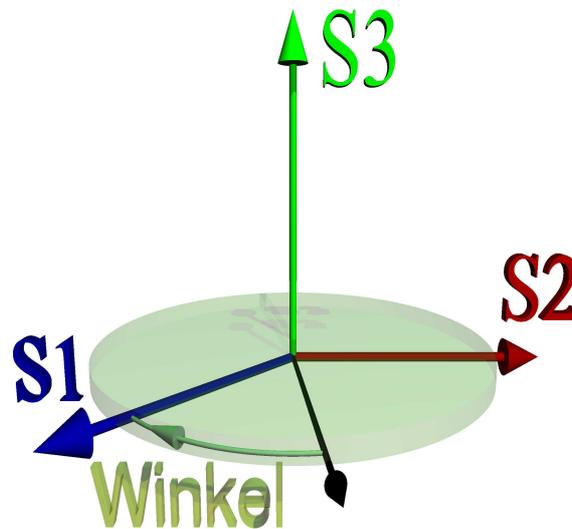


Abbildung 2.6. Skizze der Fasersymmetrie.

Bei den Streumethoden kommt Fasersymmetrie vor, wenn man bei Drehung der Faser um den Winkel α das gleiche Streubild erhält. Bei dieser Drehung geht die s_1 -Achse irgendwann über die s_2 -Achse (Abb. 2.6). Also die Streuung ist in der (s_1, s_2) -Ebene nur abhängig vom Abstand

$$s_{12} = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} \quad (2.4)$$

2.7 Segmentverteilungsfunktion (Chord Distribution Function, CDF).

Die multidimensionale Segmentverteilungsfunktion (CDF) $z(\mathbf{r})$ ist eine Erweiterung von der Grenzflächeverteilung von Ruland (Interference Distribution Function, IDF) [38] und gehört zur Reihe der zweimal abgeleiteten Korrelationsfunktionen, hinter denen das Konzept der Kantenverstärkung in einem Mehrphasensystem steckt. Die Methode wurde von Striebeck entwickelt [34]. Die wichtige Eigenschaft dieser Funktion ist, dass in einem Mehrphasensystem das Gradientenfeld $\nabla\rho(\mathbf{r})$ fast überall verschwindet, außer an den Phasengrenzen, an denen die Gradientenvektoren sitzen. Ihre Längen sind proportional zur Höhe des Dichtesprungs. So kann man die Einzelheiten oder Details der zu unter-

suchenden Struktur erhalten, welche in rohen Daten nicht sichtbar sind. Die Segmentverteilungsfunktion zeigt Peaks immer wenn Kontakt zwischen den Domänenoberflächen vorhanden ist. Positive Peaks beschreiben die Größe und Orientierung der Domäne, während negative Peaks die Korrelation zwischen den vorhandenen Domänen zeigen.

Die CDF geht über die IDF hinaus, weil sie sowohl die Domänenformen als auch ihre Orientierung und Anordnung im zwei- oder dreidimensionalen Raum sowie ihre Korrelation sichtbar macht. Außerdem braucht man kein Modell, um diese Funktion zu berechnen, wie es im Röntgenstreuungsgebiet sonst üblich ist [35–40]. Für Proben mit Fasersymmetrie vereinfacht sich die CDF, weil sie nur eine Funktion von zwei Koordinaten ist (quer zur Faserrichtung r_{12} und in Faserrichtung r_3) und außerdem kann man die gesamte Strukturinformation aus einem Streubild zurückgewinnen.

Wenn man die Visualisierung der Struktur eines Materials mit Fasersymmetrie mittels CDF durchführen möchte, berechnet man die CDF aus der gestreuten Intensität folgendermaßen:

$$z(r_{12}, r_3) = -\mathcal{F}^2(4\pi(s_1^2 + s_3^2)\{I(s)\}_2(s_1, s_3) - B(s_1, s_3)) \quad (2.5)$$

Wobei :

- $\{I(s)\}_2$ ist die projizierte gestreute Intensität auf die Ebene (s_1, s_3) .
- $-4\pi(s_1^2 + s_3^2)$ ist der Laplace-Operator in realem Raum.
- $B(s_1, s_3)$ ist der Untergrund, welcher mit einem Filter erster Ordnung “Butterworthfilter” bestimmt wird.
- $\mathcal{F}^2()$ ist eine zwei dimensionale Fourier-Transformation.

3 Materialien.

3.1 Beschreibung des Materials.

Wir untersuchten ein Polyethylen mit hoher Dichte (LUPOLEN 6021 D, BASF, $M_w = 182,000 \text{ g/mol}$, $M_n = 25,000 \text{ g/mol}$, Dichte 0.962 g/cm^3 , Schmelzflussindex $MFI = 0.2$). Das Material wurde industriell mit dem Ziegler-Natta-Verfahren produziert. Danach verarbeiteten wir das Material mit verschiedenen Verfahren (Spritzgussverfahren und Heizpresse), um hohe Orientierung der Kristallite zu bekommen.

3.2 Die Herstellung der orientierten Proben.

3.2.1 Spritzgussverfahren.

Unter den unterschiedlichen Verarbeitungsmethoden thermoplastischer Polymeren befinden sich das Gießen, Kalandrieren, die Warmumformung und andere. Es gibt unterschiedliche Gießverfahren, zu welchen Spritzgießen, Spritzblasen, Spritzpressen und Rotationsgießen gehören. Das Spritzgussverfahren ist eine vielseitige Technik, weil sie das Fertigen hoher Stückzahlen bei geringen Stückkosten ermöglicht, wobei in der Regel nur geringe oder keine Nacharbeiten anfallen. Das Spritzgussverfahren bietet die Möglichkeit, in kurzer Zeit große Menge von Massenverbrauchsgütern herzustellen. Dabei reicht die Produktpalette von kleinen einfachen Teilen, wie zum Beispiel Reklametäfelchen, über große wie etwa Getränkekästen oder Kraftfahrzeugkarosserieteile bis hin zu komplexen Bauteilen, wie beispielsweise Gehäuseteilen von Modelleisenbahnen [96]. Die Polymere, die üblicherweise mit dieser Technik verarbeitet werden sind das Polypropylen, das Polycarbonat, das Polyamid, das Polyvinylchlorid, Acetal, Polyethylen (niedrige and höhere Dichte), ABS, Acryl sowie Polymeremischungen. Die vorteilhaften Merkmale des Spritzgießens sind:

- kurzer Weg vom Rohstoff zum Endprodukt

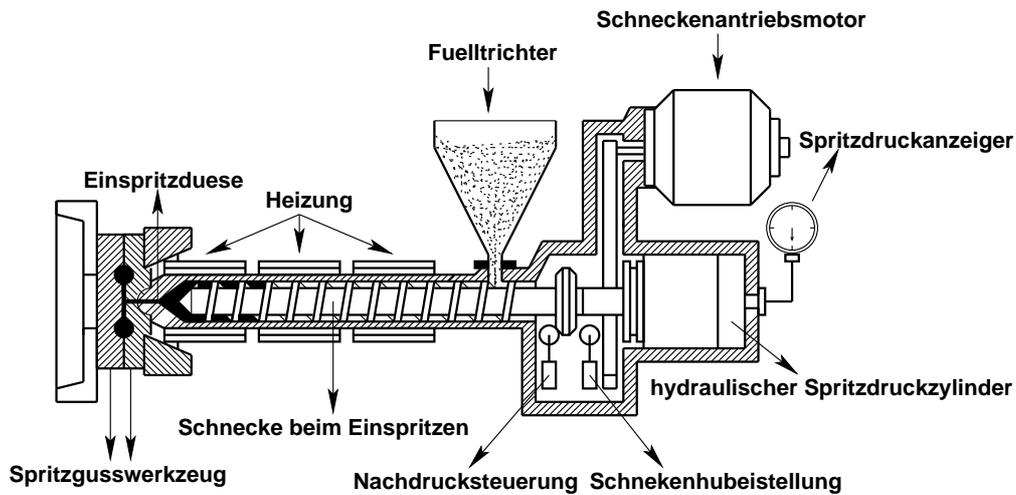


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung einer Spritzgießmaschine.

- keine oder nur geringe Nacharbeit
- integrierbares und vollautomatisierbares Verfahren
- hohe Reproduzierbarkeit der Fertigung
- niedriger Energieverbrauch bei der Formgebung aufgrund niedriger Verarbeitungstemperaturen (im Vergleich mit Metallen)

Beim Spritzgießen werden zur Verarbeitung thermoplastischer Formmassen hauptsächlich Schnecken-Spritzgussmaschinen eingesetzt, welche vornehmlich aus der Plastifiziereinheit, dem Formschließaggregat sowie dem Antrieb und der Steuerung bestehen (Abb. 3.1). Bei der Schnecken-Spritzgussmaschine befindet sich im Zylinder der Plastifiziereinheit eine Förderschnecke, die rotierend das Pulver oder das Granulat aus dem Fülltrichter einzieht, fördert, plastifiziert und in ihrer axialen Vorwärtsbewegung als Druckkolben dient, wobei sie taktweise das Einspritzen der Schmelze in das Werkzeug übernimmt. Nachdem das Werkzeug sich öffnet und die fertigen Spritzlinge ausgeworfen sind, befindet sich die Schnecke im vordersten Anschlag, die Düse hebt von der Angussbuchse ab und die Schneckeneinheit wird zurückgefahren, wobei die rotierende Schnecke das Granulat oder Pulver für den nächsten Schuss aus dem Einfülltrichter in den Plastifizierzylinder einzieht, indem sie sich entgegen ihren Windungen dreht. Die Formmasse wird durch äußere Heizung sowie vom Zylinder geleitete Hitze aufgeschmolzen und von

3.2 Die Herstellung der orientierten Proben.

Bezeichnung	Einheit	Wert
Schneckendurchmesser	<i>mm</i>	40
max. Druck an der Schneckenspitze	<i>bar</i>	2.400
max. Einspritzgeschwindigkeit	<i>mm/s</i>	500
max. Volumenstrom	<i>cm³/s</i>	630
Zuhaltkraft	<i>kN</i>	1.600
max. Hubvolumen	<i>cm³</i>	150

Tabelle 3.1. Technische Daten Hochdruckspritzguß (Klöckner FM 85).

der Schnecke in den Schneckenorraum transportiert. Dann wird die Schmelze durch die Heizbänder von außen erwärmt. Außerdem gibt die rotierende Schnecke der Schmelze zusätzliche Friktionswärme und eine gleichmäßige Wärmeverteilung. Nach erfolgtem Dosiervorgang ist die Schnecke ganz zurückgefahren. Auf das nun eingeleitete Einspritzsignal schließt sich das Werkzeug und die Schnecke fährt gegen die Angussbuchse und spritzt die Schmelze unter hohem Druck in die Gussform. Nach dem Einspritzvorgang drückt die Schnecke während der Erstarrungsphase des Formteils weiter mit dem sogenannten Nachdruck, der einen Ausgleich des Volumenschwundes in der Gussform bewirkt. Nach der Erstarrung des Spritzlings öffnet sich das Werkzeug und das Teil wird ausgeworfen. Der Druck vermindert sich und dann kann man die Plastifiziereinheit zurückfahren. Der Prozess kann nun von vorne beginnen.

Besonders beim Spritzgießen, wo hohe Schergeschwindigkeiten auftreten, ergeben sich Molekülorientierungen, die durch schnelles Abkühlen an der kalten Formwand eingefroren werden. Die in einem Spritzgussteil auftretende Orientierung ist abhängig von:

- Konstitution der Makromoleküle
- Molmasse
- Verschlaufungsgrad
- Verarbeitungsparametern, wie Temperatur von Masse und Werkzeug, Dicke des Teiles, Formfüllgeschwindigkeit und Nachdruckhöhe

Durch die Scherung (insbesondere an der Formwand) werden die Makromoleküle ausgerichtet und beim Erstarren eingefroren [97].

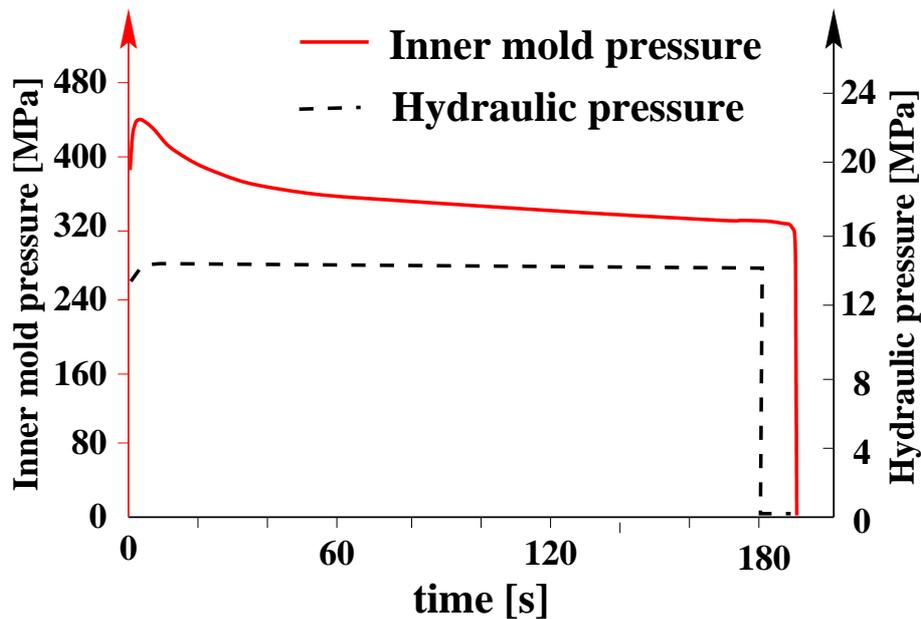


Abbildung 3.2. Der Druck als Funktion der Spritzgussverfahrenszeit [98].

Beschreibung des Verfahrens. Die technische Daten der verwendete Spritzgiessmaschinen (Klöckner FM 85) sind in der Tabelle 3.1 zu sehen.

Das Granulat des Polyethylens wurde der Spritzgussmaschine zugeführt. Die Massentemperatur der Schmelze war $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nachdem das Material verspritzt wurde, wurde es bei einer Nachdruckzeit von 180 s in der Gussform gehalten, die sich bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ befand, um die gewünschte Hochorientierung zu erzeugen. Nach dieser Zeit wurden die Stäbchen von hochorientierten Polyethylen der Form entnommen. Am Anfang des Prozesses betrug der Druck im Spritzwerkzeug 444 MPa und am Ende wurde 336 MPa (siehe Abb. 3.2). Um den Druckverlust während des Kristallisationsprozesses auszugleichen, wurde Nachdruck mit Öl im Spritzwerkzeug erzeugt. Das so gewonnene Stäbchen wies eine Schale-Kern Struktur auf (siehe Abb. 3.3), in deren Zonen unterschiedliche Kristallstrukturen vermutbar waren. Um dieses separat zu untersuchen, trennten wir dünne Scheiben mit einer langsam rotierenden Säge (Bühler ISOMET, Low Speed Saw) ab. Niedrige Drehzahlen sind notwendig, um die Erwärmung der Probe durch Reibung zu vermeiden, welche die ursprüngliche Struktur des Materials verändern könnte.

Nachdem die ersten Proben verbraucht waren, mußten neue Proben hergestellt werden. An der Spritzgußmaschine war das Werkzeug geändert worden und nun ließen sich hochorientierten Proben nur noch bei niedrigerer Massentemperatur ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt $160\text{ }^{\circ}\text{C}$)

3.2 Die Herstellung der orientierten Proben.



Abbildung 3.3. Stäbchen von durch Spritzgussverfahren hergestelltem Polyethylen.

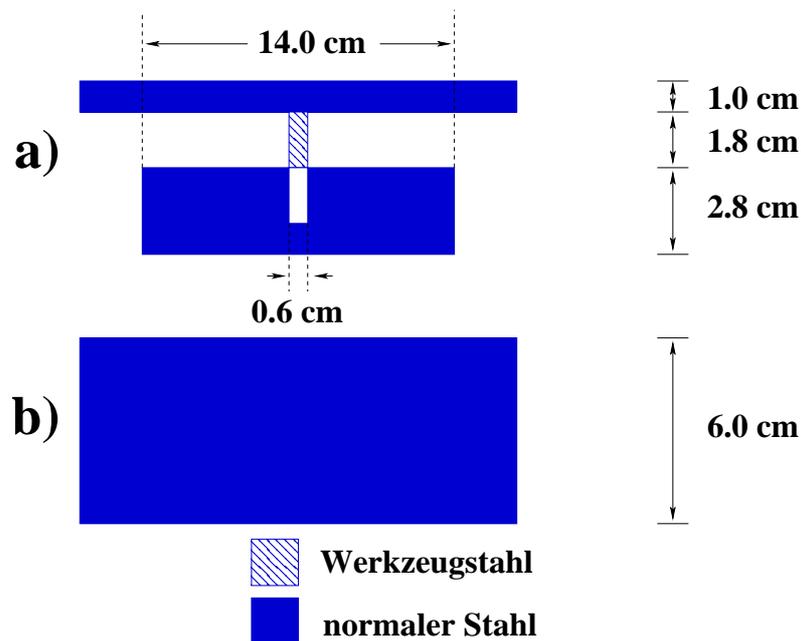


Abbildung 3.4. Skizze der verwendeten Kanalpresse für die Herstellung des hochorientierten Polyethylens. *a)* Zeigt die Kanalpresse von der Seite. *b)* Zeigt die Kanalpresse von oben.

erhalten. Solche Proben wurden in den Versuchen für die frühe Kristallisation des spritzgegossenen Polyethylens an der Beamline ID02 (Grenoble, Frankreich) verwendet. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.4.1 diskutiert.

3.2.2 Kanalpresse.

Es ist bekannt, dass man hochorientierte Proben durch die Kompression von Thermoplasten bzw. Blockcopolymeren bekommen kann, wenn man das Material knapp unter oder über die Schmelztemperatur verarbeitet [33, 99]. Die Orientierung von Polyethylen hoher Dichte in einer Kanalpresse wurde von verschiedenen Autoren studiert [31, 32, 100].

Beschreibung des Verfahrens. Wir konstruierten eine Kanalpresse, um orientierte Proben von unserem Polyethylen herstellen zu können. Die Kanalpresse bestand aus normalen Stahl mit einer Schneide aus Werkzeugstahl. Wie die Abb. 3.4 zeigt, wurde die Schneide der Kanalpresse aus Werkzeugstahl hergestellt, um eine Verformung während der Arbeit mit dem Werkzeug zu vermeiden.

3.2 Die Herstellung der orientierten Proben.

Das Preßwerkzeug wurde in eine kommerzielle Heizpresse (PW40, Paul-Otto Weber GmbH, Fuhrbachstraße 4-6, D-73630 Remshalden) eingesetzt, um das Polymer zu heizen und zu pressen. Polyethylengranulat wurde in das Preßwerkzeug in die Mitte des Spalts eingelegt, für 10 Minute aufgeschmolzen und durch schnelles Zusammenfahren der PW40 zu einem Stab verpreßt. Ein Druck von 30 *bar* wurde für 12 *Minute* gehalten, bevor die Heizpresse automatisch auseinander gefahren wurde. Der Kanal und die Schneide wurden in Alufolie eingewickelt. So wurde verhindert, dass das flüssige Polymer nach oben quellen konnte. Die Schmelztemperatur wurde zwischen 135 °C und 140 °C variiert. Danach wurde die Kanalpresse mit Probe schnell mit kaltem Wasser bis Raumtemperatur abgekühlt. Die niedrigste Schmelztemperatur ergab die Probe mit der höchsten Orientierung.

4 Methode

4.1 Abtastkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

Wie schon beschrieben wurde, sind Kunststoffe entweder amorph oder teilkristallin. Eine der einfachsten experimentellen Methoden, um den kristallinen Anteil eines Polymeres zu bestimmen, ist die Abtastkalorimetrie. Das Kristallisieren oder das Schmelzen geht mit der Abgabe oder Aufnahme einer diskreten Menge an Enthalpie vorher, solche Menge bezeichnet man als Schmelzwärme oder Schmelzenthalpie. Wenn man die Schmelzenthalpie ΔH_f^∞ des reinen Kristalls und die Masse der untersuchten Probe kennt, dann kann man mit der Hilfe einer DSC, die Gewichtskristallinität w_c bestimmen. Die zum Aufschmelzen der Kristallite erforderliche Energie wird beim Aufheizen kontinuierlich aufgezeichnet und mit einer Referenzprobe verglichen. Wenn ein teilkristallines Polymer geschmolzen wird, kann eines der wichtigsten charakteristischen Merkmale gesehen werden und das ist das Auftreten des sog. Schmelzpeaks. Normalerweise werden die Polymerwerkstoffe durch Abkühlen aus der Schmelze hergestellt. Durch diesen Prozess werden an statistisch zufälligen Orten Kristallkeime entstehen, die sobald sie die kritische Größe erreichen, sich in stabile Kristallite wandeln. Weil die Masse zunächst heiß ist, sind die Kristallite am Anfang der Kristallisation dicker als am Ende, da bei hoher Temperatur nur dicke Kristallite stabil sind. Aufgrund der uneinheitlichen Kristalldicke besitzen Thermoplaste keinen exakten Schmelzpunkt, wie etwa Metalle, sondern einen Schmelzbereich, dessen Breite von der Kristallgrößenverteilung abhängig ist. Kleinere Kristalle schmelzen bei niedrigeren Temperaturen als große Kristalle, da zur Auflösung ihres Kristallverbundes weniger Schmelzwärme zugeführt werden muss. In der DSC-Kurve erkennt man diesen Vorgang am Anstieg der spezifischen Wärmemenge c_p (endothermer Vorgang) bis zum Erreichen der Peaktemperatur T_p . Danach sinken die Werte wieder, bis das Niveau der spezifischen Wärmemenge c_p der Schmelze erreicht wird. Manchmal beobachtet man schmale Schmelzpeaks in der DSC, an denen Schmelztemperaturen sich genau bestimmen las-

sen. Man kann auch mehrere Schmelzpeaks sehen, wenn man Thermoplaste untersucht, die in unterschiedlichen Formen kristallisieren können, wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) [101, 102]. Dieses Phänomen bezeichnet man als Polymorphie. Die Lage und Form des Schmelzpeaks läßt auf die Größe und auf die Größenverteilung der in der Probe enthaltenen Kristalle schließen. Daher:

- je schmaler der Peak, den man in der DSC-Kurve sieht, desto einheitlicher ist die Größe der Kristalle
- je höher die Schmelztemperatur ist die in der DSC beobachtet wird desto dicker sind die vorhandenen Kristalle in der untersuchten Probe

In der Abbildung 4.1 kann man die Darstellung der prinzipiellen Konstruktion einer DSC sehen.

4.2 Experimente mit Röntgenkleiwinkelstreuung (RKWS).

Die vorbereiteten Proben des orientierten Polyethylens wurden sowohl an der Beamline BW4, HASYLAB, Hamburg (Skizze des Aufbaus in der Abb. 4.2) als auch an der Beamline ID02 von ESRF, Grenoble, Frankreich (Skizze des Aufbaus in der Abb. 4.3) untersucht. Das Ziel unserer Untersuchungen war die Identifikation von Kristallisationsmechanismen und von Strukturen, die für die Orientierung verantwortlich sind. Dazu wurde die Kristallisation des hochorientierten Polyethylens unter verschiedenen Bedingungen beobachtet.

Proben mit einer Dicke von 2 mm wurden untersucht. Zur Verbesserung des Wärmekontakts wurden sie zwischen zwei Blättchen Alufolie (je $20\mu\text{m}$ Dick) gelegt. Die Proben wurden dann mit konstanter Heizrate ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) und bei verschiedenen Temperaturen geschmolzen. Danach wurden die Proben entweder isotherm kristallisiert (30 min) und dann aus der Schmelze bis Raumtemperatur abgeschreckt (Quench) oder nicht-isotherm kristallisiert ($2^\circ\text{C}/\text{min}$ bis Raumtemperatur). Die verschiedenen Ergebnisse werden in Kapitel 5 ausführlich beschrieben. An der Beamline BW4 wurden die Untersuchungen mit einer Wellenlänge von 0.1381 nm und einem Abstand Probe-Detektor von 13005 mm durchgeführt. Zweidimensionale Detektoren mit einer Auflösung 512×512 bzw. 1024×1024

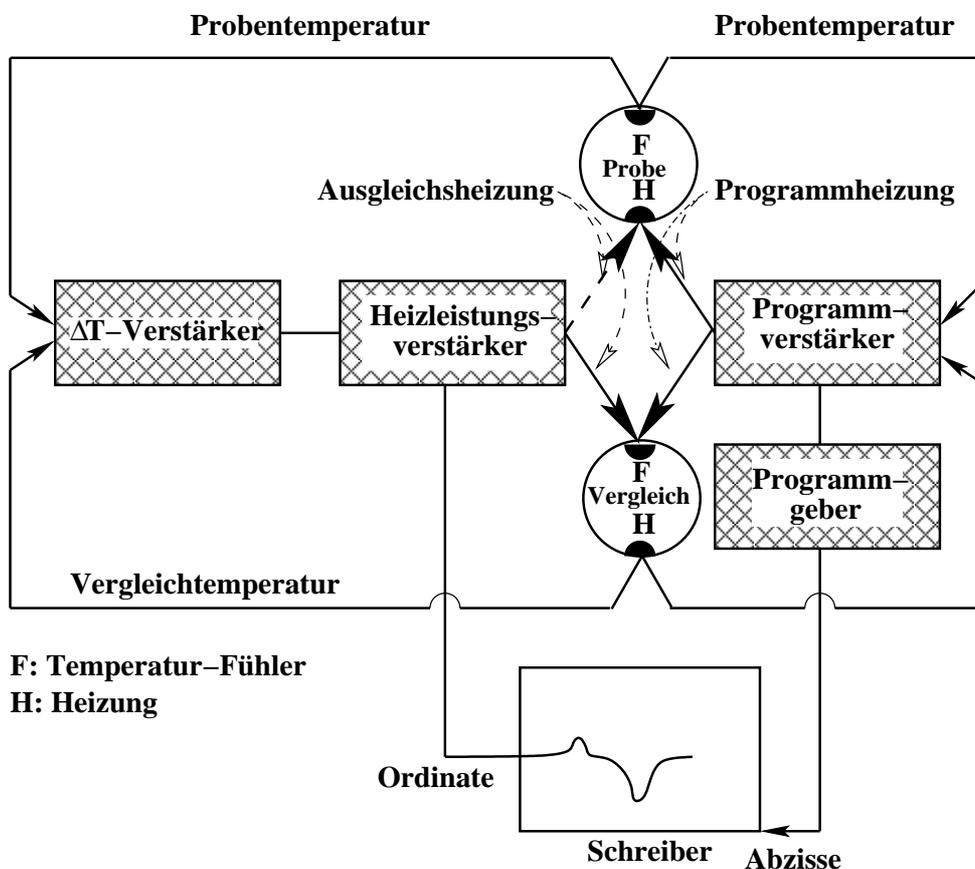


Abbildung 4.1. Skizze der prinzipiellen Teile eines Abtastkalorimeters (DSC) [103]. (Kämpf, 1986).

Pixels wurden eingesetzt. Die Belichtungszeit betrug 117s, die Speicherzeit pro Bild 3 s, also insgesamt zwei Minuten für jedes Streubild.

An der Beamline ID02 (Grenoble, Frankreich) wurden die Untersuchungen mit einer Wellenlänge von 0.1 nm durchgeführt und der Abstand zwischen Probe and Detektor betrug 10000 mm. Ein Detektor XRII-FReLoN ("X-Ray Image Intensifier, Fast Readout, Low Noise") CCD wurde mit einer Auflösung von 1024 X 1024 betrieben, wobei die Größe jedes Pixels 0.164 X 0.164 mm² war. Die Belichtungszeit wurde zwischen 0.1 and 3 s eingestellt. Gleichzeitige Messungen von RWWS wurden mit einem MCP-Sensicam CCD Detektor durchgeführt, welcher sich in kurzer Entfernung von der Probe befand. Der Aufbau dieses Experiments ist in Abb. 4.3 zu sehen.

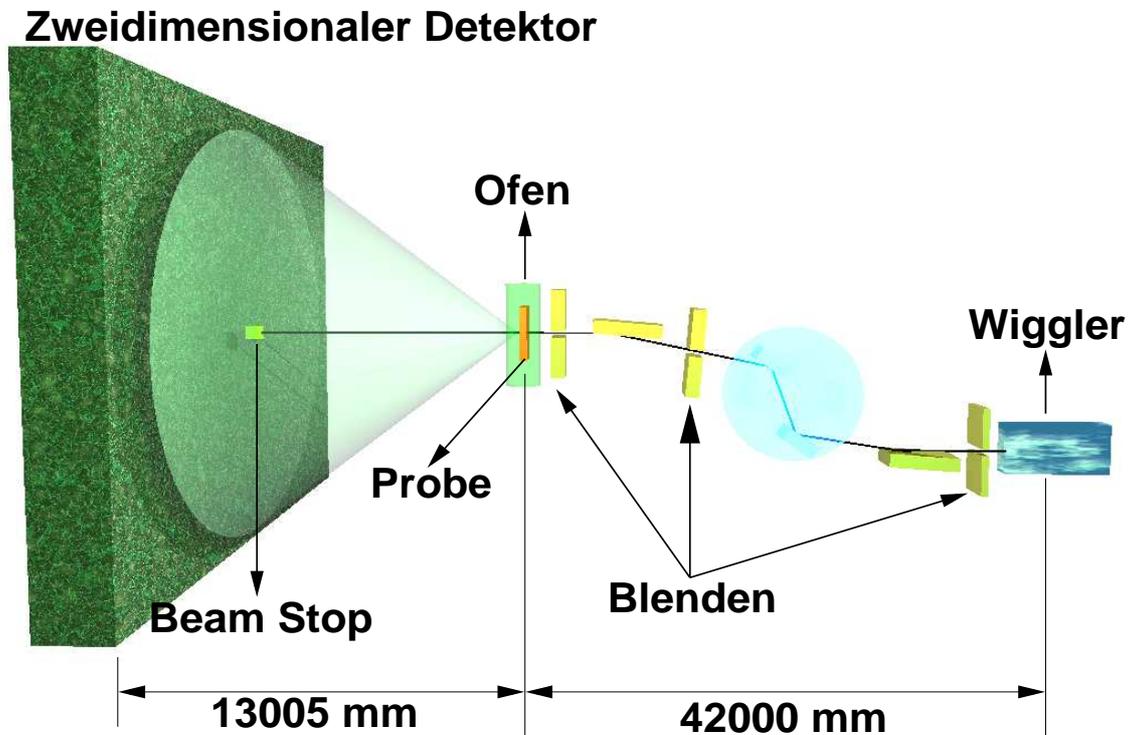


Abbildung 4.2. Skizze des Aufbaus der Beamline BW4 (HASYLAB, Hamburg) für den URKWS-setup.

Mit den ersten Experimenten an der Beamline ID02 konnten wir nicht die frühe Kristallisation verfolgen, weil die Zykluszeit zwischen zwei Bildern ziemlich lang war. Also haben wir am Anfang der Kristallisation zusätzliche Untersuchungen mit kürzerer Belichtungs- und Zykluszeit durchgeführt (0.1 s).

4.3 Experimente mit Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS).

Trifft Röntgenstrahlung auf einen Kristall, so wird dieser von einem Großteil der Strahlung ungehindert durchdrungen. Allerdings wird auch beobachtet, dass Strahlungsanteile durch den Kristall zum Teil erheblich abgelenkt werden, ein Phänomen, das man als

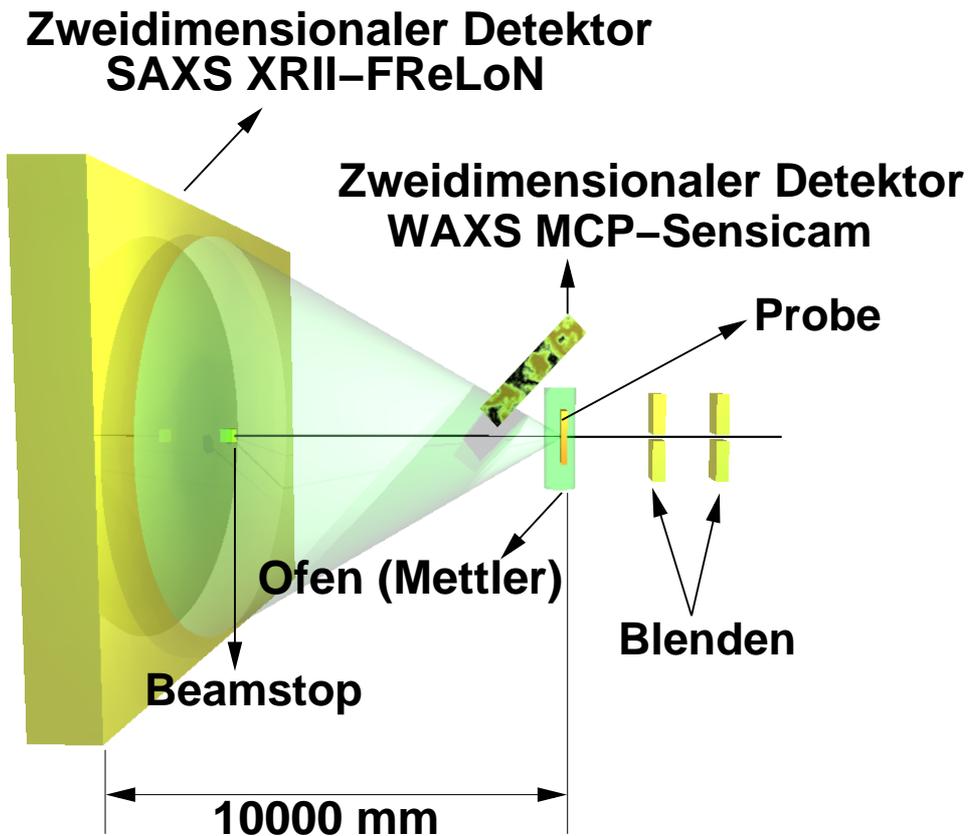


Abbildung 4.3. Skizze des Aufbaues an der Beamline ID02 (Grenoble, Frankreich für die in-situ URKWS und RWWS durchgeführte Untersuchungen [104].

Röntgenbeugung bezeichnet. Montiert man hinter dem untersuchende Probe eine Fotoplatte, um die abgelenkten Strahlungsanteile sichtbar zu machen, erhält man darauf charakteristische Muster. Ursache hierfür ist nach einer klassischen Vorstellung die Reflexion von Röntgenstrahlung an Schichten innerhalb des Kristalls, die sich wie halbdurchlässige Spiegel verhalten, sogenannten Netz- oder Gitterebenen. Eine Reflexion kann nur dann beobachtet werden, wenn die **Bragg-Gleichung** erfüllt ist (siehe Abb. 4.4):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

Wobei:

- d der Abstand zwischen parallelen Gitterebenen ist,
- λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist,

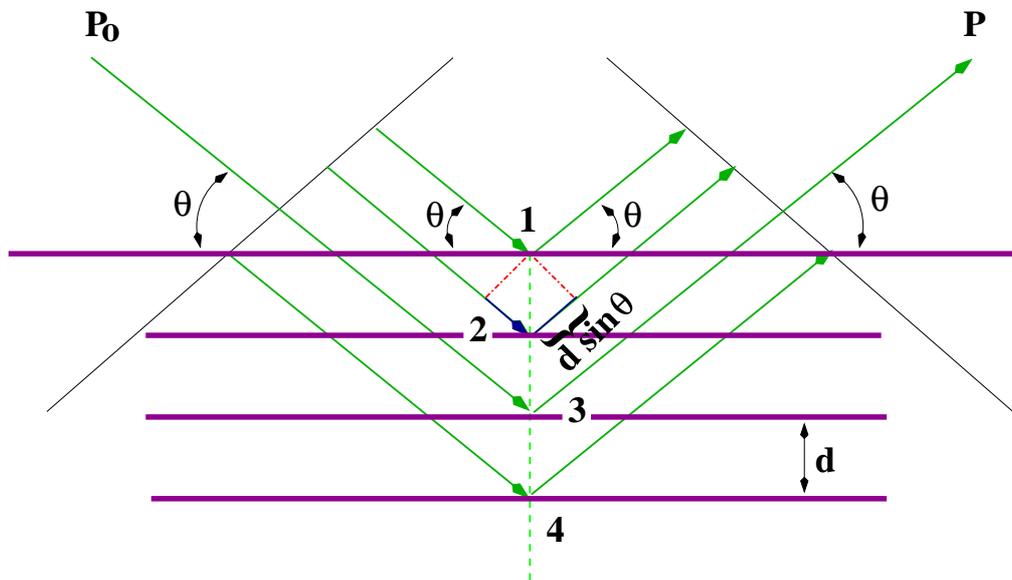


Abbildung 4.4. Die Konstruktion der Beugung einer Röntgenstrahlung, wenn sie auf einen Kristall eintrifft.

- θ der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene, sogenannter Glanz- oder Braggwinkel ist,
- n eine ganze Zahl ist

In der Skizze ist P_0 der einfallende Röntgenstrahl, P ist der abgelenkte Röntgenstrahl, die fetten Linien entsprechen der verschiedenen Gitterebene des Kristalls, θ ist der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene. Der untere Wellenzug legt offensichtlich einen längeren Weg zurück als der obere Wellenzug. Den Weglängenunterschied zwischen die Wellenzüge berechnet man leicht im rechtwinkligen Dreieck und er lautet die Gl. 4.1. Wenn man berücksichtigt das konstruktive Interferenz zwischen die Wellenzüge, dann auftritt, wenn der Weglängenunterschied ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

Die Röntgenweitwinkelstreuung von teilkristalline Polymeren setzt sich additiv aus der Streuung der amorphen Bereiche, die einen amorphen Halo erzeugen, und aus der Streuung der kristallinen Bereiche zusammen, die zu charakteristischen Reflexen der Elementarzelle führen. Die integralen Intensitäten der beiden Teilkurven entsprechen in erster Näherung den Massenanteilen der jeweiligen Phase im ausgeleuteten Streuvolumen.

4.3 Experimente mit Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS).

In dieser Arbeit wird keine vollständige Analyse der RWWS durchgeführt. Lediglich das Erscheinen und Verschwinden von Reflexe wird dokumentiert, da es die Bildung bzw. das Schmelze von Kristallite anzeigt.

Millersche Indizes. Wenn man von Gitter in zwei Dimensionen auf drei Dimensionen erweitert, werden Netzebenen zu Netzebenen. Man kann sich vorstellen, dass die Elektronen auf solchen Netzebenen gehäuft auftreten und findet diese Netzebene, wenn man sich die Atome einer Gitterzelle in einem Eckpunkt vereinigt denkt. Jeder Netzebenenchar (hkl) kann man eindeutig einen Reflex des Röntgenspektrums zuordnen, wobei die Indizes hkl drei ganze Zahlen sind. Diese drei Indizes tragen den Namen "Millersche Indizes".

Millersche Indizes dienen der eindeutigen Bezeichnung von Richtungen und Ebenen in Gitterstrukturen. Sie werden vor allem in der Kristallographie verwendet, um die Kristallflächen eindeutig zu beschreiben. Abhängig von seinem Kristallsystem besitzt jeder Kristall ein Koordinatensystem (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}). Der Ursprung des Koordinatensystems liegt innerhalb des Kristalls. Die Kristallflächen schneiden die Koordinatenachsen an bestimmten Punkten (Achsenabschnitte). Die Millerschen Indizes sind das Verhältnis der reziproken Achsenabschnitte. Man erhält sie durch Multiplikation der reziproken Achsenabschnitte mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Nenner. Wenn ein Miller-Index 0 ist, bedeutet das, dass die Fläche parallel zur entsprechenden Achse ist und somit keinen Schnittpunkt mit der Achse hat.

Millersche Indizes werden als Zahlentriplett (hkl) geschrieben. Mathematisch gesehen sind die Millerschen Indizes Vielfache der Kanten-Einheitsvektoren im reziprotem Gitter. Wenn Polymere kristallisieren können, dann legt man die \mathbf{c} – Richtung der Einheitszelle in die Richtung, in der die Kette verläuft.

Orientierung. Wenn die Kristalle orientiert sind, dann liegen die Netzebenen der $00l$ –Reflexe per Definition gerade so, dass die Abstände d_{00l} zwischen ihnen in die Kettenrichtung zeigen. Der einfachste Klasse von Orientierung in Polymeren ist die Fasersymmetrie. Die Faserachse ist auch im Streubild die Symmetrieachse. Man bezeichnet sie als Meridian und legt diesen üblicherweise in die senkrechte Richtung. Der Äquator zieht sich waagrecht durch das Zentrum des Streubildes. Am Äquator liegen die stärksten Reflexe der Weitwinkelstreuung, denn der Kontrast zwischen den Elektronen auf der "Kette an sich" und dem leeren Raum dazwischen ist am größten. Der Kettenkonvention zufolge lie-

gen am Äquator die $hk0$ – *Reflexe* und am Meridian die $00l$ – *Reflexe*. Alle Reflexe auf der ersten Schichtlinie tragen den Millerschen Index $l = 1$; dort liegen also hkl – *Reflexe*.

Bei einem isotropen kristallinen Material (keine Vorzugbildung der Kristalle vorhanden) erhält man die sog. Debye-Ringe, während die Streubilder von nicht hochorientierten kristallinen Systemen Sicheln zeigen [105]. Wenn man ein orientiertes Material mit RWWS detailliert untersuchen möchte, sollte man ein Texturgoniometer verwenden, um die notwendige Information für eine quantitative Analyse zu erhalten. Im Texturgoniometer wird die Probe gekippt und rotiert [106].

4.4 Datenverarbeitung der Streubilder.

4.4.1 Das Lesen der Originalformate.

Abhängig von dem Detektor werden die Streubilder in verschiedenen Formaten abgespeichert. Daher sind Programmierkenntnisse für die weitere Verarbeitung unentbehrlich. In der Regel bestehen solche Dateiformate aus einem ASCII Teil und binären Teil. Der erste Teil enthält die Umgebungsparameter der Messungen (gemessene Intensitäten mit den Ionisationkammern, Belichtungszeit, Temperaturen, Kraft und Weg während der Verstreckung, Pixelgröße, etc). Der binäre Teil enthält das vom Detektor gemessene Streubild.

Die in dieser Arbeit gemessenen Streubilder wurden an der BW4 (HASYLAB, DESY, Hamburg) und ID02 (Grenoble, Frankreich) aufgenommen. So wurde mit zwei verschiedenen Dateiformaten **BW4-Format** [107] und **ESRF-Format** [108] gearbeitet. Das erste liefert zwei getrennte Dateien, eine ASCII-Datei (Umgebungsvariablen) und eine TIFF-Datei (gemessenes Streubild). Im Dateiformat der ID02 erhält man eine einzige Datei, die beide Teile beinhaltet.

4.4.1.1 Das Speichern jedes Streubildes in einer Struktur.

Wie schon erwähnt wurde, bestehen die Rohdaten aus Streubild und dessen Umgebungsparametern. Daher muss man Programme schreiben, die beide Teile zusammenhalten. Hier spielen die sog. Strukturen von PV-WAVE [109] eine wichtige Rolle, in denen verschiedeneartige Daten unter einem Name abgespeichert werden können. Die von uns definierte Grundstruktur sieht folgendemmaßen aus:

```
FUNCTION sfastructure, name, filenamebody, x, y
RETURN, {, Width : x, Height : y, map : FLTARR(x,y), $
BoxLen : FLTARR(2), Center : INTARR(2), ExpPar : 0.0, $
ExpPar2 : 0.0, ExpPar3 : 0.0, DTRec : {!DT}, Title : name, $
FN : filenamebody }
END
```

So wird die Größe des Streubildes in den Variablen *Width* und *Height* abgespeichert. Die Variable *map* enthält die Werte von der Intensität des Streubildes, bei *Boxlen* handelt sich um die Größe von den Pixeln, *Center* gibt uns das Zentrum des Streubildes. Die Variablen *Title* und *Date* enthalten den Namen der Serie und das Datum, an dem das Experiment durchgeführt wurde. Die Variablen *ExpPar* speichern die Bedingungen, unter denen die Proben sich befanden, in unserem Fall die Temperatur. Bei Leerstreubildern wird hier auch den Absorptionsfaktor (siehe Abschnitt 4.4.5) gespeichert.

4.4.2 Normalisierung.

Um eine vernünftige weitere Verarbeitung jedes Streubildes durchzuführen, muss jedes Streudiagramm auf die einfallende Intensität und Belichtungszeit normalisiert werden. Wenn man davon ausgeht, dass in der Variable *img* das Streubild abgespeichert ist, ist die Korrektur von der einfallenden Intensität und Belichtungszeit wie folgend:

$$N = 1.0E6 / (inrad * env.exposed)$$
$$img.map = img.map * N$$

Wobei *inrad* die mit einer Ionisationkammer vor der Probe gemessene einfallende Intensität ist. Die Variable *env.exposed* ist die entsprechende Belichtungszeit, aus den Umgebungsdaten des Detektors.

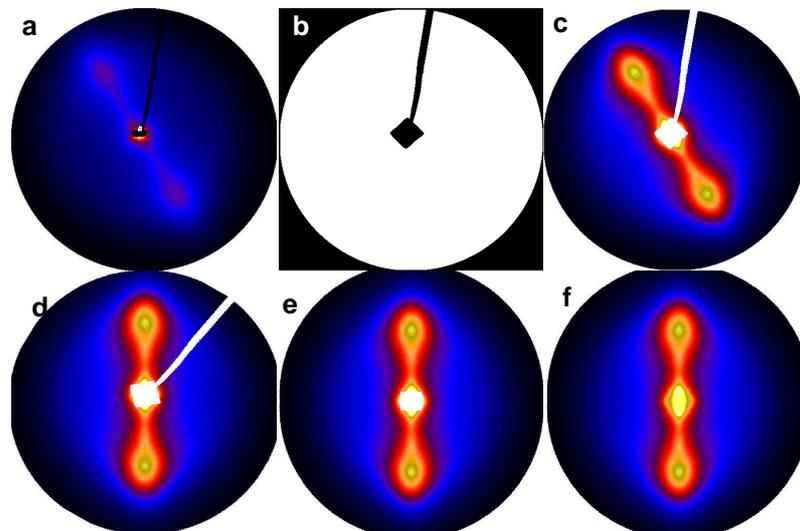


Abbildung 4.5. Darstellung der Anwendung einer Maske in einem Streubild von einem mit einer Heizpresse hochorientierten Polyethylens bei einer Temperatur von $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. *a)* Die korrigierten Daten, die der Detektor abliefern, in logarithmischer Darstellung, *b)* Die Maske der passenden Leerstreuung, mit der man die gültige Fläche des Detektors bestimmen kann und *c)* Das Streubild nach der Anwendung der Detektormaske. *d)* Das zentrierte Streubild. *e)* Das harmonisierte Streubild und *f)* Die Extrapolation des Stralfängers. Jedes Streubild zeigt das Bereich von $-.088\text{ nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq .088\text{ nm}^{-1}$.

4.4.3 Maskierung der gültigen Fläche.

Betrachtet man das eingeleseene Streubild, dann sieht man, dass nur ein Teil der Pixel gültige Daten enthalten. Außerhalb eines Kreises, der durch den Durchmesser des Vakuumrohrs begrenzt wird, fällt nur Hintergrundstrahlung auf der Detektor. Ähnlich ist es hinter dem Primärstrahlfänger. Wenn wir wissen, dass dort die Intensität immer geringer als z.B. 50 Pulse ist, können wir die gültige Fläche im Streubild mit Anwendung einer RIO Maske (z.B. eine Gestaltfunktion) diskriminieren. In PV-WAVE sieht diese Verarbeitung so aus:

$$m = d \text{gt } 50 \quad (4.2)$$

So wird in m eine Matrix generiert, die die selbe Größe von d besitzt. Wenn die Intensität des Pixels in m größer als 50 ist, dann wird die entsprechende Intensität in m auf 1 gesetzt (also als gültige Pixel). In dem anderen Fall wird auf 0 gesetzt (also ungültige Pixel). Das Resultat ist eine sog. Maske, die eine Matrix aus Einsen und Nullen besteht

(siehe Abb. 4.5 b)). Die entstandene Maske multipliziert man mit dem Streubild (siehe Abb. 4.5 c)).

4.4.4 Leerstreuungskorrekturen.

Wegen des Aufbaues unserer Experimente erhielten wir nicht nur die gestreute Intensität der gemessenen Probe sondern auch die Streuung der Luft. Außerdem wurden die Proben in Alufolie eingewickelt, um den Kontakt zwischen dem Ofen und der Probe zu verbessern, sodass die Alufolie auch eine Streuung beitrug. Um diese Effekte zu korrigieren, wurde ein Streubild des Halters mit der Alufolie gemessen und später für jedes Streubild abgezogen.

4.4.5 Absorptionsfaktor.

In Materie wird Röntgenstrahlung durch verschiedene Prozesse absorbiert. Nur ein bestimmter Teil I/I_0 der einfallenden Intensität hinter dem Absorber wird gemessen, weil der wesentliche Absorber beim Streuexperiment selbst die zu untersuchende Probe ist. Aus der für amorphe bzw. polykristalline Stoffe logischen Annahme, dass die inkrementelle Absorption in einer infinitesimal dünnen Schicht dx des Absorbers konstant über die gesamte Dicke des Absorbers ist folgt zwanglos durch Integration das Absorptionsgesetz:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x) \quad (4.3)$$

Wobei μ **der lineare Absorptionskoeffizient** ist und von der verwendeten Wellenlänge, dem Material und der Dichte des Absorbers (untersuchende Probe) abhängt. Der physikalische Zustand spielt auch eine wichtige Rolle für den linearen Absorptionkoeffizient, so hat ein Material in gasförmigen Zustand einen kleineren Absorptionskoeffizient als in festem Zustand [110]. In der Gleichung ist x der Weg, den des Primärstrahl im Absorber zurückgelegt hat. Die Bestimmung der Absorptionsfaktors (oder linearer Absorptionsfaktor) ist sehr wichtig für die Untergrundkorrektur der Rohdaten. Für die Analyse von Serien empfiehlt es sich allerdings, alle Streubilder durch ihren Absorptionsfaktor zu dividieren, dann die Leerstreuung abzuziehen, und schließlich jedes Streubild durch die zugehörige Probendicke zu dividieren. Dann sind die Bilder einer Serie relativ zueinander vergleichbar.

Die Bestimmung des Absorptionsfaktors muss also bei jedem Streuexperiment mit Hilfe von zwei Ionisationkammern, welche vor und hinter der Probe positioniert sind, durchgeführt werden, wenn man die Röntgenstreuung zur Aufklärung von Strukturänderungen bei der Verarbeitung eines Materials einsetzt.

4.4.6 Zentrierung und Einrichtung der Streubilder.

Nach diesen Korrekturen werden die Bilder zentriert und in Faserrichtung ausgerichtet (siehe Abb. 4.5 *d*)). Weil wir ganze Serien von Daten auswerten, wird ein Programm verwendet, das sowohl die Koordinaten des vorher zentrierten Streubildes als auch den Drehwinkel abspeichert. Die Entwicklung des Programmes spielt eine wichtige Rolle, weil so meistens ein bestätigender Klick reicht, um das Streubild korrekt zu zentrieren und zu drehen. Nur wenn sich die Orientierung der Probe oder das Zentrum des Streubildes innerhalb der Serie ändert, müssen gelegentlich Korrekturen gemacht werden.

4.4.7 Harmonisierung der Streubilder.

Wenn ein uniaxialorientiertes Material mit der RKWS untersucht wird und die Faserachse auf der Ebene des Detektors liegt, dann kann das Streubild nach der Zentrierung und Einrichtung in vier Quadranten aufgeteilt werden, diese Quadranten sollten die selbe Information enthalten, was bedeutet, dass es eine Harmonie vorhanden ist, aus welcher man fehlende Information (Streuintensitäten) zurückgewinnen kann [111].

Im Prinzip ist die Harmonisation eine 4-Quadranten-Mittelung. Diese Prozedur verbessert das Signal-Rauschen-Verhältnis im Bild. Das Resultat dieses Verfahrens kann man in der Abb. 4.5 *e*) beobachten.

4.4.8 Füllen blinder Flächen.

Blinde Flächen bleiben nach der Vorverarbeitung immer zurück (hauptsächlich in der Nähe des Strahlfängers). Sie können durch Extrapolation gefüllt werden. Zu diesem Zweck sind multidimensionale nichtlineare Extrapolationsverfahren geeignet. PV-WAVE stellt ein solches Verfahren zur Verfügung, das auf radialen Basisfunktionen [112] aufbaut (siehe Abb.4.5 *f*)).

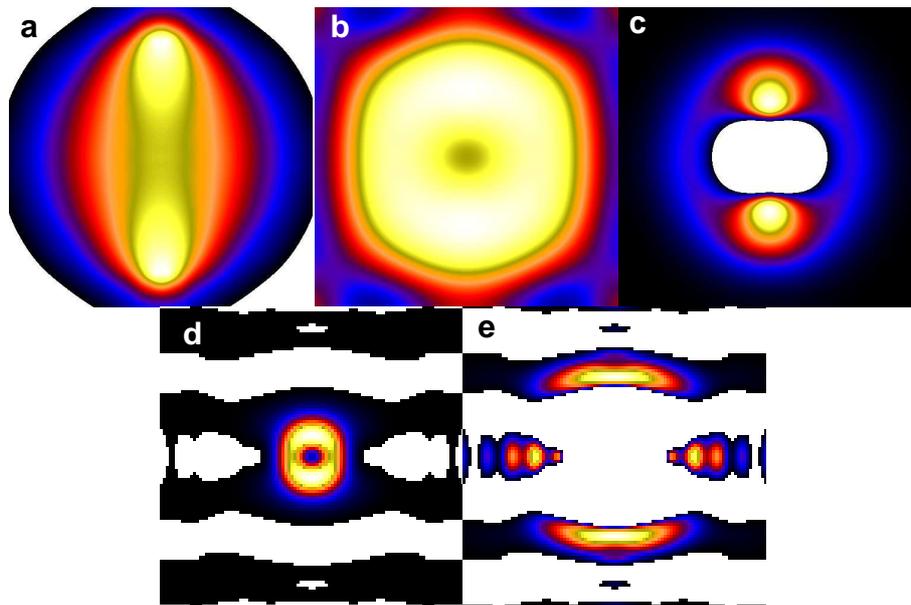


Abbildung 4.6. Der Weg zur Segmentverteilungsfunktion (Chord Distribution Function, CDF) von einem hochorientierten Polyethylen bei einer Temperatur von 130 °C. *a)* Das projizierte Streubild. *b)* Der durch einen Tiefpassfilter bestimmte Untergrund von dem Streudiagramm. *c)* Die Interferenzfunktion. *d)* Die positive Seite der CDF, die die Domäne zeigt. *e)* Die entsprechende negative Seite der CDF, wo die Langperioden zu finden sind. Die drei Streubilder zeigen den Bereich von $-.088\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq .088\text{nm}^{-1}$. Die CDF in *d)* und *e)* zeigt den Bereich $-141.6\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 141.6\text{nm}$

4.5 Der Weg zur Segmentverteilungsfunktion (CDF).

Matematisch ist das nun vorliegende Streubild ein Schnitt:

$$\{I(\mathbf{s})\}_2(s_1, s_3) = I(s_{12}, s_3) \quad (4.4)$$

Es ist vollständig, weil die Proben Fasersymmetrisch sind. Die direkte Fourier-Transformation dieses Bildes liefert nicht den gesuchten Schnitt im realen Raum, sondern eine Projektion der Korrelationsfunktion [34, 113]. Weil aber das Streubild vollständig ist, können wir die Projektion berechnen:

$$\{I(\mathbf{s})\}_2(s_1, s_3) = \int I(\sqrt{s_1^2 + s_2^2}, s_3) ds_2 \quad (4.5)$$

deren Fourier–Transformation den gesuchten Schnitt im realen Raum liefert. Durch die Berechnung reduziert sich das Rauschen im Streubild und die Übergänge zwischen gemessenen und extrapolierten Flächen werden glatter. Nach der Projektion wird eine Kantenverstärkung in der angenommenen mehrphasigen Struktur durch Anwendung des Laplace–Operators durchgeführt [34]. Danach wird der durch Fluktuationen der Elektronendichte in den Streudaten noch vorhandene Untergrund durch ein Tiefpassfilter [34] bestimmt und abgezogen. So erhält man die Interferenzfunktion $G(s_{12}, s_3)$ (siehe Abb. 4.6 *c*). Schließlich wird aus $G(s_{12}, s_3)$ mit einer zweidimensionalen Fourier–Transformation die sogenannte CDF berechnet:

$$z(r_{12}, r_3) = \mathcal{F}^2(-G(s_{12}, s_3)) \quad (4.6)$$

Die CDF ist in realen Raum definiert und beschreibt die Korrelationen der Domänenoberfläche miteinander. Sie hat positive Werte (Domänenpeaks) und negative Werte (Langperiodepeaks) [34] (siehe Abb. 4.6 *d* und *e*).

5 Ergebnisse und Diskussion.

5.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials mit DSC.

Zur Charakterisierung werden die hergestellten hochorientierten Proben in der DSC geschmolzen. Die erzeugte hochorientierten Proben (mit Spritzguß- und Kanalpresseverfahren) wurden mit einer DSC geschmolzen, um den wahren Schmelzbereich zu bestimmen. Somit konnte man sich für das Aufschmelzen an den Beamlines an diesem Bereich orientieren. Die DSC wurde mit Indium und Blei kalibriert. Die Proben wurden in Aluminiumpfännchen verkapselt und unter Stickstoffatmosphäre gebracht. Das Gerät wurde bei einer Temperatur von 30°C equilibriert und dann bis 200°C gefahren, mit einer Heizrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Spritzgegossene Proben Die DSC-Kurve der Spritzgussprobe unterschied sich deutlich von der, die wir mit den normalen Pellets erzeugten (siehe Abb. 5.1 *a*). Es traten nämlich 2 Schmelzpeaks auf, die nicht ganz getrennt aber immer noch differenzierbar sind. Die Kristallisation aus einer kalten Schmelze unter hohem Druck brachte andere Morphologien hervor. Besonderes fällt auf, dass der Peak schmaler und zu niedrigeren Temperaturen geschoben wurde (siehe Abb. 5.1).

Wenn eine strömungsinduzierte Kristallisation vorliegt, wird der bei höheren Temperatur liegende Peak in der Literatur üblicherweise mit dem Shish in Verbindung gebracht [114–117]. Wir erklären diesen Peak als die Schmelze eines Anteils von dicken Kristallen, der mit ausgestreckten Ketten (Shish) nichts zu tun hat. Der Grund dafür ist, dass unser Peak bei niedrigerer Temperatur auftritt als der ursprüngliche Schmelzpeak. Eine Interpretation als Shish würde den allgemeinen Vorstellungen widersprechen [53]. Später wird gezeigt, dass in unserem System keinen Shish mit der Röntgenmethode gefunden werden kann (siehe Abschnitt 5.3.2).

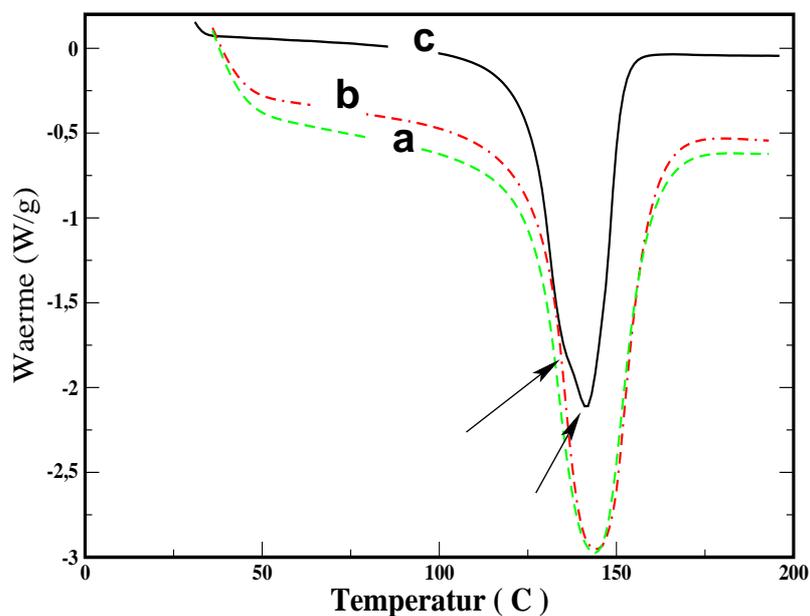


Abbildung 5.1. *a)* DSC–Kurve des ursprünglichen Materials. *b)* DSC–Kurve des gepressten Polyethylens. *c)* DSC–Kurve des Mantels des spritzgegossenen Polyethylens. Die Pfeile zeigen die gefundenen Schmelzpeaks.

Gepresste Proben Die DSC–Kurve der gepressten Proben sind in Abb. 5.1 *b)* gezeigt. Im Gegensatz zur anderen Proben konnte keine Änderung in der DSC–Kurven gesehen werden. Hier wird kein zweiter Schmelzpeak gesehen, auch wenn hier ebenfalls eine strömungsinduzierte Kristallisation durchgeführt wurde.

5.2 Der Übergang von orientierter zu isotroper Rekrystallisation als Funktion der Schmelztemperatur.

Übersicht. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse sind bereits veröffentlicht worden [41, 42]. Wenn wir die orientierte Rekrystallisation aus der Schmelze studieren wollen, müssen grundsätzlich Bedingungen gefunden werden unter denen das jeweilige Material orientiert kristallisiert. Da eine solche Untersuchung keine hohe Zeitauflösung erfordert, kann sie in der weniger kostbaren Meßzeit am HASYLAB durchgeführt werden. Das Material wird auf unterschiedliche Weise aufgeschmolzen und auf eine relativ

5.2 Der Übergang von orientierter zu isotroper Rekristallisation als Funktion der Schmelzentemperatur.

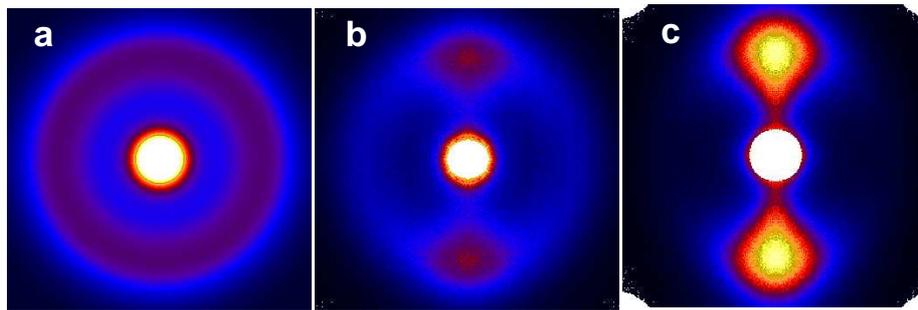


Abbildung 5.2. Die letzten Streubilder der bei verschiedenen Schmelzentemperaturen geschmolzenen Proben bei Raumtemperatur. *a)* Schmelzentemperatur von 150°C , Raumtemperatur 32°C . *b)* Schmelzentemperatur von 142.5°C , Raumtemperatur von 35°C und schließlich *c)* Schmelzentemperatur von 140°C , Raumtemperatur von 33°C . Die Skizze zeigt einen Bereich von $-0.078\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.078\text{nm}^{-1}$.

hohe Kristallisationstemperatur abgeschreckt. Dann wird beobachtet, ob sich anisotrope oder isotrope RKWS-Bilder entwickeln. Beim Polyethylen finden wir für die Schmelze ein enges Temperaturintervall von nur 3°C , in dem orientierte Kristallisation beobachtet wird. Bei anderen Polymeren (z.B. Polypropylen) ist das Intervall wesentlich breiter [45]. Im Übergangsbereich zwischen orientierter und isotroper Kristallisation beobachten wir keine allmähliche Verbreiterung der Orientierungsfunktion, sondern eine Superposition von isotroper und hochorientierter Struktur. Weil dann die orientierten Reflexe immer genau auf den isotropen Ringen liegen, erscheinen uns die Mechanismen der hochorientierten Kristallisation auch als repräsentativ für die isotrope Kristallisation. Generell finden wir, dass hochorientierte RKWS-Streubilder nicht unbedingt mit hochorientierten RWWS-Streubildern korrespondieren (siehe dazu Abschnitt 5.5.2).

Parameter und Versuchsdurchführung. Die Parameter dieses Versuchs sind die höchste Temperatur, die die Schmelze erreicht (Schmelzentemperatur) sowie die Zeit, über die die Schmelze bei der Schmelzentemperatur gehalten wird (Temperaturhaltezeit). Unsere Ergebnisse zeigen, dass der Einfluß der Temperaturhaltezeit auf die Orientierung der rekristallisierenden Domänen relativ gering ist. In der Regel führt eine Variation der Temperaturhaltezeit im Bereich zwischen 2min und 10min zu keiner wesentlichen Veränderung. Dagegen ist der Einfluß der Schmelzentemperatur sehr stark. Deshalb muß bei allen Versuchen darauf geachtet werden, dass die Schmelze bei der Annäherung an die Schmelzentemperatur keinen Regelschwingungen des Ofens ausgesetzt wird. Die letzten

20°C vor der programmierten Schmelztemperatur werden daher immer mit einer sehr langsamen Heizrate (2°C/min) angefahren. Dann wird die Schmelze in der Regel für 2 bis 4 min bei der Schmelztemperatur gehalten, bevor so schnell wie möglich auf die Kristallisationstemperatur abgekühlt wird. Die maximal erreichbare Kühlrate beträgt an beiden verwendeten Meßstrecken 20°C/min.

Die Angabe der wahren Proben­temperatur ist praktisch unmöglich, da sich von Meßzeit zu Meßzeit systematische Verschiebungen durch Änderungen im Aufbau der Apparatur ergeben (Wechsel des Ofens, der Heizpatronen, des Rezipienten, der Steuerelektronik). Eine Kalibrierung der Temperaturanzeige ist bisher nicht möglich. Das Intervall der einzustellenden Temperatur muss daher bei jeder Meßzeit neu bestimmt werden.

Demonstration der verschiedenen RKWS–Orientierungen, die sich durch Variation der Schmelztemperatur erhalten lassen. In der Abb. 5.2 sind Streubilder gezeigt, die nach der Rekristallisation aus der Schmelze mit verschiedenen Schmelztemperatur beobachtet werden. Die Schmelzhaltezeit war 2 min. Aus der Abb. 5.2 kann man erkennen, wie die Orientierung eine Funktion der Schmelztemperatur ist. Die niedrigste gezeigte Schmelztemperatur (140°C) scheint die optimale zu sein, um eine hochorientierte Rekristallisation zu erzeugen (siehe Abb. 5.2 c)). Die Orientierung wird bei höherer Schmelztemperatur (150°C) schlechter (bis zur kompletten Isotropie).

Hyphothese. In der Schmelze sind die Ketten eines Polymeres unangeordnet und es gibt Verschlaufungen. Diese Verschlaufungen sind eine Funktion des Molekulargewichtes und der Zusammensetzung. Ab einem bestimmten Molekulargewicht, werden diese Verschlaufungen wahrscheinlicher und stärker (Dieses Molekulargewicht bezeichnet man als kritisches Molekulargewicht M_c) [66]. Weil unser Material ein hohes Molekulargewicht hat, können wir davon ausgehen, dass die Schmelze ziemlich stark verschlauft ist. Diese Schlaufen wirken wie Knoten [54, 66, 67]. Diese Strukturen bleiben nach Abkühlung des Materials (Kristallisation) erhalten und sind aufgrund des Verfahrens orientiert. Wenn man das Material bei einer niedrigen Schmelztemperatur wieder schmilzt, bekommen die Molekülketten nicht genügend Energie für die Reptation, so dass sich die Knoten lösen können. Wird eine Kristallisation aus dieser Schmelze durchgeführt, dann können diese Strukturen für die Wiederherstellung der Orientierung fungieren. Andererseits wenn die

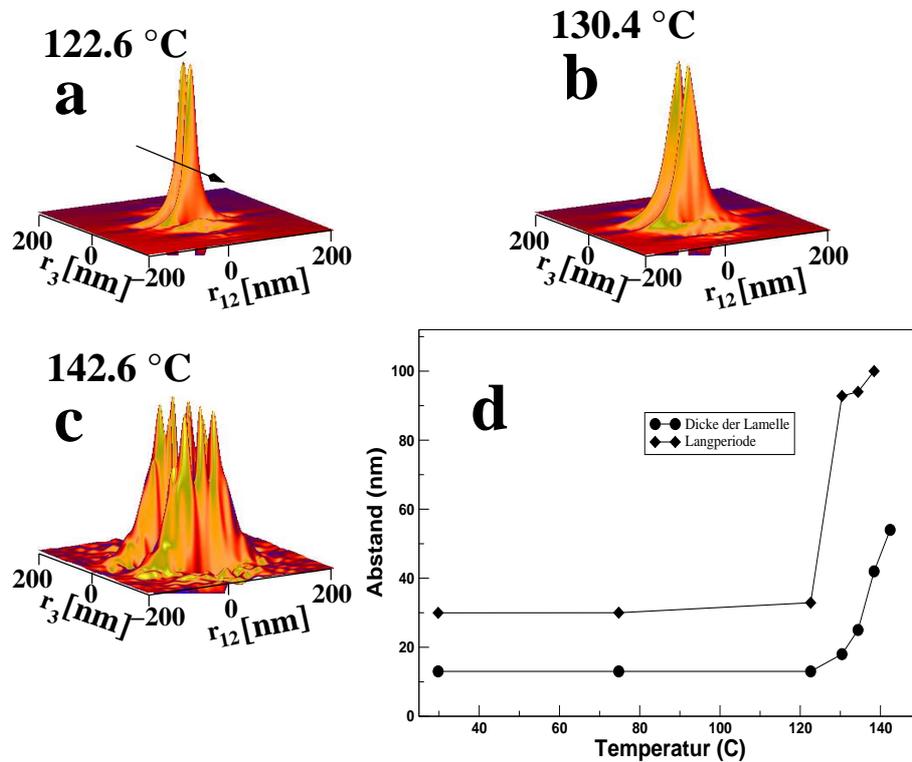


Abbildung 5.3. *a), b) und c)* Die dreidimensionale Darstellung der Nanostruktur beim Schmelzen des hochorientierten Polyethylenes. Experimente wurde an HASYLAB durchgeführt. Der Pfeil zeigt die Faserrichtung. *d)* Das Diagramm zeigt die CDF–Analyse gefundenen Parameter als Funktion der Schmelzentemperatur.

Temperatur hoch genug ist (die Viskosität ist geringer), erhalten die Molekülketten genügend Energie, um die Knoten zu lösen. Das Resultat ist ein vollkommener Verlust der Orientierung (siehe Abb. 5.2 *a)*), oder sogar die Entstehung einer Mischung von Anisotropie und Isotropie (siehe Abb. 5.2 *b)*).

5.3 Schmelze der spritzgegossenen Proben.

Übersicht. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der CDF–Analyse der spritzgegossenen schmelzenden Proben diskutiert sowie die Struktur der Schmelze. Die Experimente wurden mit zwei unterschiedlichen Zeitauflösungen (120s an HASYLAB [118] und 7s an ID02 [46]) durchgeführt. Mit der niedrigen Zeitauflösung wird manchmal in

einzelnen Bildern kurz vor der Schmelze der letzten Lamellen eine Blöckchen–Struktur beobachtet, was eine Andeutung ist, dass die Lamellen aus verschmolzenen Blöckchen bestehen, wie Strobl vorgeschlagen hat [11–13]. Um diese Strukturevolution in der Nähe der Schmelzentemperatur detailliert analysieren zu können, sind die besseren Bedingungen an der ID02 (eine höhere Zeitauflösung und besseres Signal/Rausch Verhältnis) notwendig. Diese Messungen zeigen bei der Annäherung an die Schmelze zunächst eine Überlagerung der Streuung von einzelnen perfekten Lamellen und von einer Blöckchenstruktur (Blöckchen, die in einer Ebene nebeneinander liegen). Diese Blöckchenstruktur entsteht durch das Zerfallen von Lamellen.

Die Beobachtung zeigt, dass es in dem spritzgegossenen Material offensichtlich “unreife” und “reife” Lamellen gibt. Die unreifen Lamellen zerfallen in Blöckchen und schmelzen früher als die reifen Lamellen. Dieses Schmelzverhalten deutet auf einen Kristallisationsmechanismus beim Spritzguss, bei dem zunächst Lamellen aus Blöckchen zusammen gesetzt werden, die erst mit der Zeit reifen und zu fehlerarmen Kristalliten werden. Weil das Material beim Spritzguss abgeschreckt wird, enthält es sowohl reife als auch unreife Lamellen. Auch die hier diskutierte Beobachtung spricht eher für einen Strukturbildungsprozess aus einer Mesophase von Strobl als für einen Keimbildungs– und Kristallwachstums–prozess.

Diese Erklärung passt auch zu den DSC–Ergebnissen (es gibt zwei Populationen von Kristallen). Man könnte den ersten beobachteten Peak der DSC (siehe Abschnitt 5.1) mit diesen unreifen Lamellen in Verbindung bringen, während der zweite mit der Schmelze von reifen Lamellen verbunden wäre. Die Ergebnisse der mit der CDF–Analyse bestimmten Kristallitgröße widersprechen auch nicht diesen Ergebnissen.

Die CDF–Analyse ergibt keinen Hinweis auf eine Struktur aus nadelförmigen Domänen (Shish). Stattdessen konnte eine vollkommen neue Struktur in der Nähe der Schmelzentemperatur beobachtet werden. Wir bezeichnen sie als *RADs* (engl: row associated domains) [44]. Sie passen zu dem Knotennetzwerk–Modell von Bayer [54, 66, 67]. An diesen Knoten findet die Entstehung der Kristalle statt (dieser Mechanismus wird in Abschnitt 5.4.2.3 diskutiert).

5.3.1 Beobachtung des Schmelzens mit niedriger Zeitauflösung.

Die Streubilder während des Schmelzens der Proben wurden mit der CDF-Analyse ausgewertet, um die Domänengröße als Funktion der Temperatur zu verfolgen. Die Daten, die in diesem Abschnitt präsentiert werden, wurden am HASYLAB gemessen [41,42]. In der Abb. 5.3 können die letzten berechneten CDFs vor der Schmelze unseres Materials verfolgt werden.

Originale Struktur. Die CDF-Analyse wird bei einer Temperatur von 122°C dargestellt (siehe Abb. 5.3 a)). Auf der positiven Seite der CDF werden zwei dreieckförmige Peaks beobachtet, die lamellare Domänen beschreiben. Betrachtet man die negative Seite der CDF, dann findet man die den langperioden zugeordneten negativen Peaks. Die Peaks befinden sich entlang des Meridians. Daher sind die Domänen in Faserrichtung angeordnet. Weil man eine CDF mit positiver und negativer Seite erhält, enthält unser System Domänen mit einer gewissen Korrelation.

Es ist bekannt, dass kristallisierbare Polymere aus Domänen bestehen, die keine gute Korrelationen miteinander zeigen (gestörte kristalline Systeme). Hier kann erkannt werden, wie schlecht die Korrelation tatsächlich ist, weil nur zwei Peaks (einen starken und einen schwachen) auf der positiven Seite der CDF gesehen werden können. Der erste Peak befindet sich bei 14nm und der zweite bei 50nm . Diese Peaks beschreiben die häufigste Dicke der Lamellen. Die Form der Peaks deutet an, dass es sich um ein lamellares System handelt, weil die Peaks, die wir auf der CDF sehen, perfekte Dreiecke sind. Die entsprechenden Langperioden (Peaks auf der negativen Seite der CDF) sitzen bei 94nm und 33nm .

Schmelzende Struktur. Die CDF der Streubilder während des Schmelzens wird berechnet und die gefundenen Domänengrößen als Funktion der Temperatur dargestellt (siehe Abb. 5.3 d)). Unter 122.6°C scheint das kristalline System stabil zu sein aber wenn diese Temperatur überschritten wird, sehen wir Änderungen der Domänengrößen. Sowohl die Langperioden als auch die häufigste Dicke der Lamelle steigen. Die Beobachtung zeigt, dass die kleinen Kristalle bei dieser Temperatur schmelzen und nur die stabileren bestehen bleiben, dieses Phänomen verursacht eine Zunahme der mittleren häufigsten Dicke der Lamelle. Weil die dünneren Lamellen schmelzen, entstehen dann größere



Abbildung 5.4. Modell für einen Kristall, der aus verschiedenen Kiesel (Blöckchen) besteht. Der Bleistift zeigt die Faserrichtung [119].

Lücken zwischen den dickeren Lamellen. Das Resultat ist eine Zunahme der Langperiode. Während die Temperatur steigt, ist auch die Zunahme der häufigsten Dicke der Lamelle sichtbar (siehe Abb. 5.3 130°C). Danach wird manchmal die Blockstruktur beobachtet (siehe Abb. 5.3 *c*). Die letzte bestimmbare Langperiode vor der Schmelze betrug 111 nm und die häufigste Dicke der Lamelle betrug 55 nm .

Die in der CDF sichtbare Aufspaltung des Dreiecks in Peaks (siehe Abb. 5.3 *c*)), zeigt den Zerfall von Lamellen in Blöckchen. Wir fanden dieses Phänomen auch in einer Studie über die Kristallisation eines Polyethylens mit hohem Molekulargewicht [119]. Eine aus Blöckchen zusammen gesetzte Lamelle ist in der Abb. 5.4 zu sehen.

Nicht-vollständige Schmelze. Auch wenn das in Experiment beobachtbare Röntgenstreubild vermuten lässt, dass das Material am Ende der Temperaturhaltezeit vollständig geschmolzen ist, zeigt die CDF manchmal, dass tatsächlich noch ungeschmolzene Lamellen vorhanden waren. In diesem Fall beobachten wir bei der nachfolgenden Kristallisation eine ganz andere Strukturevolution als in dem gewünschten Fall, bei dem wir von einer idealen Schmelze ausgehen. Lamellen und Domänen der Ursprungsstruktur werden teilweise restauriert, und die RWWS-Reflexen treten viel eher auf. Der Grund für die nicht komplette Löschung der Nanostruktur bei gleichem Temperaturprofil mag in größerer Probenmasse oder einfach schlechterem Wärmekontakt der Probe mit dem Ofen liegen. In Abb. 5.5 zeigt sich eine typische CDF beim Aufschmelzen der Proben. In der Nähe der Schmelzentemperatur kann ein Lamellensystem beobachtet werden, bei dem

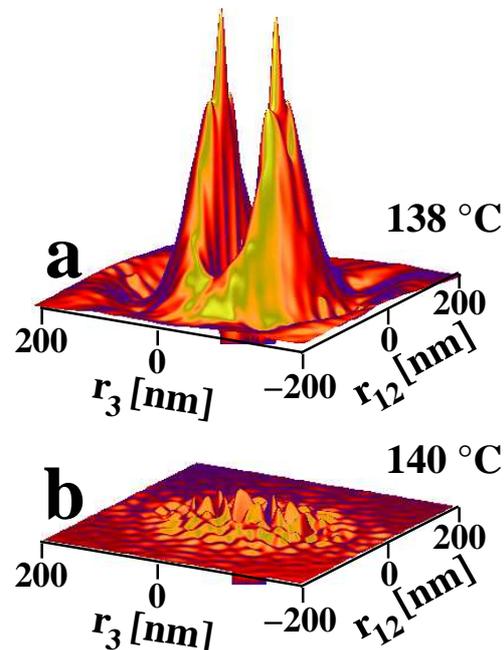


Abbildung 5.5. Darstellung der CDFs beim Aufschmelzen des Schalenmaterials. Bei 138°C kann man noch einzelne Lamellen beobachten. Bei der ausgewählten Schmelzentemperatur (140°C) sind die meisten Lamellen geschmolzen [41].

sich amorphe und kristalline Schichten unterscheiden lassen im Gegensatz zu niedrigeren Temperaturen, wo nur der kristalline Peak zu sehen ist. In Abb. 5.5 a) oben erkennen wir innen einen zentralen Lamellenpeak.

So finden wir weiter außen zwei Peaks rechts und links vom Meridian. Der zentrale innere Peak bei $r_3 = 40\text{nm}$ entspricht kristallinen Lamellen. Der gespaltene äußere Peak bei $(r_{12}, r_3) = (15\text{nm}, 55\text{nm})$ beschreibt amorphe Schichten, die erst bei einer zusätzlichen seitlichen Verschiebung um 15nm optimal zur Deckung kommen. Solche Nanostruktur kann man sich erklären, wie in Abb. 5.6 zu sehen ist.

Eine CDF-Analyse einer vollständigen geschmolzenen Struktur bei einer Temperatur von 140°C wird präsentiert, bei der die Reste der Partikelstruktur größtenteils verschwunden sind (siehe 5.5 b)). Wir müssen hier betonen, dass die Bedingungen, unter denen diese Messungen durchgeführt wurden, nicht optimal waren und so waren wir nicht in der Lage, die Struktur der Schmelze sichtbar zu machen. Im nächsten Abschnitt 5.3.2 wird sie an Hand von besseren Daten ausführlich diskutiert.

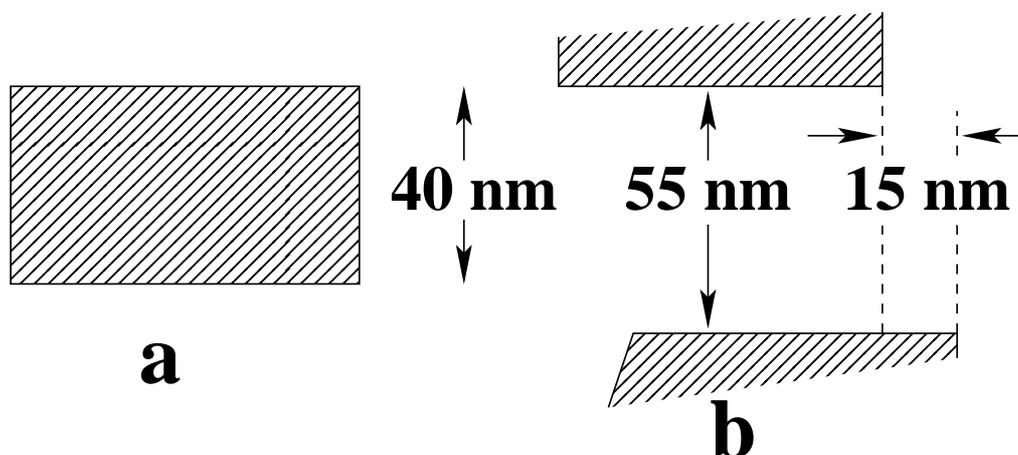


Abbildung 5.6. Die latente lamellare Struktur kurz vor der Auflösung der Lamellen. Die kristalline Lamelle (a) führt zum inneren Peak in der CDF (die Abb. 5.5 oben). Die Deckschichten der amorphen Lamellen (b) korrelieren erst dann am besten, wenn sie auch seitlich verschoben werden [41].

5.3.2 Beobachtung des Schmelzens mit höherer Zeitauflösung.

Im letzten Abschnitt ist über in-situ RKWS Untersuchungen des Schmelzens mit einer Zykluszeit von 2 min berichtet worden, die zu Anfang dieser Doktorarbeit am HASY-LAB durchgeführt worden sind. Nur mit Belichtungszeiten von mindestens 90 s haben wir damals am HASYLAB ausreichend gute RKWS-Bilder für eine quantitative Analyse aufnehmen können. Die geringe Zeitauflösung und die lange Belichtungszeit erlaubt es nicht, die Entwicklung der Nanostruktur beim Schmelzen der letzten kristallinen Domänen ausreichend genau zu beschreiben.

Deswegen sind weitere Versuche mit hoher Zeitauflösung am ESRF (Meßstrecke ID02) durchgeführt worden. Mit zwei 2D-Detektoren lassen sich RKWS und ein Ausschnitt der RWWS gleichzeitig messen. Für unsere Untersuchungen haben wir die beste Zeitauflösung gewählt, bei der sich an der ID02 gute Streubilder (Belichtungszeit maximal 3 s) noch einzeln begutachten und abspeichern (Zeitaufwand: 4 s) lassen. Die so erhaltenen RKWS-Bilder werden mit den automatischen Auswerteprozeduren in CDFs transformiert. Hintereinander abgespielt betrachtet man dann einen kontinuierlichen Film, der die Mechanismen des Schmelzens zeigt (siehe Abb. 5.7).

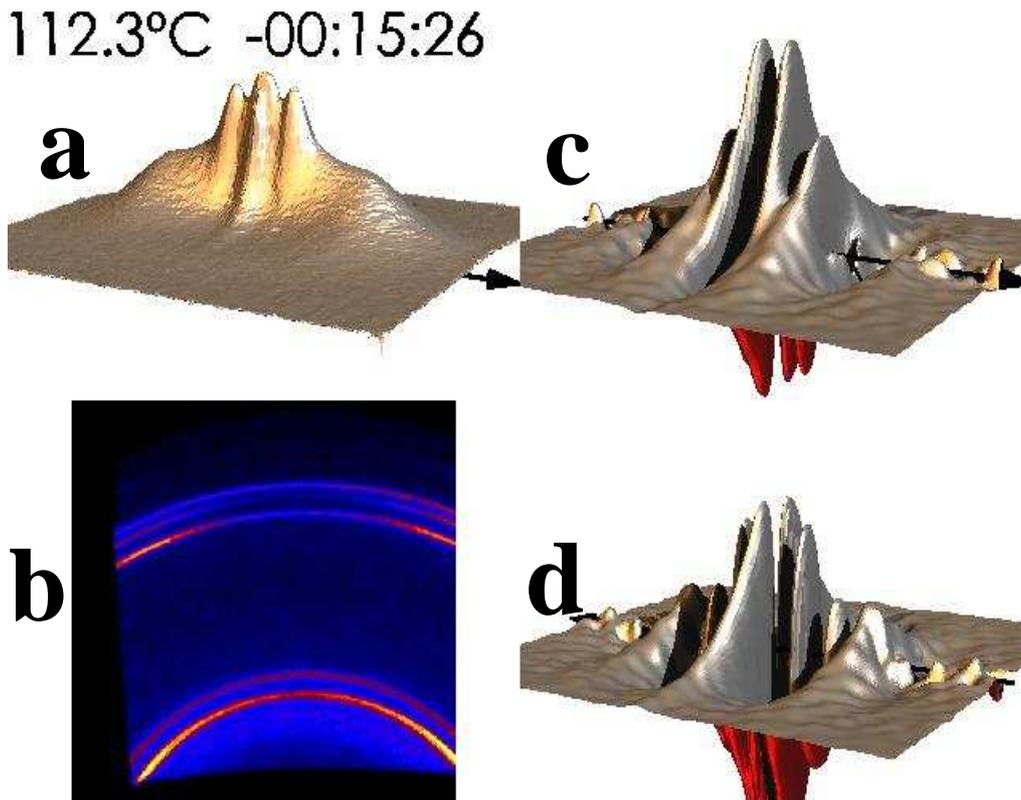


Abbildung 5.7. *a)* Das korrigierte RKWS-Bild. *b)* Das gemessene RWWS-Bild. *c)* Die positive Seite der CDF. *d)* Die negative Seite der CDF. Die CDFs zeigen einen Bereich von $-300\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 300\text{nm}$.

Abbildung 5.8 zeigt einige der CDFs, die beim Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden. Bei 127°C (Abb. 5.8 *a*)) ist das Material noch ein lamellares System. Wie auch bei den Untersuchungen am HASYLAB (vorangegangener Abschnitt) fällt die schlechte Korrelation der Lamellen untereinander auf. Zwischen 127°C und 133°C beobachtet man auf den dreieckigen Lamellenpeaks zusätzlich Modulationen durch eine Blockstruktur, die aber bei 137°C (Abb. 5.8 *b*)) wieder vollständig verschwunden ist. Hier beobachten wir die Lamellen nicht mehr auf der positiven Seite der CDF, sondern nur noch im Selbstkorrelationsdreieck (Bild unten. Am Äquator). Der Peak ist wesentlich schmaler als in Abb. 5.8 *a*), weil die Lamellen vom Rand her schon teilweise abgeschmolzen sind. Genau dann wenn dieses Selbstkorrelationsdreieck verschwindet, verschwindet auch die RWWS. Auf der positiven Seite der CDF (siehe Abb. 5.8 *b*), Bild oben) werden die Lamellenpeaks schon von 4 recht diffusen Peaks verdeckt, die wir quali-

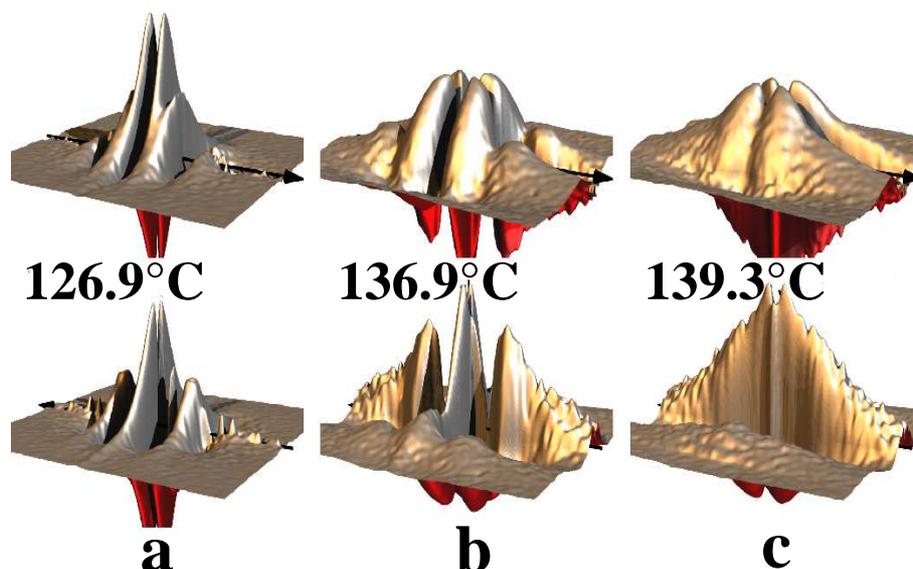


Abbildung 5.8. Darstellung der CDF während des Schmelzens des hochorientierten Polyethylenes bis zur ausgewählten Schmelztemperatur (140°C). Die CDFs sind in logarithmischer Skalierung dargestellt. In der oberen Zeile ist die Evolution der positiven Seite der CDF zu sehen. Die untere Zeile zeigt die entsprechende negative Seite der CDF. Die Faserrichtung ist mit einem Pfeil bezeichnet. Jede CDF zeigt einen Bereich von $-300\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 300\text{nm}$. Die Taktzeit beträgt 7s .

tativ als “Kissenstruktur” bezeichnen. Sie ist nicht teilkristallin. Im Extremfall können die 4 Peakmaxima im Zentrum der CDF zusammenlaufen (Kissenstruktur \rightarrow Pyramidenpeak). Ein zweiter Aspekt der Mesostruktur der Schmelze zeigt sich entlang des Meridians der CDF (Abb. 5.8 c), Bild unten). Eine dreiecksförmige, gerippte Peakreihe zieht sich entlang des Meridians und beschreibt eine Modulation der Elektronendichte in Richtung der Faserachse, die aber auf nadelförmige Bereiche begrenzt ist. Wäre diese Nadel nicht regelmäßig moduliert, dann wäre dies ein Shish. So aber ist es eine Struktur, die man üblicherweise als Reihenkeim bezeichnet. Verschwindet die orientierte Mesostruktur bei der Schmelztemperatur, dann kann die Schmelze nicht mehr orientiert kristallisieren. Diese “Kissenstruktur mit Reihenkeimen” ist also das Orientierungsgedächtnis der Probe und verdient eine genauere Betrachtung und Analyse.

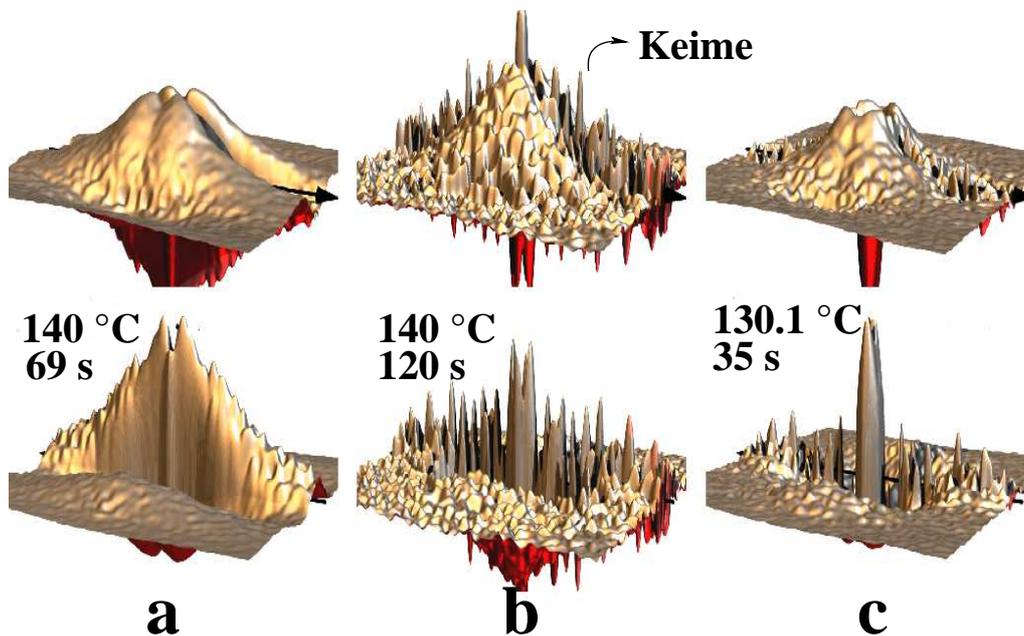


Abbildung 5.9. Darstellung der positiven (oben) und negativen (unten) Seite der CDF während der 2 Minuten bei der ausgewählten Schmelzentemperatur. Die CDFs zeigen einen Bereich von $-300\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 300\text{nm}$. Der Pfeil zeigt die Faserrichtung. *a)* Die Nanostruktur nach 69 s bei der Schmelzentemperatur. *b)* Die letzte Struktur vor Kühlung bis zu der isothermen Kristallisation und *c)* 35 s nach dem Abschrecken [44].

5.3.3 Nanostruktur der Schmelze.

Mit einer Zunahme der Temperatur z.B. ab 137°C wird in der CDF beobachtet, wie der positive Peak in zwei Peaks auf beiden Seiten des Meridians aufspaltet (siehe Abb. 5.8 *b)*). Man kann diese Struktur nicht als Shish bezeichnen, wenn man davon ausgeht, dass ein Shish aus einem Bündel von gestreckten Molekülketten [120] besteht. Diese Bündel würden zwei enge Rippen auf der positiven Seite der CDF bilden, welche auf beiden Seiten des Meridians verlaufen würden.

Bei einer Temperatur von 140°C sieht man breite Strukturpeaks auf der positiven Seite der CDF (siehe Abb. 5.9*a)*, Bild oben). Wir erklären dieses Phänomen als eine schlecht korrelierte Phasentrennung von Domänen (man sieht keinen starken Peak auf der negativen Seite der CDF).

Bei ausreichend hoher Schmelzentemperatur beobachtet man als Funktion der Zeit, wie die "Kissenstruktur" zu einer Pyramide wird. Dabei verändert sich auch die Reihen-

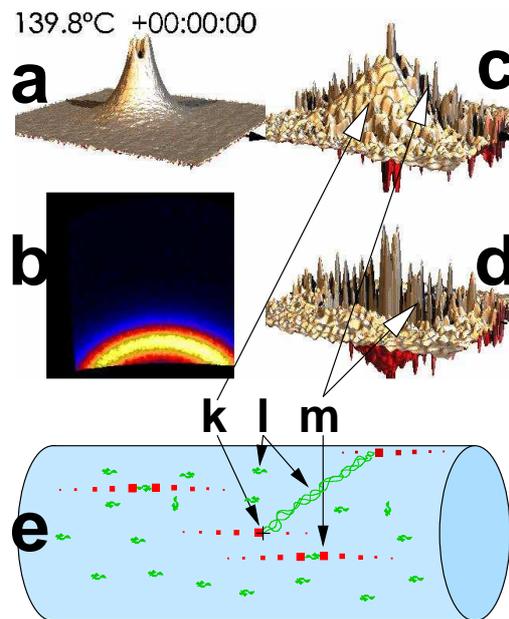


Abbildung 5.10. Visualisierung der Nanostruktur bei der ausgewählten Schmelztemperatur. *a)* Die gemessene Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS). *b)* Die gemessene Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS). Wir sehen nur den amorphenen Halo. *c)* Die positive Seite der CDF nach der 120 s bei der ausgewählten Schmelztemperatur und *d)* Die negative Seite der CDF. *e)* Skizze der Struktur [46].

keimstruktur. War sie beim Eintritt in die Schmelze (5.9*a*) nur auf der negativen Seite der CDF sichtbar, so spalten sich jetzt die Korrelationspeaks zwischen den einzelnen Keimen klar auf. Naturgemäß werden sie dann auch auf der positiven Seite der CDF sichtbar (5.9*b*). Also findet man diese Domänen regelmäßig entlang des Meridians angeordnet. Die Peaks entlang des Meridians beschreiben Keime mit unterschiedlichen Dicken. Im Laufe der Zeit wird die Dicke solcher Keime einheitlicher (siehe 5.9*b*) [46]. Die diffuse Pyramide in der CDF beschreibt eine Struktur, die sich 300nm in die Längsrichtung und 130nm in die Querrichtung verbreitet und sie definiert die Korrelationen zwischen gegenüberliegenden Oberflächen von Domänen mit unregelmäßiger Form. Wir bezeichnen diese Struktur als “**RADs**”(engl: row structure associated domains) [46]. Sie ist charakteristisch für eine Schmelze, die sich noch orientiert kristallisieren lässt.

Wenn die Temperatur der Schmelze steigt, schrumpft das von den *RADs* beherrschte Volumen, auch die Korrelation zwischen den Keimen wird nicht mehr in Faserrichtung beschränkt. Das Resultat ist der Verlust des Orientierungsgedächtnisses. Also trägt diese

5.3 Schmelze der spritzgegossenen Proben.

Struktur die Verantwortung für die Orientierung der Kristallisation. Wir präsentieren später eine detaillierte Beschreibung dieser Domänen (siehe Paragraph **“Beschreibung der RADs”**).

Die Abb. 5.9c zeigt die charakteristische CDF 35 s nach dem Abschrecken zur der ausgewählten Kristallisationstemperatur. Die auf der positiven Seite der CDF vorher beobachtete Pyramide verwandelt sich zunächst wieder in eine “Kissenstruktur”. Zusätzlich kann gesehen werden, wie das von RADs beherrschte Volumen schrumpft.

Dieses Phänomen läßt sich als eine Mesophasentrennung beschreiben, die zu einer Struktur aus Verschlaufungen–Strähnen oder Knoten–Strähnen [54, 66] und unverschlauf-ten Bündeln von Ketten führt [121]. Weil der beobachtete positive Peak der CDF sich nicht an dem Meridian (Faserrichtung) befindet, findet man die häufigste RADs an einem schiefen Winkel zu der Faserrichtung, wie man es für ein teilweise gesponntes Knoten-netzwerk erwartet.

Beschreibung der RADs. Der Übergang der Kissenstruktur zur Pyramide (die, die RADs beschreibt) wurde bereits erklärt. Jetzt wollen wir die Struktur der Schmelze detailliert beschreiben und dazu werden die berechnete CDF nach 120 s bei der Schmelztemperatur sowie ihre entsprechenden Röntgenklein- und weit-winkelbilder dargestellt und beschrieben.

In der Abb. 5.10 kann man die gemessenen Streubilder der RKWS und RWWS sehen. Es gibt keine Andeutung von diskreter Streuung in den beiden Streubildern. Wir erkennen nur den amorphen Halo in RWWS und in der RKWS sehen wir nur diffuse Streuung. Bei der Schmelze ist das Verschwinden und die Entstehung der kleinen Keime entlang des Meridians zu erkennen (Abb. 5.10 m)). Die breite Pyramide entspricht der Korrelation zwischen gegenüberliegenden Flächen von Domänen mit unhomogener Form. Diese Strukturen beherrschen einen relativ großen Volumenanteil mit Strähnen von unterschiedlichen Längen und Orientierungen (siehe Abb. 5.10 , l)). Die Pyramide, die wir auf der positiven Seite der CDF sehen, beschreibt dieses Volumen (siehe Abb., e)).

5.4 Isotherme Kristallisation der spritzgegossenen Proben.

Übersicht. Hier wollen wir die Kristallisation unseres Materials aus der schon beschriebener Struktur der Schmelze verfolgen. Der Abschnitt wird in zwei Stufen diskutiert. Der erste Teil behandelt die frühe isotherme Kristallisation (die ersten 3 min mit einer Belichtungszeit von 0.1 s) bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen (124°C und 128°C) [122]. Der zweite Teil präsentiert den weiteren Verlauf der isothermen Kristallisation (isotherme Phase von 30 min mit einer Belichtungszeit von 3 s) bei verschiedenen Temperaturen (130°C , 126°C und 120°C) [43, 44, 46, 123].

Die Betrachtung der frühen Kristallisation zeigt die Entstehung einer nicht kristallinen Struktur, die eine nicht-einheitliche Dicke zwischen 20 nm und 100 nm besitzt. Wir bezeichnen sie als “Proto-Lamelle” und sie ist ein vorübergehender Vorläufer von der Kristallisation. Die Ergebnisse deuten auf eine Phasentrennung vor der Kristallisation hin und stehen nicht im Widerspruch zu dem spinodalen Entmischung-Modell [6–10]. Das Auftauchen der “Proto-Lamellen” an sich ist nicht an die Kristallisation gekoppelt, aber sobald deren Population zunimmt und deren Dickenverteilung schmaler wird, startet die Kristallisation. Wenn die Kristallisation anfängt, sind die ersten Kristalle, laut RWWS-Bildern, noch unorientiert. Die “Proto-Lamellen” hingegen sind orientiert (RKWS-Bilder). Wir finden das selbe Verhalten auch in einem ultrahochmolekularen Polyethylen [122]. Die gleichzeitige Beobachtung von Isotropie in den RWWS-Bildern und Anisotropie in den RKWS-Bildern passen zu dem von Strobl vorgeschlagenen Blöckchen-Modell [13].

In dem weiteren Verlauf der isothermen Kristallisation (z.B. Kristallisation bei 130°C) wird ein Kristallwachstum der Lamelle gesehen und eine Verbesserung der Orientierung der aufgenommenen RWWS-Bilder. Also die “primären” Kristalle reifen, indem Fehlstellen aus der Lamellen herauswandern. Dabei orientieren sich die Kristallite der Lamellen gleichartig und verschmelzen zu größeren Kristalliten. Die Bildung von Lamellen fängt an den schon beschriebene RADs an (siehe Abschnitt 5.3.3). Sind beide Enden einer RAD fruchtbar, dann entstehen Zwillingslamellen (siehe Abb. 5.11). Die meistens kristallisierenden Lamellen wachsen aber einzeln an rein statistisch verteilten Orten. Diese Ergebnisse passen zu einer statistischen Kristallisation [14, 42]. Dieser Prozess wird in der Mathematik als “**random car parking**” [124, 125] bezeichnet. Das ändert sich,

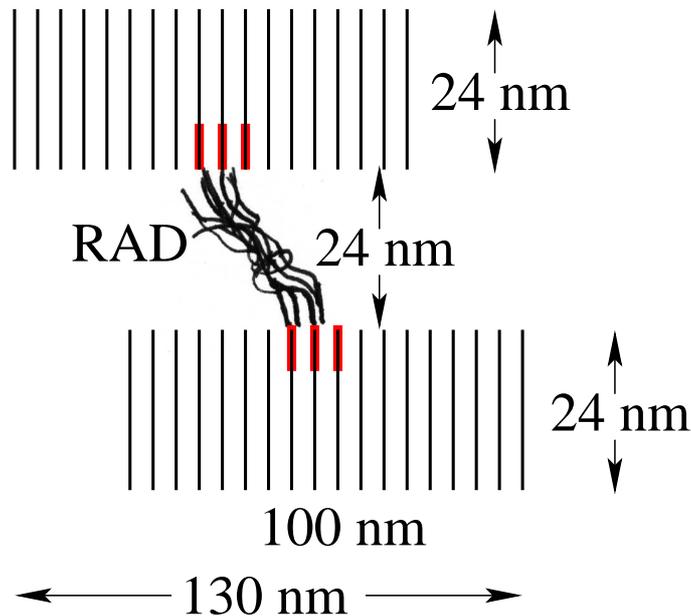


Abbildung 5.11. Die Skizze zeigt das Wachstum von Zwillinglamellen während einer isothermen Kristallisation bei hoher Temperatur (130°C). Das Wachstum findet an beiden Enden der RADs statt. Die fetten Linien stellen die “primäre” Keime dar, aus denen die Zwillinglamellen wachsen. Die gefundenen Domänengrößen sind auch dargestellt.

wenn der Platz enger wird, schon während der isothermen Phase. Dann entstehen dünnere wenig ausgedehnte Lamellen zwischen den “primären” Lamellen. Wir bezeichnen sie als “sekundäre” Lamellen oder Blöckchen. Die gleichzeitige Beobachtung von Isotropie in den RWWS-Bildern zeigt, dass diese Blöckchen unorientiert sind, aber sie kristallisieren genau in der Mitte zwischen zwei “primären” Lamellen. Auch lateral ordnen sich solche Blöckchen nebeneinander an, so dass die RKWS eine Verbesserung der Korrelation entlang des Meridians (Faserrichtung) und des Äquators (quer zu der Faserrichtung) zeigt.

Der beschriebene Mechanismus ist prinzipiell auch für niedrigere Kristallisationstemperaturen gültig. Der hauptsächliche Unterschied ist die frühere Entstehung von Blöckchen statt Lamellen wegen des höheren Unterkühlungsgrades (Kristallisationstemperatur 120°C und 126°C). Vergleicht man die erhaltene Kristallitgröße, findet man eine größere Dicke der Lamelle bei einer hohen Kristallisationstemperatur (130°C).

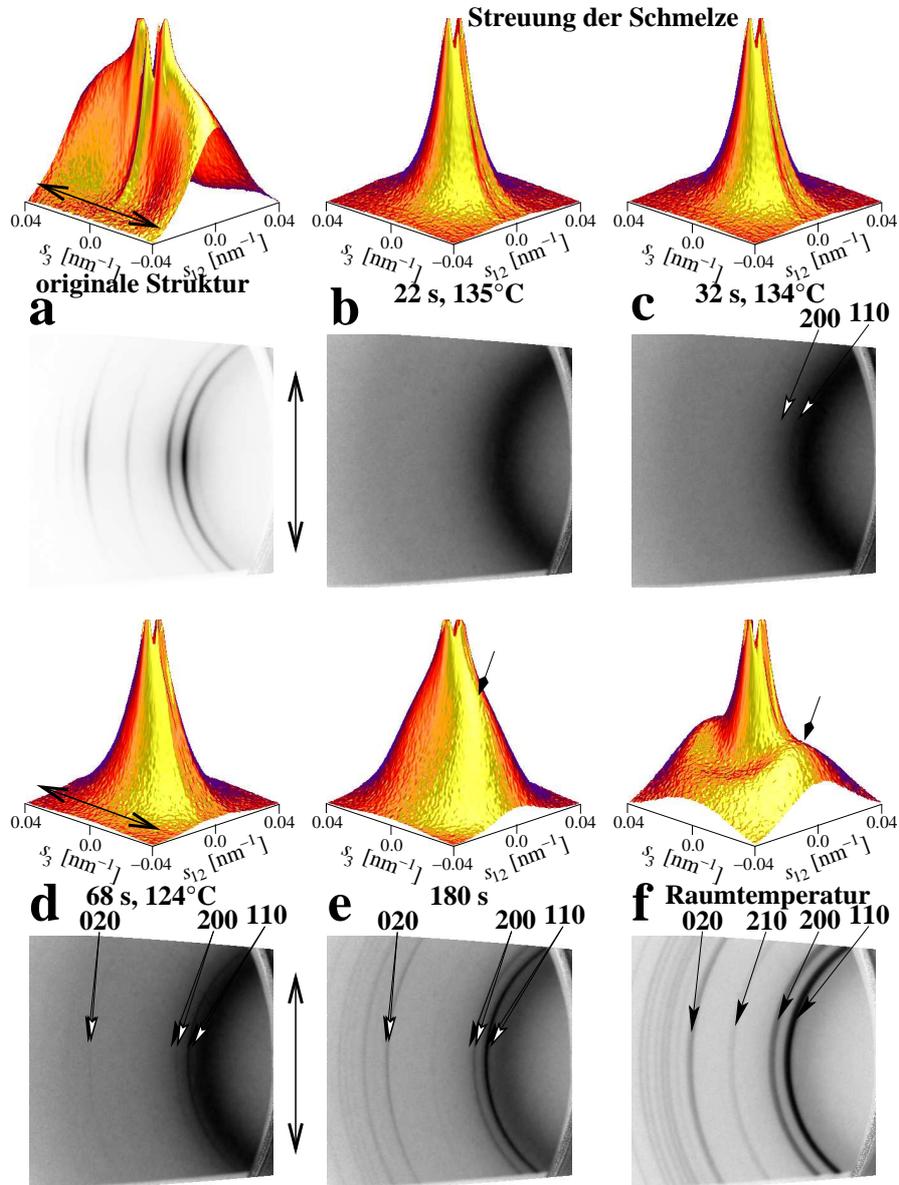


Abbildung 5.12. Dreidimensionale Darstellung der RKWS- und RWWS-Bilder während der orientierten isothermen Kristallisation des Polyethylens. Die doppelten Pfeile zeigen die Faserrichtung. (a) Das Streubild bevor das Mantelmaterial verarbeitet wird. (b) 22 s nach dem Abschrecken von 139°C auf 124°C. (c) 32 s nach dem Abschrecken. Die Reflexe im RWWS-Bild scheinen isotrop zu sein. (d) 68 s nach dem Abschrecken. Die Intensität im RKWS-Bild ist gestiegen und das RWWS-Bild wird noch isotroper (Pfeile mit weißem Kopf). Die Pfeile mit schwarzem Kopf zeigen die RWWS-Peaks bei der Raumtemperatur. (e) 3 Minuten nach dem Abschrecken. Starke RKWS-Peaks mit Fasersymmetrie und starke isotrope RWWS-Peaks. (f) Das letzte Streubild bei Raumtemperatur.

5.4.1 Der Anfang der isothermen Kristallisation.

5.4.1.1 Direkte Beobachtungen aus den RKWS- und RWWS-Bildern nach dem Abschrecken zur isothermen Kristallisation.

In diesem Abschnitt werden die beobachteten RKWS- und RWWS-Bilder während der ersten 3 min bei verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen (128°C und 124°C) präsentiert. In den Abb. 5.12 und 5.13 kann die Evolution der RKWS- und RWWS-Bilder der Mantel-Struktur unseres Materials als Funktion der Zeit verfolgt werden. Die präsentierten RKWS-Bilder sind bereits vorbearbeitet (die Streubilder sind harmonisiert und der Strahlfänger ist schon extrapoliert). Die RWWS-Bilder zeigen nur einen Teil des Streubildes, weil der RWWS-Detektor so positioniert ist dass die Strahlführung auch RKWS-Aufnahmen zulässt. Die Faserrichtung ist mit einem Doppelpfeil aufgezeichnet.

Originale Struktur. In der Abbildung 5.12 a kann man das RKWS-Bild der originalen Struktur erkennen. Eine abfallende Intensität entlang des Meridians und einen Strich auf dem Äquator sind zu sehen. Die Langperiode befindet sich bei 122 nm . Das erste RWWS-Bild zeigt eine Überlagerung einer isotropen und anisotropen Struktur (siehe Abbildung 5.12 a, Bild unten).

Beobachtungen der orientierten Rekristallisation bei einem höheren Unterkühlungsgrad (Kristallisation bei 124°C). In der Schmelze und noch 22 s nach dem Abschrecken (siehe Abb. 5.12 b) zeigen die RWWS-Bilder einen isotropen Halo. In den RKWS-Bildern sieht man eine anisotrope Intensität, die entlang des Meridians höher ist (siehe "Streuung in der Schmelze" in der Abb. 5.12 b und c). Dieses Phänomen kann man nicht während der Messungen auf dem Monitor erkennen. Es wird erst bei der Datenverarbeitung in logarithmischer Darstellung sichtbar. Weil diese Struktur in den RKWS beobachtet werden kann, beschreiben wir sie durch Domänen mit einer höheren Elektronendichte als ihre Umgebung und weil keine RWWS anwesend ist, kann man diese Domänen als nicht-kristallin definieren. Erst wenn man die CDF dieser Schmelze berechnet, kann dieses Phänomen erklärt werden (siehe Abschnitt 5.4.1.3) und diese Domänen werden als "Proto-Lamelle" bezeichnet.

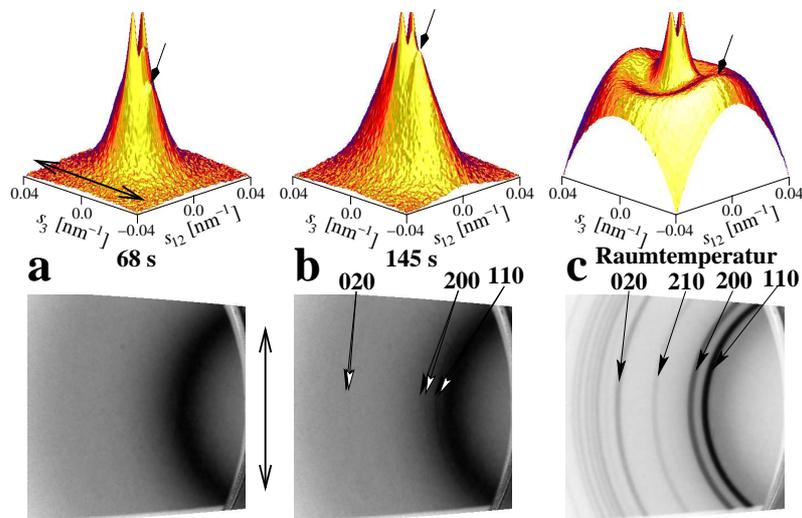


Abbildung 5.13. Darstellung einer isothermen Kristallisation (128°C) einer orientierten Schmelze (139°C) während zweidimensionale Streubilder aufgenommen wurden. Die Orientierungsrichtung ist mit einem Doppelpfeil aufgezeichnet. (a) Nach 68 s ist eine hochorientierte Langperiode von 110 nm zu sehen, während das RWWS-Bild nur einen isotropen Halo zeigt. (b) Nach 145 s erscheinen 3 schwache und isotrope Peaks (Pfeile mit weißem Kopf), im Gegensatz ist das RKWS-Bild hochorientiert und die Langperiode ist gewachsen. Die Pfeile mit schwarzem Kopf zeigen die Position der Reflexe bei Raumtemperatur. (c) Nach 20 min der isothermen Kristallisation und Abschrecken zeigt das RWWS-Bild alle isotropen Reflexe des Polyethylens, während das RKWS-Bild eine komplexe Orientierung und schwache Langperiode zeigt.

Nach 32 s ist die Temperatur auf 134°C gesunken (Abb. 5.12 c). Das RKWS-Bild hat sich nicht geändert, im Gegensatz zu dem RWWS-Bild, in dem Debye-Scherrer Ringe erschienen sind (also die Kristallisation tritt ein). Das RWWS-Bild zeigt, dass die Orientierung der Kristallite isotrop ist. 68 s nach dem Abschrecken hat das Material die erwünschte Kristallisationstemperatur erreicht und eine kleine Änderung in dem RKWS-Bild ist erkennbar. Das RWWS-Bild zeigt sich deutlich isotrop (siehe Abb. 5.12 d). Im Gegensatz zu den RWWS-Bildern zeigen die RKWS-Bilder eine klare Anisotropie mit der Erscheinung einer Langperiode auf dem Meridian (siehe Abb. 5.12 e). Bei Raumtemperatur findet man ein komplett isotropes RWWS-Bild, während sich das RKWS-Bild komplexer zeigt. Dieses Streubild ist eine Überlagerung von isotroper und anisotroper Struktur (siehe Abb. 5.12 f).

Beobachtungen der orientierten Rekristallisation bei einem niedrigeren Unterkühlungsgrad (Kristallisation bei 128 °C). Die Abbildung 5.13 zeigt die Evolution der RKWS- und RWWS-Bilder während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 128 °C. Der Unterschied zu der anderen Temperatur ist, dass die Schmelze isotrop ist, auch wenn man eine logarithmische Darstellung der Streubilder durchführt. Wieder zeigen die RWWS-Bilder einen amorphen Halo. Nach 65 s kann eine Änderung in den RKWS-Bildern erkannt werden (siehe Abbildung 5.13 a). Ein Peak erscheint bei 110 nm auf dem Meridian. Das RWWS-Bild zeigt immer noch nur einen amorphen Halo. Nach 85 s sind schwache Reflexe (110 und 200) im RWWS-Bild zu sehen. Nach 85 s sind die Reflexe stark genug, um zu bestätigen, dass die Kristallite keine Orientierung besitzen. Nach 135 s erscheint der 020 Reflex. Nach 145 s (siehe Abb. 5.13 b) sind die Reflexe mit einem Pfeil aufgezeichnet. Die Kristallite entstehen nach den "Proto-Lamellen" und der entstandene Peak auf dem Meridian ist eine Andeutung, dass solche Strukturen schwache Korrelation zueinander besitzen. In Laufe der ersten 3 min der isothermen Kristallisation sehen wir keine Orientierung der Kristalle in den RWWS-Bildern.

Schlussfolgerungen aus den direkten Beobachtungen. Die Entstehung eines hochorientierten Vorläufers der Kristallisation ist evident. Diese Domäne besitzt eine höhere Elektronendichte als ihre Umgebung und sie ist nicht-kristallin (keine Beobachtung von RWWS während ihrer Entstehung). Wir bezeichnen sie als "Proto-Lamelle". Danach folgt das Wachstum isotroper Kristalle in einer hochorientierten nanostrukturierten amorphen Schmelze.

Bei einem höheren Unterkühlungsgrad (Kristallisation bei 124 °C) kann beobachtet werden, wie die Kristallisation früher anfängt (32 s nach dem Abschrecken) ohne eine Veränderung des RKWS-Signals. Dieses Phänomen mag an der in der Schmelze noch vorhandenen "Proto-Lamelle" liegen (Details werden später diskutiert, siehe Abschnitt 5.4.1.3).

Wenn man die erwünschte Schmelze bekommt (Isotropie der Schmelze, Kristallisation bei 128 °C), kann beobachtet werden, wie das RKWS- dem RWWS-Signal vorhergeht. Dieses Phänomen könnte an dem Unterschied der Empfindlichkeit zwischen den Detektoren liegen, wie manche Autoren behaupten [83]. In unserem Fall ist das sehr unwahrscheinlich, weil der bei unsere Experimente verwendete Detektortyp in der Lage ist, kleinere kristalline Anteile von 0.001 zu detektieren [88]. Also interpretieren wir die be-

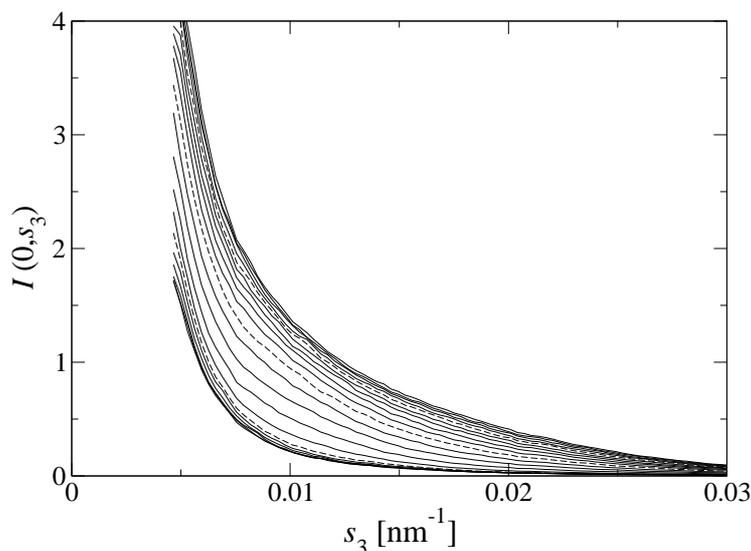


Abbildung 5.14. Schnitte aus den RKWS-Bildern entlang des Meridians während der isothermen Kristallisation ($124\text{ }^\circ\text{C}$) des Polyethylenes $I(s_{12}, s_3)$ nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur. Die gestrichelten Kurven zeigen die Evolution nach 50 s , 100 s und 150 s .

obachtete Ergebnisse als eine Phasentrennung vor der Kristallisation. Die Beobachtungen passen zu dem spinodalen Entmischung-Modell [6–10].

Die beobachtete Isotropie in den RWWS-Bildern und Anisotropie in den RKWS-Bildern bei den beiden isothermen Kristallisationen während der ersten Minuten widersprechen nicht die gefundene Ergebnisse während des weiteren Verlaufes der Kristallisation [44] (für mehr Details siehe 5.5.2). In diesen Versuchen wird beobachtet, wie die Anisotropie der RWWS-Bilder sich erst nach dem Abschrecken (zwischen 3 min und 5 min -also bei fortgeschrittener Kristallisation) verbessert.

Unabhängig von der Temperaturführung sind die letzten RKWS- und RWWS-Bilder bei Raumtemperatur sehr ähnlich. Eine Mischung von Isotropie und Anisotropie bei den RKWS-Bildern und Isotropie bei den RWWS-Bildern. Also ist die Endstruktur unseres Materials keine Funktion der Bearbeitungsgeschichte [44,46]. Das wird später ausführlich präsentiert (siehe Abschnitt 5.6).

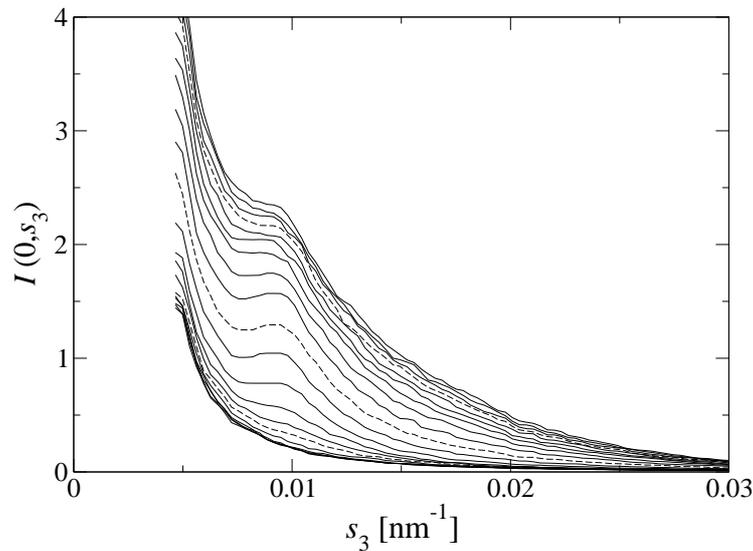


Abbildung 5.15. Schnitte aus den RKWS-Bildern entlang des Meridians während der isothermen Kristallisation (128°C) des Polyethylens $I(s_{12}, s_3)$ nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur in Schritten von 10s . Die gestrichelten Kurven zeigen die Evolution nach 50s , 100s und 150s .

5.4.1.2 Schnitte entlang des Meridians aus den RKWS-Streubildern als Funktion der isothermen Kristallisation.

Die quantitative Evolution der Langperiode aus den Schnitten in meridionaler Richtung der RKWS-Bilder werden als Funktion der Kristallisationszeit in diesem Abschnitt präsentiert. Jede zehnte extrahierte Kurve wird dargestellt, um die hauptsächliche Veränderung besser betrachten zu können.

Bei hohem Unterkühlungsgrad. In der Abb. 5.14 ist die Evolution der Schnitte für eine isotherme Kristallisation bei 124°C zu sehen. Die abfallende Intensität verläuft in der linearen Darstellung ohne Schulter auf dem Meridian. Das ändert sich, wenn die Intensität logarithmisch dargestellt wird. In dieser Darstellung kann die Anwesenheit einer Schulter auf dem Meridian erkannt werden (siehe Abb. 5.12 e). Dann ist diese Schulter eine Andeutung von einer schwachen Korrelation zwischen die lamellaren Domänen.

Bei niedrigem Unterkühlungsgrad. Die Evolution der Schnitte in meridionaler Richtung von den RKWS-Bildern während der isothermen Kristallisation bei höheren

Temperatur (128°C) zeigt die Entstehung einer deutlichen Langperiode (siehe Abb. 5.15). Also ist die Korrelation zwischen den Domänen größer als bei niedrigem Unterkühlungsgrad. Die meisten Änderungen von den RKWS-Bildern kommen zwischen 50s und 150s nach dem Abschrecken vor.

Hyphothese. Die Schnitte entlang des Meridians zeigen für die beide Unterkühlungsgrade, dass die Entstehung einer Nanostruktur (“Proto-Lamellen”) der “primäre” Strukturbildungsprozess in unserem Material ist. Die Domänen entstehen aus einer Phasentrennung. Wir müssen hier wieder betonen, dass direkte Beobachtungen aus den RWWS-Bildern keine Anwesenheit von Kristallen zeigen (Die “Proto-Lamelle” ist nicht von kristalliner Natur). Die Entstehung der “Proto-Lamelle” wird von der Erscheinung der Kristalle gefolgt (“sekundärer Mechanismus”– Auftauchen der RWWS-Reflexe).

Wenn man die beiden Unterkühlungsgrade vergleicht, kann man beobachten, wie die Struktur dieser “Proto-Lamellen” sich verbessert, wenn die Schmelze zu einer höheren Kristallisationstemperatur (130°C) abgeschreckt wird. Diskutiert man direkt die Streubilder so könnte man vermuten, dass die höhere Temperatur eine gewisse Beweglichkeit der Lamellen erlaubt und sich so eine geordnete Struktur bildet. Als Folge sieht man eine Verbesserung der Korrelation dieser Domänen in die Faserrichtung .

5.4.1.3 Visualisierung der Nanostruktur mit der CDF-Analyse.

Die bereits kommentierten Beobachtungen deuten auf Domänenbildung in der Schmelze hin. Um Information über die komplette anisotrope Nanostruktur der Schmelze im realen Raum zu gewinnen, werden die entsprechenden CDFs der RKWS-Bilder berechnet. In den Abb. 5.16 und 5.17 sind die CDFs zu betrachten. Die Gerade entlang des Meridians in der CDF ist die IDF-Kurve [38] von der Längsstruktur (siehe Abb. 5.16 a). Später wird diese Funktion aus jeder CDF extrahiert und die resultierte Struktur diskutiert (siehe Abschnitt 5.4.1.4).

Bei einem niedrigen Unterkühlungsgrad (Kristallisation bei 128°C). Die Abb. 5.16 zeigt die Evolution der CDF als Funktion der Kristallisationszeit. In der Abb. 5.16 a zeigt sich die originale Nanostruktur des untersuchten Polyethylens als Referenz. Die Schärfe des dreieckförmigen Peaks in meridionaler Richtung zeigt, dass die Dicke von den Lamellen ziemlich einheitlich ist. In der Abb. 5.16 b zeigt sich die schon mal

5.4 Isotherme Kristallisation der spritzgegossenen Proben.

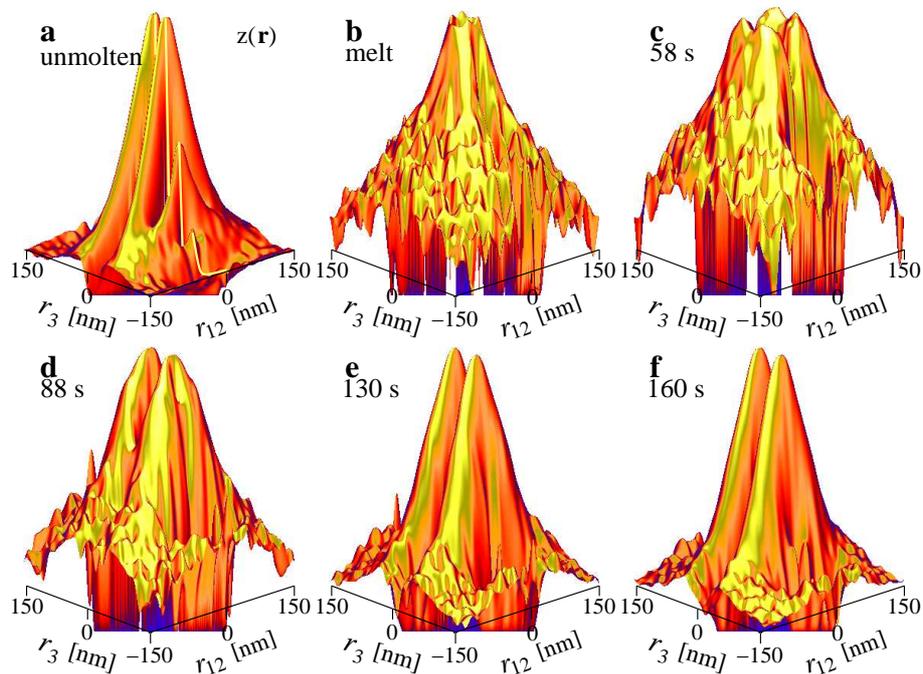


Abbildung 5.16. Die Evolution der Nanostruktur des Polyethylens während der ersten Sekunden der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 128°C . Die Intensitäten sind logarithmisch dargestellt. (a) Das nicht-geschmolzene Material als Referenz. Die Gerade entlang des Meridians ist die Ruland's interface Function (IDF) von der Längsstruktur. (b) Die Schmelze bei 139°C kurz vor dem Abschrecken. (c) Die Nanostruktur ohne Kristallite 58 s nach dem Abschrecken bei 128°C . (d) Wachstum der stabilen Domänen kurz nach der Zeit, bei der die ersten kristallinen Reflexe vorkommen. (e, f) zeigen die entstandenen Lamellen.

beobachtete und diskutierte Struktur der Schmelze (siehe Abschnitt 5.3.3). Daher ist die charakteristische Struktur der Schmelze vorhanden, die sich noch orientiert kristallisieren läßt [44].

Nach 58 s kann man den schon beobachteten Übergang Pyramide→"Kissenstruktur" wieder erkennen (siehe 5.16c). Aus dieser Struktur erfolgt das Wachstum der Lamelle nach 88 s (Abb. 5.16d). Zu diesem Zeitpunkt tauchen auch die ersten RWWS-Reflexe auf, also der Kristallisationsprozess startet. Mit der Zeit verbessert sich diese Lamelle (Abb. 5.16e, f). Die Dickenverteilung ist meistens breiter als die Dickenverteilung in Ausgangsmaterial.

Bei einem hohen Unterkühlungsgrad (Kristallisation bei 124°C). In der Abb. 5.17 zeigt die Evolution der CDF als Funktion der Kristallisationzeit. Die Abb. 5.17a zeigt

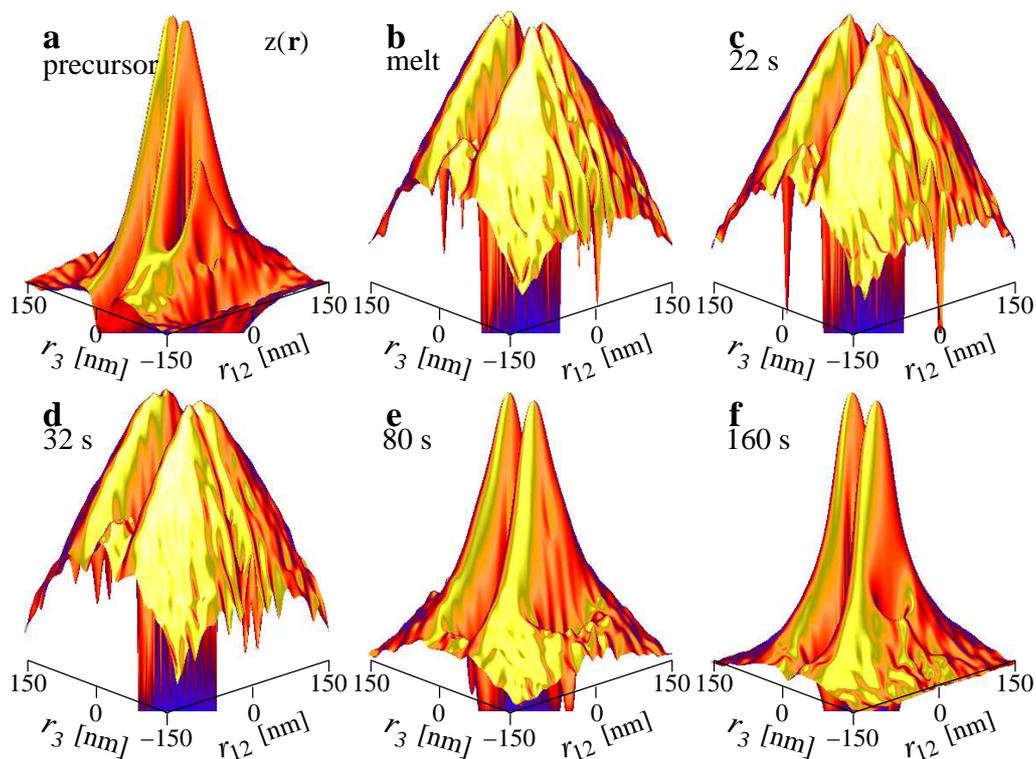


Abbildung 5.17. Die Evolution der Nanostruktur des Polyethylens während der ersten Sekunden der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 124°C . Die Intensitäten sind logarithmisch dargestellt. (a) Das nicht-geschmolzene Material als Referenz. (b) Die Schmelze bei 139°C kurz vor dem Abschrecken. Die CDF zeigt noch Reste von der “Proto-Lamelle” (c) Die Proto-Lamelle ohne Kristallite 22 s nach dem Abschrecken bei 137°C . (d) Die “Proto-Lamelle” bei der Zeit, in der die erste Andeutung von Kristallinität in dem RWWS-Bildern gesehen wurde. 32 s nach dem Abschrecken bei einer Temperatur von 135°C . (e, f) zeigen die entstandene Lamelle.

die originale Struktur unseres Materials. Im Gegensatz zu dem niedrigeren Unterkühlungsgrad kann beobachtet werden, wie eine Reststruktur (“Proto-Lamelle”) in der Schmelze vorhanden ist (siehe Abb. 5.17b). Wenn man das entsprechende RWWS-Bild betrachtet, kann bestätigt werden, dass diese Struktur keine RWWS-Reflexe erzeugt. Daher ist sie nicht-kristallin. Wir definieren sie als ein System von unkorrelierten Scheiben mit einer unhomogenen Dicke. RWWS-Reflexe kann man 32 s nach dem Abschrecken erkennen, wenn die Probe eine Temperatur von 135°C erreicht. Somit fängt die Kristallisation früher an wenn die “Proto-Lamellen” bei vorangehender Schmelze nicht aufgelöst werden.

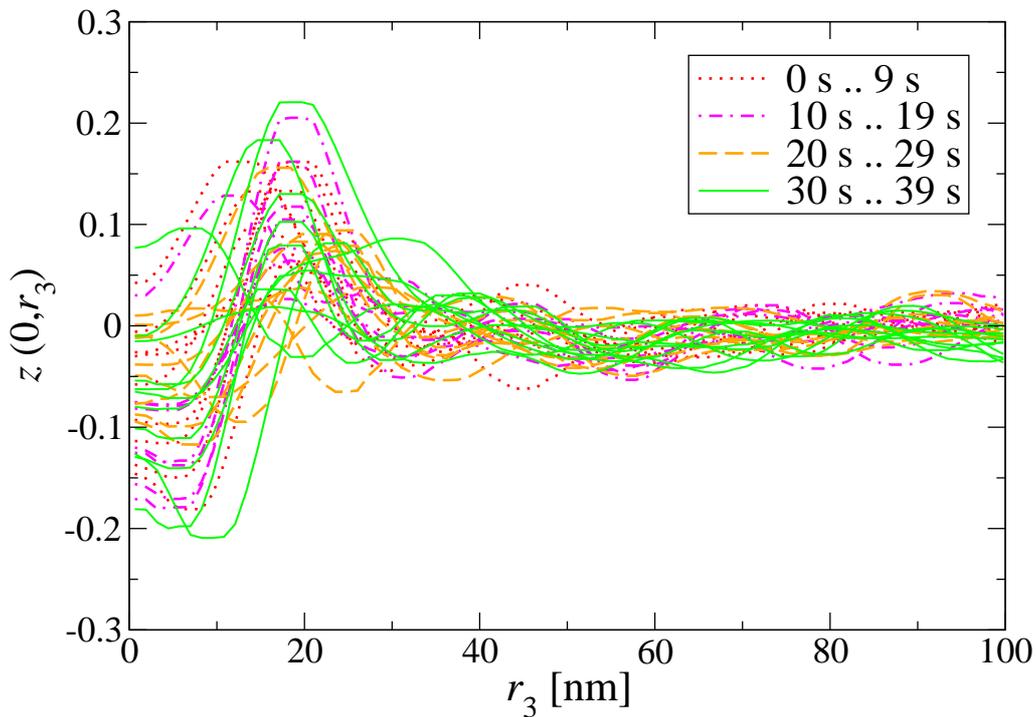


Abbildung 5.18. Darstellung der Dynamik der IDF $z(0, r_3)$ nach dem Abschrecken des Polyethylens bei einer Temperatur von 128°C in Schritten von 1 s . Die Kurven werden in Gruppen von 10 s zusammengestellt.

Schlussfolgerungen aus den CDFs. Die früheren RWWS–Reflexerscheinung (Beginn des Kristallisationsprozesses) bei einem hohen Unterkühlungsgrad (Kristallisation bei 124°C) 32 s nach dem Abschrecken kann man mit der in der Schmelze noch anwesenden “Proto–Lamellen” erklären. Dann ist diese “Proto–Lamelle” ein Förderer der Kristallisation.

Obwohl die RWWS–Reflexe nach 32 s evident sind, zeigen sich die kristallinen Lamellen erst in der CDF nach 80 s (siehe Abb. 5.17e, f). Daraus kann man schließen, dass die Entstehung eines gut definierten lamellaren System nicht mit der Erscheinung von Kristalle gekoppelt ist. (siehe Abb. 5.17e, f).

5.4.1.4 Analyse der Nanostruktur mittels der Längsstruktur.

Aus jeder CDF wird ein Schnitt entlang des Merdians in Faserrichtung extrahiert, um Nanostrukturbildung und Kristallisationsmechanismus zu analysieren. Aus den Kurven kann

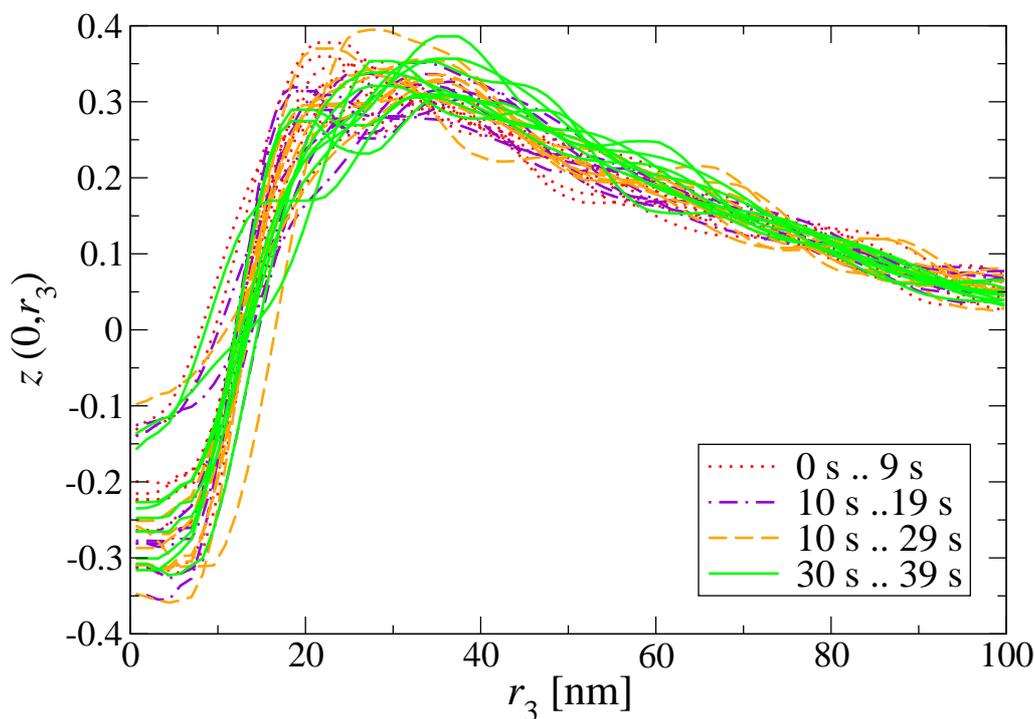


Abbildung 5.19. Darstellung der Dynamik der IDF $z(0, r_3)$ nach dem Abschrecken des Polyethylens bei einer Temperatur von 124°C in Schritten von 1 s. Die Kurven werden in Gruppen von 10 s zusammengestellt.

man die Information über die Nanostruktur entlang der Faserrichtung (die sog. Längsstruktur) erhalten [113]. Die Längsstruktur ist in der CDF nicht mehr als ein Schnitt $g_1(r_3) = z(0, r_3)$ in meridionaler Richtung, diese ist die Grenzflächenverteilungsfunktion von Ruland (engl: interface distribution function, IDF) [38,94]. Diese IDF beschreibt unter anderem hervorragend die Evolution der gestapelten Domänen. Anhand der kurzen Taktzeit dieser Versuche (1 s) kann man erkennen, wann unser System eine Evolution der Struktur oder ein schwankendes Verhalten vorweist. Die ersten 40 s für jede isotherme Kristallisation nach dem Abschrecken werden anhand der IDF beschrieben. Zuerst wird die Evolution der Nanostruktur bei niedrigem Unterkühlungsgrad diskutiert, weil bei den Bedingungen die gewünschte Schmelze erhalten werden konnte.

Die ersten Sekunden nach dem Abschrecken zur isothermen Kristallisationstemperatur.

Niedriger Unterkühlungsgrad. Die Abb. 5.18 zeigt die Dynamik der IDF während der ersten 40 s nach dem Abschrecken zur isothermen Kristallisation. In der Darstellung kann beobachtet werden, dass keine Evolution der Nanostruktur stattfindet, sondern nur ein Schwanken der IDF. Dennoch ist zu sehen, dass eine Gestalt vorkommt, weil die Kurven irgendwie an $r_3 \approx 20\text{ nm}$ einen Peak aufweisen. Dann ist klar, dass unsere Schmelze versucht, "Proto-Lamellen" zu bilden, welche eine homogene Dichte besitzen und deren Größe in der Ordnung von 20 nm in Faserrichtung liegt.

Hoher Unterkühlungsgrad. Die Abb. 5.19 zeigt die Dynamik der IDFs der frühen isothermen Kristallisation des Polyethylens 40 s nach dem Abschrecken. Man kann wieder betrachten, dass es keine Evolution der Nanostruktur gibt. Die Kurven zeigen keine schwankende IDF. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass die Struktur gar nicht vollständig geschmolzen war und die Reststrukturen über kurze Zeiträume stabil sind.

Die IDFs beschreiben unkorrelierte Strukturen mit einer unhomogenen Dicke. Die breite Dickenverteilung solcher Strukturen verläuft bis 100 nm. Die häufigste Dicke dieser "Proto-Lamellen" befindet sich bei 30 nm.

Die Evolution der Nanostruktur während der Erscheinung der RWWS–Reflexe.

Niedriger Unterkühlungsgrad. In der Abb. 5.20 sind die IDFs der isothermen Kristallisation bei 128 °C zu sehen. Die IDFs zeigen die Evolution bis 100 s nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur. In dieser Phase kommen die ersten RWWS–Reflexe vor. 10 s bevor die RWWS–Reflexe vorkommen, scheint die IDF immer noch zu fluktuieren (siehe gepunktete Kurven in der Abb. 5.20).

Die ersten gestrichelten Kurven (82 s, 84 s, 86 s) zeigen eine kleine Zunahme der unhomogenen Lamellen, während die letzten gestrichelten Kurven (nach 82 s) zeigen, dass das Volumen von dünneren Lamellen bevölkert wird, welche eine gewisse Homogenität zeigen (es gibt eine Tendenz zu einem schmal werdenden Peak). Die Beobachtungen zeigen nicht nur eine fluktuierende IDF (Fluktuationen, wie bei der Abb. 5.18) sondern auch eine Evolution der Nanostruktur.

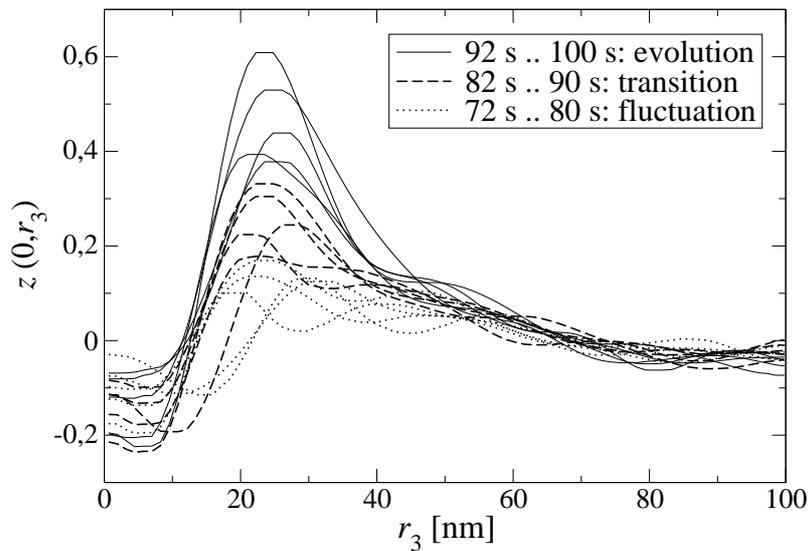


Abbildung 5.20. Die Evolution der IDFs $z(0, r_3)$ der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 128°C . Das Zeitintervall, bei dem die ersten RWWS–Reflexe erscheinen. Die gestrichelten Kurven zeigen den Bereich, bei dem die ersten RWWS–Reflexe vorkommen. Die soliden Kurven zeigen den Bereich, in dem stabilen Lamellen entstehen.

Hoher Unterkühlungsgrad. In der Abb. 5.21 ist der Anfang der isothermen Kristallisation bei einer niedrigen Temperatur (124°C) zu sehen. 50s nach dem Abschrecken (gestrichelte Kurve) fängt das proto–lamellare System an zu wachsen. 56s nach dem Abschrecken wird die Dicke der Lamelle schmäler (der Peak wird enger, die Temperatur beträgt 126.2°C).

Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen. Anhand der Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Anwesenheit dieser “Proto–Lamellen” eine Voraussetzung für den Kristallisationsprozess ist. Diese Domänen lassen sich als eine Phasentrennung in zwei Bereichen von Verschlaufungen mit unterschiedlicher Dichte beschreiben. Die Domänen sind Vorläufer der Kristalllamellen. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass die “Proto–Lamellen” thermisch stabiler sind als die Kristalle und so kann man sie noch nach der Schmelze der Kristalle beobachten, wenn man die CDF dieser Schmelze berechnet.

Die Evolution der Nanostruktur während der ersten drei Minuten der isothermen Kristallisation. Diesmal verfolgen wir die Evolution der Nanostruktur über

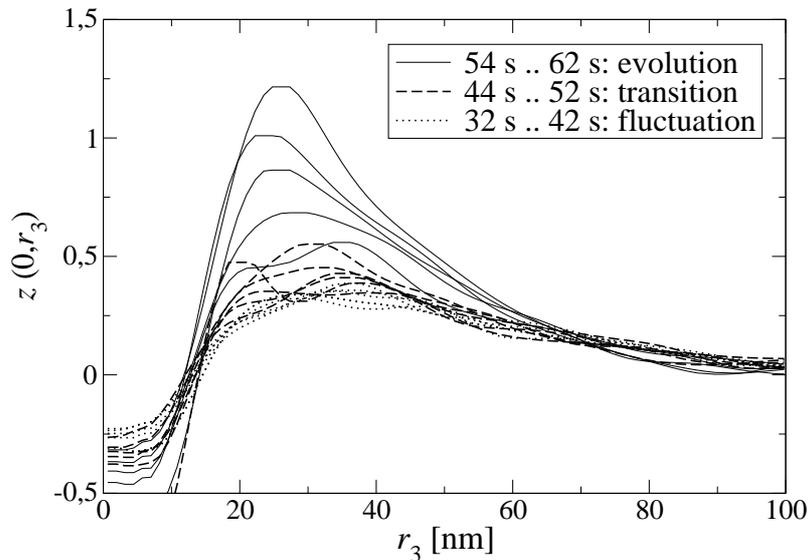


Abbildung 5.21. Die Evolution der IDFs $z(0, r_3)$ der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 124°C . Die anfängliche Fluktuation der Nanostruktur und ihre spätere Evolution sind zu sehen.

einen größeren Bereich der isothermen Kristallisation. Die Abb. 5.22 und 5.23 zeigen die aus der CDF gewonnenen IDFs.

Niedriger Unterkühlungsgrad. Abb. 5.22 zeigt die Evolution der IDFs bei einem niedrigeren Unterkühlungsgrad. Man sieht, wie der positive Peak der IDF als Funktion der Zeit wächst und immer schmaler wird. Das zeigt, dass die Anzahl der Lamellen steigt und die häufigste Dicke der Lamelle einheitlicher wird. Die Korrelation zwischen den entstehenden Lamellen ist nicht zu sehen, dieser Mechanismus der Kristallisation entspricht dem Prozess von “**random car parking**” [125, 126].

Hoher Unterkühlungsgrad. Die Abb. 5.23 zeigt die Evolution der IDFs bei einem höheren Unterkühlungsgrad. Man kann zusätzlich zu dem sich intensivierendem Peak noch eine kleine Schwankung betrachten, die eine Andeutung für vorhandene schwache Korrelation zwischen den entstehenden Lamellen ist. Mit Hilfe der IDF können wir wieder eine häufigste Dicke der Lamelle von 24 nm ermitteln, die wir bei den Experimenten für die niedrige Kristallisationstemperatur (126°C und 120°C) am Anfang der Kristallisation beobachtet haben (siehe 5.4.2.4).

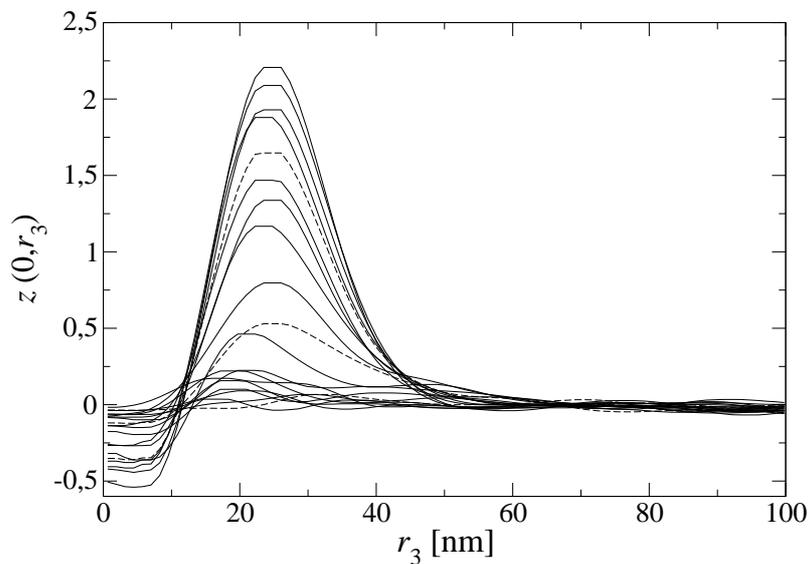


Abbildung 5.22. Die Evolution der IDFs der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 128°C als Funktion der Zeit. Die Kurven stellen 10s Schritte nach dem Abschrecken dar. Die gestrichelten Kurven entsprechen der Kristallisation nach 50s, 100s und 150s.

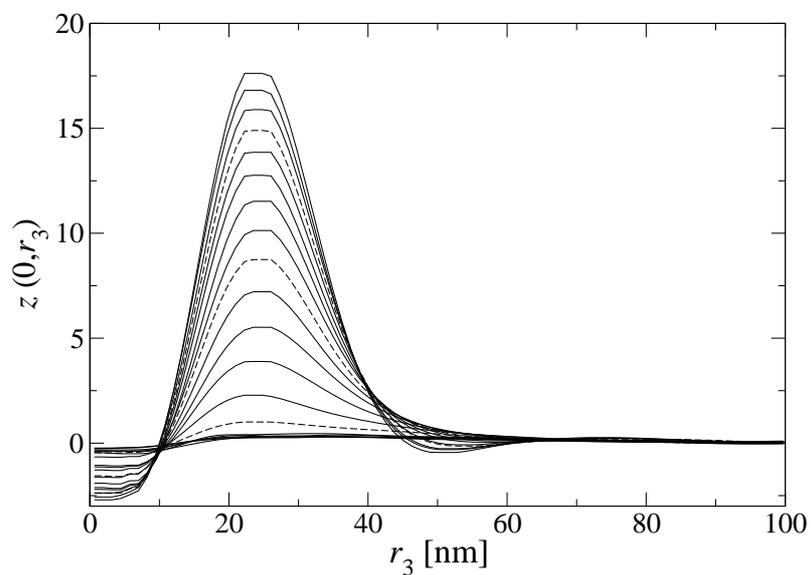


Abbildung 5.23. Die Evolution der IDFs der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 124°C als Funktion der Zeit. Die Kurven stellen 10s Schritte nach dem Abschrecken dar. Die gestrichelte Kurven entsprechen der Kristallisation nach 50s, 100s und 150s.

Vergleich der isothermen Kristallisation. Im Prinzip ist das Verhalten bei der isothermen Kristallisationen sehr ähnlich aber wenn man die Skalierung betrachtet, kann man erkennen, dass die Werte der IDF $z(0, r_3)$ bei hoher Kristallisationstemperatur auf einem niedrigen Niveau liegen. Dieses ist eine Andeutung, dass weniger Lamellen in dem ausgeleuchteten Volumen vorhanden sind als bei der niedrigen Kristallisationstemperatur (siehe Abb. 5.22 und 5.23). Der “primäre” Kristallisation bei einem niedrigen Unterkühlungsgrad findet unter dem idealen Prinzip von “**random car parking**”, während man bei einem hohen Unterkühlungsgrad doch eine geringe Korrelation zwischen benachbarten Lamellen sieht.

5.4.2 Der weitere Verlauf der isothermen Kristallisation.

In diesem Abschnitt wird der weitere Verlauf der orientierten isothermen Rekristallisation von einer hochorientierten Schmelze behandelt. Zuerst werden die direkten Beobachtungen aus den RKWS-Bildern behandeln. Dazu wird die Evolution einer isothermen Kristallisation bei 127°C präsentiert. Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht worden [41]. Die derzeitigen experimentellen Bedingungen am HASYLAB erscheinen als ausreichend, um Übersichtsstudien der Kristallisation von Polymeren durchzuführen. Die bessere Bedingungen an der ID02 sind nötig, wenn man den Beginn der Kristallisation untersucht oder die Zykluszeit von 30s auf 7s verringern möchte. Dazu werden weitere an der ID02 durchgeführte Versuche besprochen, die über einen Zeitraum von 30min mit einer Zykluszeit von 7s bei 130°C , 126°C und 120°C durchgeführt worden sind. Die Kristallgröße unterschiedlicher Domänen werden mit der CDF bestimmt und als Funktion der Kristallisationszeit dargestellt. Die Ergebnisse sind auch ausführlich veröffentlicht [46].

5.4.2.1 Direkte Beobachtungen der RKWS-Bilder während einer isothermen Kristallisation (bei 127°C).

Abb. 5.24 zeigt die Evolution der Nanostruktur während der isothermen Kristallisation des spritzgegossenen Materials sowie das folgende Abschrecken bis Raumtemperatur. Die isotherme Phase betrug 30min . In der Abb. 5.24 kann beobachtet werden, wie die isotherme Kristallisation anfängt. Ein “Intensitätsrücken” erstreckt sich am Meridian bis zu einem recht hohen Streuwinkelbereich 2.4min nach dem Abschrecken zur Kristalli-

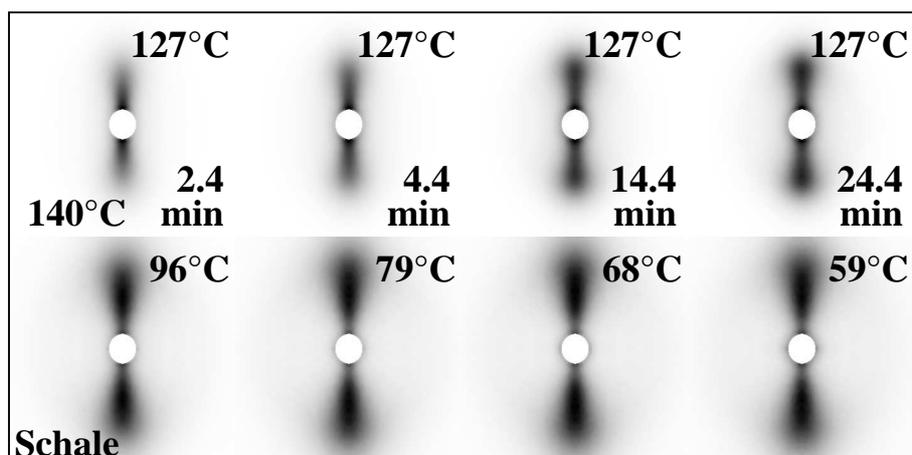


Abbildung 5.24. Darstellung der Evolution der harmonisierten Streubilder des spritzgegossenen Materials während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 127°C und beim Abkühlen nach 30 min Temperaturhaltezeit. Die ausgewählte Schmelztemperatur war 140°C. Jedes Streubild zeigt den Bereich $-0.04 \text{ nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.04 \text{ nm}^{-1}$ [41].

sationstemperatur. Beim Fortschreiten der isothermen Kristallisation wächst zunächst im Wesentlichen die Breite des “Intensitätsrückens”. Nach 14.4 min findet die Ausbildung von “Köpfen” auf dem “Intensitätsrücken” statt.

Nach 30 min ist die isotherme Phase abgebrochen worden und die Probe schnell auf Raumtemperatur abgekühlt worden (siehe Abb. 5.24, untere Reihe). Die Verbreiterung der “Köpfe” (Kopf → Keule) als Funktion der Zeit ist sehr deutlich. So zeigen die RKWS-Bilder, dass während des Prozesses die Perfektion der neu gebildeten Kristallite kontinuierlich abnimmt, was sowohl Dicke als auch laterale Ausdehnung betrifft. Zum Schluss kommen wohl nur noch granulare Kristallite hinzu. Die ultimative Struktur unterscheidet sich deutlich von der Struktur des Originalmaterials. Die Langperiode ist kleiner. Im Prinzip wird die selbe Evolution der RKWS-Bilder bei allen isothermen Kristallisationen unseres Materials aus der ruhenden Schmelze beobachtet.

Interpretation der direkten Beobachtungen. Eine wohl begründete Interpretation der Serie der Streubilder ist schwierig, solange man die Daten nicht auswertet. Allerdings beobachtet man in Verlauf der Kristallisation immer, dass ein meridionaler Strich entsteht, der sich mit der Zeit keulenartig verbreitert, wobei ein Langperiodenmaximum heranwächst. Dabei bildet sich zuerst der innere Teil der späteren Langperioden – “Köp-

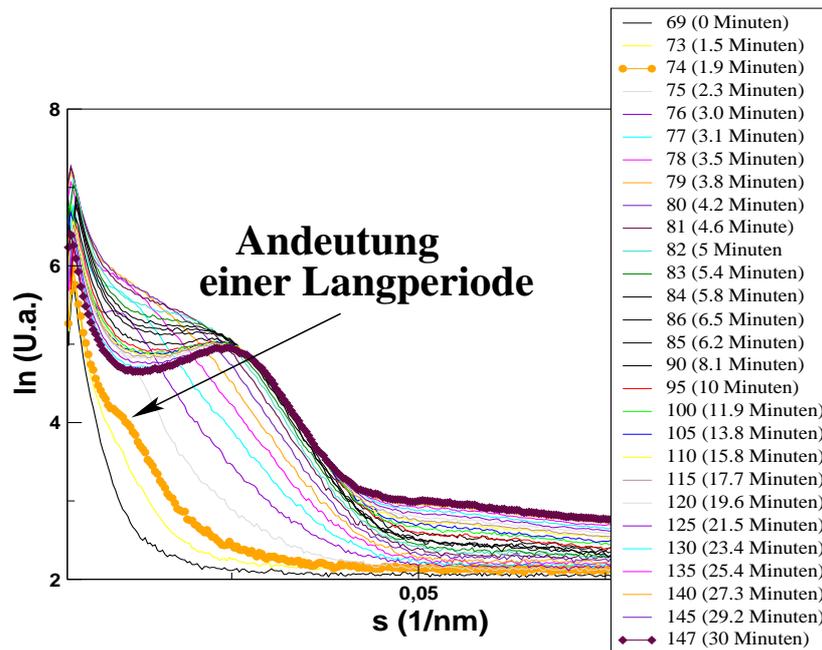


Abbildung 5.25. Darstellung eines meridionalen Schnittes jedes Streubildes als Funktion der Kristallisationszeit während der isothermen Phase bei einer Temperatur von 120°C . Die Probe wurde in der isothermen Phase 30min gehalten.

fe". Es ist nicht so, dass ein langer meridionaler Strich mehr und mehr seine anfänglich gute Orientierung verliert. Aus dem beobachteten Verlauf kann man schließen, dass sich zunächst weit ausgedehnte Lamellen mit größerer Langperiode bilden. Im weiteren Verlauf der Kopfbildung entstehen dann immer kleinere Domänen in immer kleineren Langperioden. Diese Korrelation zwischen Ausdehnung der Lamellen und ihren Langperioden führt zu den keulenförmigen Reflexen. Wenn wir diesen Prozess akzeptieren, dann ist auch eine Interpretation des Anfangs beobachteten Wachstums des engen meridionalen Strichs möglich. Wahrscheinlich beschreibt der meridionale Strich eine Struktur, in der weit ausgedehnte Lamellen beliebige Langperioden erzeugen. Das meridionale Wachstum deutet dann auf eine Abnahme der mittleren Langperiode.

5.4.2.2 Schnitte entlang des Meridians aus den RKWS–Streubildern als Funktion der isothermen Kristallisationszeit.

Die im letzten Abschnitt diskutierten Beobachtungen zeigen dass ein statistischer Mechanismus den Beginn des Kristallisationsprozesses unseres Materials beherrscht. Anhand

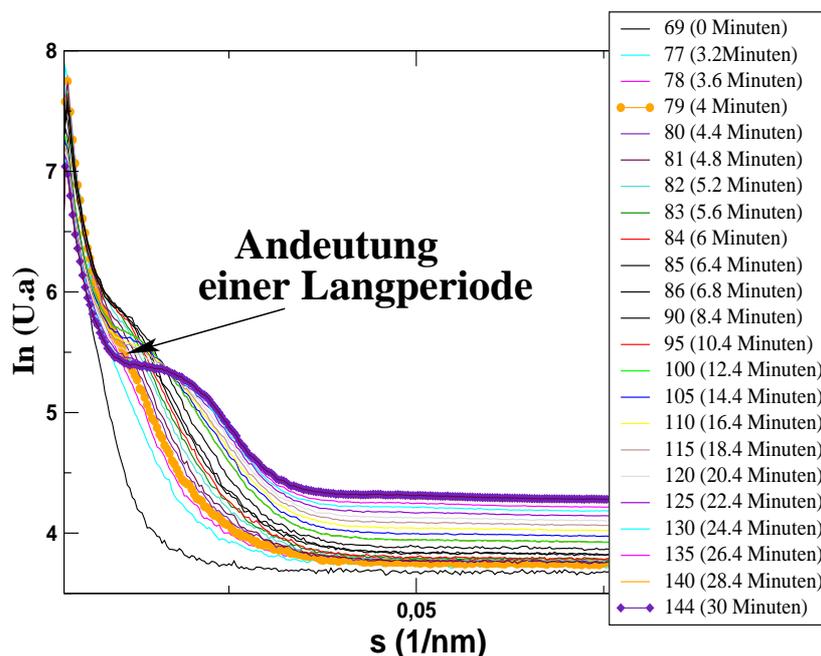


Abbildung 5.26. Darstellung eines meridionalen Schnittes jedes Streubildes als Funktion der Kristallisationszeit während der isothermen Phase bei einer Temperatur von 126°C . Die Probe wurde in der isothermen Phase 30min gehalten.

der direkten Evolution der aus den RKWS-Bildern entlang des Meridians extrahierten Kurven wird die Entstehung der Langperiode für verschiedene isotherme Kristallisationstemperaturen (120°C , 126°C und 130°C) beobachtet. Das Zweck ist die grobe Bestimmung des Zeitpunktes, bei dem der statistische Prozess sich ändert und die dünneren Kristalle entstehen, um Ordnung ins Chaos zu bringen. Um das Verhalten und die Änderungen besser zu erkennen, wird der Logarithmus der Intensität dargestellt. Die Kurven des ersten und letzten Streubildes werden verstärkt dargestellt, damit die Änderungen der Langperiode deutlich werden.

Bei hohem Unterkühlungsgrad (Kristallisation bei 120°C). In der Abb. 5.25 kann die Entstehung und Evolution der Langperiode während der isothermen Phase beobachtet werden. Man kann erkennen, dass eine Langperiode schon nach 1.9min beobachtet wird. Dieses Phänomen erfolgt relativ schnell. Der Reflex wird nur in der logarithmischen Intensität sichtbar. Daher ist der Anteil von korrelierten Kristallen verschwindend gering und unser Prozess läuft zu Anfang statistisch. Als Funktion der Kristallisationszeit kann

5.4 Isotherme Kristallisation der spritzgegossenen Proben.

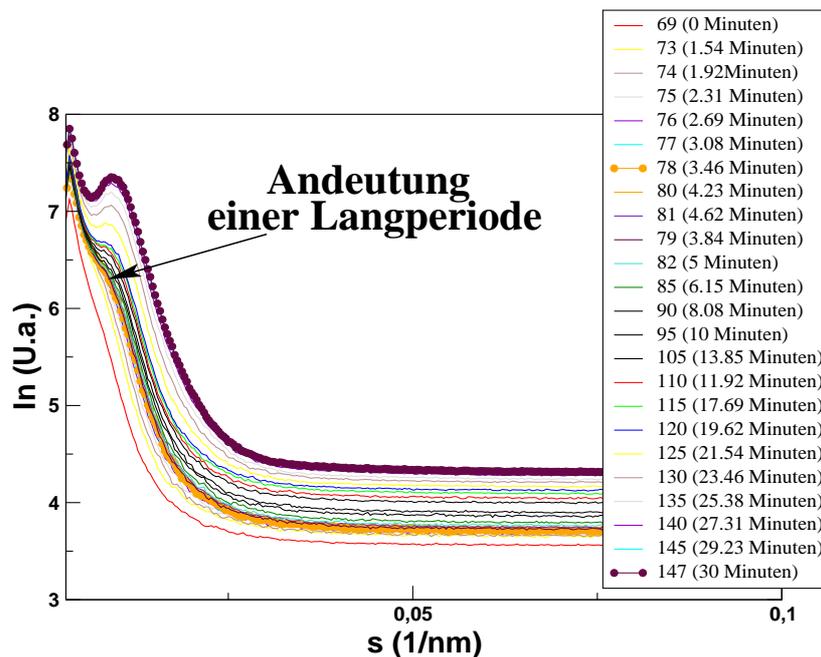


Abbildung 5.27. Darstellung eines meridionalen Schnittes jedes Streubildes als Funktion der Kristallisationszeit, während der isothermen Phase bei einer Temperatur von 130°C . Die Probe wurde in der isothermen Phase 30min gehalten.

die Verschiebung zu größeren s -Werte verfolgt werden. Diese Beobachtung deutet auf eine Abnahme der Langperiode hin, das heißt, dünnere Kristalle entstehen zwischen den vorhandenen. Am Ende der isothermen Kristallisation wird eine ziemlich breite Langperiodenverteilung beobachtet und es gibt eine schwache Andeutung einer Langperiode zweiter Ordnung, was auf Korrelationen hindeutet, die über die in statistischen **“random car parking”-prozess** vorkommende Korrelation zwischen benachbarten Lamellen hinausgeht.

Bei mittlerem Unterkühlungsgrad (Kristallisation 126°C). In der Abb. 5.26 kann der Kristallisationsprozess bei einer Kristallisationstemperatur von 126°C verfolgt werden. Nach 4min wird erst die Entstehung der Reflexe beobachtet. Daher herrscht die chaotische Kristallisation für eine längere Zeit, aber auch hier ändert sich der Mechanismus. Sobald der verfügbare Platz knapp wird, startet wieder die Entstehung gestörter Kristalle und wir beobachten mehr Korrelation zwischen den kristallinen Domänen. Als Funktion der Zeit wird eine Abnahme der Langperiode beobachtet.

Bei niedrigem Unterkühlungsgrad (Kristallisation 130 °C). Die Abb. 5.27 zeigt die Evolution der Langperiode entlang des Meridians bei der isothermen Kristallisation von 130 °C. 3.5 min nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur wird ein Peak auf dem Meridian beobachtet. Als Funktion der Kristallisationszeit ändert sich die Position des Peaks kaum, also die Lücke zwischen den korrelierten Domänen bleibt fast konstant. Dagegen wird die Breite des Peaks immer schmaler, das zeigt, dass die Langperiodenverteilung als Funktion der Zeit enger als bei den anderen Kristallisationstemperaturen wird. Diese Ergebnisse zeigen dass die vorhandenen Lamellen sich perfektionieren, indem sie dicker werden (das wird ausführlich in Abschnitt 5.4.2.3 diskutiert). Am Ende des Kristallisationsprozesses sieht man keine Langperiode zweiter Ordnung, wie bei der niedrigen Kristallisationstemperatur.

Schlussfolgerungen aus den direkten Beobachtungen. Im Prinzip ist der weitere Kristallisationsverlauf unseres Materials bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen sehr ähnlich. Bei allen Kristallisationstemperaturen wird eine Abnahme der Langperiode (auch wenn sie klein ist z.B. bei 130 °C) beobachtet und die Insertion neuer Lamellen (“auf dem Parkplatz”) ist die einfachste Erklärung für dieses Phänomen. Die Temperatur zeigt sich als der wichtigste Parameter, über den der Kristallisationsprozess aus der ruhenden Schmelze beeinflusst werden kann. Wenn man eine hohe Kristallisationstemperatur wählt, betrachtet man den statistischen Kristallisationsprozess für eine längere Zeit. Danach haben die gebildeten Lamellen genügend Zeit zur Reifung, was sich auch auf die Verteilung der Langperioden auswirkt.

5.4.2.3 CDF–Analyse für die isotherme Kristallisation bei hoher Kristallisationstemperatur (130 °C).

Hier wird erst die höchste isotherme Kristallisation behandelt. Der Grund ist, dass bei hoher Temperatur die Strukturbildung langsamer erfolgt und man ihre Phase mit der CDF–Analyse klarer erkennen kann (z.B das Kristallwachstum der Lamelle, Entstehung von “Blöckchen”, etc). Erst wird der Kristallisationsprozess und die wichtigsten Beobachtungen in der CDF und in den RWWS–Bildern präsentiert. Zum Schluss wird die Evolution der mit der CDF–Analyse bestimmten Kristallitgrößen als Funktion der Kristallisationszeit dargestellt.

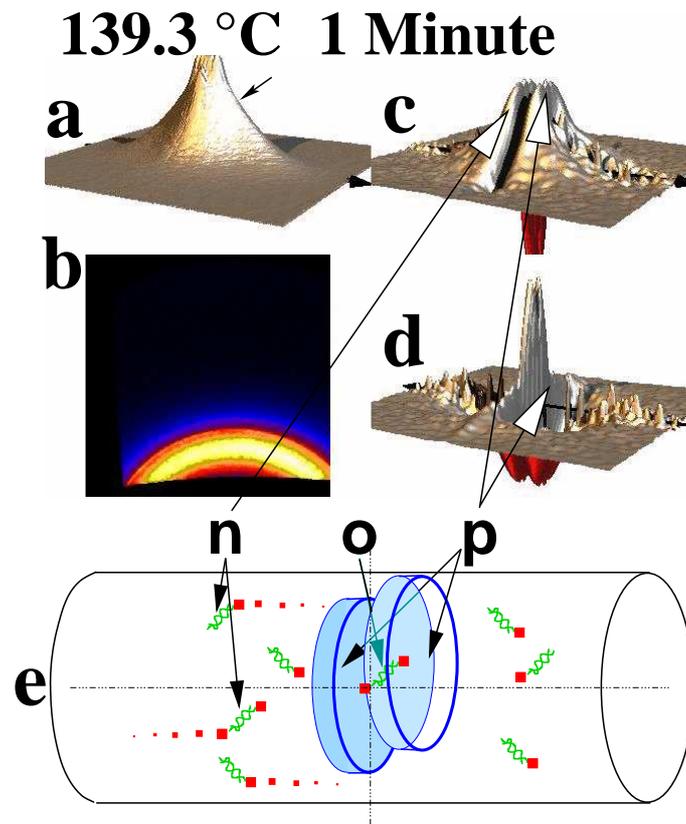


Abbildung 5.28. Die Entstehung der ersten Lamelle 1 *min* nach dem Abschrecken. Die gemessenen Streudaten-*a*) RKWS-Bild und *b*) RWWS-Bild-. Die Langperiode in dem RKWS-Bild ist zu erkennen (mit einem kleinen Pfeil markiert). Das RWWS-Bild zeigt keine Reflexe, nur amorphes Halo. *c*) Positive Seite der CDF. *d*) Negative Seite der CDF. *e*) Skizze der entstehenden Nanostruktur. *n*) 4 diffuse Peaks neben dem Meridian beschreiben die RADs. *o*) laterale Verschiebung von Zwillingslamellen.

Die Visualisierung des Wachstums der Lamelle. In Abb. 5.28 können die RKWS- und RWWS-Bilder sowie die entsprechenden CDFs 1 *min* nach dem Abschrecken beobachtet werden. Schon bei diesem Zeitpunkt wird ein Peak auf der positiven Seite der CDF zwischen der schon erklärten “Kissenstruktur” deutlich beobachtet. Dieser Peak beschreibt die häufigste Dicke der ersten Lamelle (siehe Abb. 5.28*p*). Weil der Peak sich genau zwischen den RADs befindet, ist die häufigste Dicke der Lamelle gleich groß wie die Länge der RADs in Faserrichtung (24 *nm*). Außerdem wird ein dreieckförmiger Peak auf dem Äquator in der negativen Seite der CDF beobachtet, der nur auftritt, wenn die Domänen lamellarform besitzt [34] (siehe Abb. 5.28*d*). Leider kann man nicht die la-

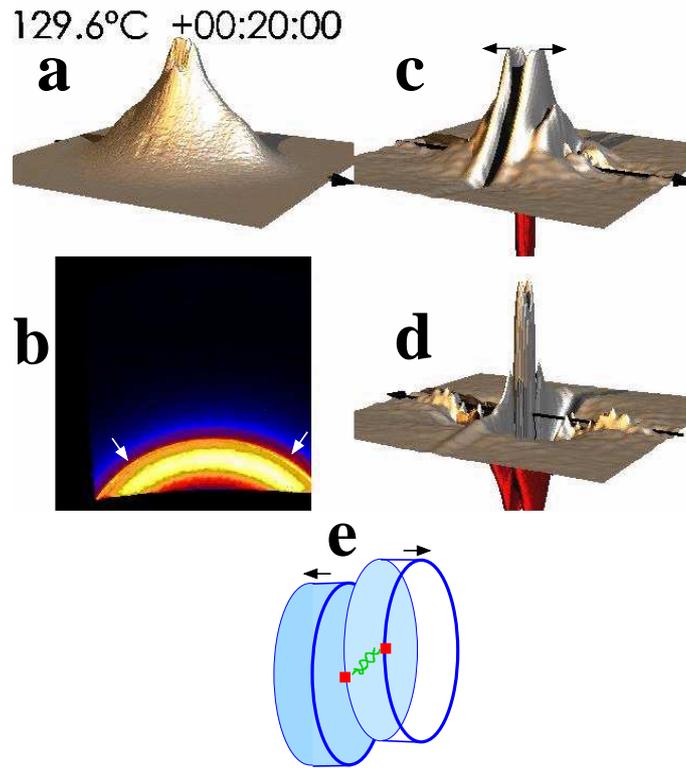


Abbildung 5.29. Kristallisation bei 130°C . *a)* Das RKWS–Bild nach 20min bei der isothermen Phase. *b)* Das RWWS–Bild nach 20min bei der isothermen Phase. Die Pfeile zeigen die orientierte Kristallisation *c)* Die entsprechende positive Seite der CDF. Die Pfeile zeigen die Dickewachstumsrichtung der Lamelle *d)* Die entsprechende negative Seite der CDF. *e)* Eine Skizze für das Dickewachstum der Lamelle.

terale Ausdehnung von der Lamelle bestimmen, weil die Peaks von den *RADs* sehr stark sind und die Breite des Lamellenpeaks verschleiern.

Abb. 5.29 zeigt den fortgeschrittenen Kristallisationsprozess (20min nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur). Die positive Seite der CDF zeigt die in der Zeit gewachsene Lamellen. Kleine Pfeile in 5.28c deuten an, wie sich der zentrale Peak der kristallinen Domänen bewegt. Die Lamelle wird dicker, aber der Abstand zwischen benachbarten Lamellen bleibt konstant. Zu diesem Zeitpunkt sind nur wenige Blöckchen vorhanden. Außerdem zeigt das RWWS–Bild eine gewisse Orientierung der Kristallite (siehe Abb. 5.29b).

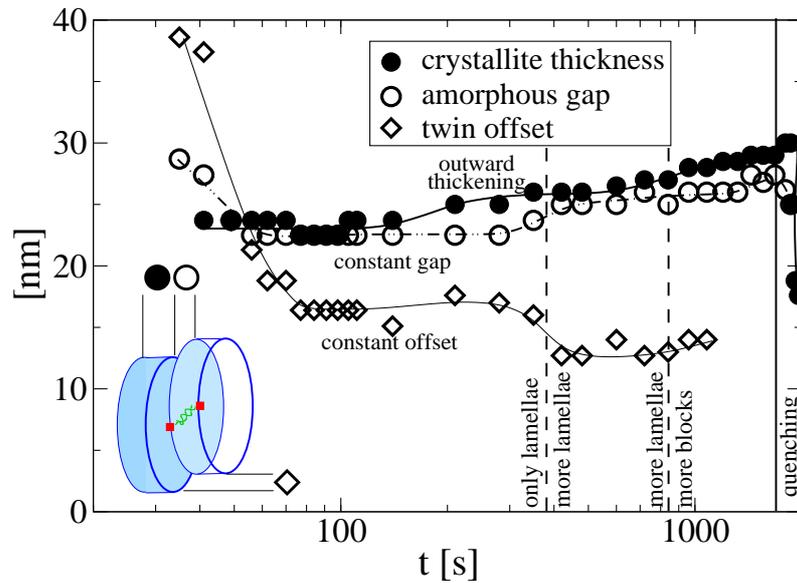


Abbildung 5.30. Die mit der CDF–Analyse bestimmten Nanostrukturparameter während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 130°C und beim Abschrecken zur Raumtemperatur [44].

Evolution der mit der CDF–Analyse bestimmten Nanostrukturparameter.

In der Abb. 5.30 ist die Evolution der Nanostrukturparameter bei der isothermen Kristallisation von 130°C als Funktion der Zeit dargestellt. Die Kristallisation fängt 35 s nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur an. Während der ersten 100 s ist die häufigste Dicke der Lamelle 24 nm (Abb 5.30, gefüllte Kreise). Die Dicke der amorphen Schicht zwischen den Lamellen sinkt schnell von 30 nm auf 23 nm (Abb 5.30, offene Kreise). Die Werte bleiben 5 min lang konstant. Die häufigste laterale Verschiebung zwischen den Zwillingslamellen (Abb 5.30, Diamanten) sinkt schnell bis auf 16 nm . Während der nächsten 4 min bleibt sie konstant. Während der ersten 5 min liegt die laterale Ausdehnung der Lamelle bei 100 nm . In der Periode zwischen 2 und 5 min kann beobachtet werden, wie die Lamelle dicker wird (auf 27 nm) währenddessen bleibt der Abstand zwischen den Lamellen konstant. Außerdem steigt in dieser Zeit in der RWWS die Orientierung der Kristallreflexe.

5 min nach dem Abschrecken zur isothermen Phase beobachtet man die Entstehung von kleinen Kristalliten (Blöckchen). Die laterale Verschiebung zwischen den Zwillingslamellen sinkt dramatisch und man kann sie nach 20 min nicht mehr bestimmen. Die häufigste Dicke der Domänen wächst weiter bis auf 30 nm . Diesmal können wir diese Zunah-

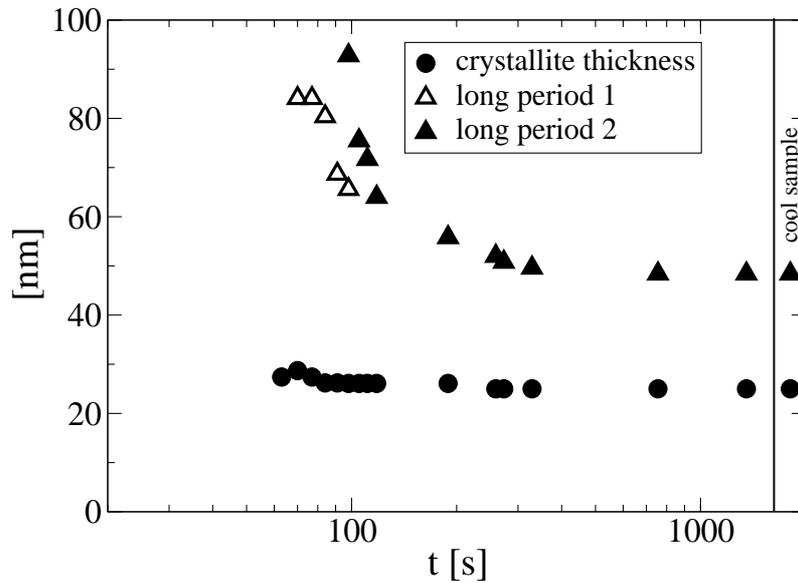


Abbildung 5.31. Die mit der CDF–Analyse bestimmten Nanostrukturparameter während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 126°C und beim Abschrecken zur Raumtemperatur [44].

me nicht als ein Wachstum vorhandener Lamellen interpretieren, weil zu dieser Zeit viele kleine Kristallite neu entstehen. Weil dabei die RWWS–Bilder völlig isotrop werden, sind diese Kristallite nicht orientiert.

Während des Abschreckens bis Raumtemperatur nach der isothermen Phase (30min) sinkt die häufigste Dicke der Lamelle (wie die Abb. 5.30 zeigt).

5.4.2.4 CDF–Analyse für die isotherme Kristallisationen bei niedrigen Temperaturen (126°C und 120°C).

Hier werden die beiden niedrigen Kristallisationstemperaturen (126°C und 120°C) zusammen behandelt, weil sie keinen großen Unterschied aufweisen.

Evolution der mit der CDF–Analyse bestimmten Nanostrukturparameter.

In der Abb. 5.31 sind die mit der CDF–Analyse bestimmten Kristallitgröße als Funktion der Kristallisationszeit für die isotherme Phase bei 126°C dargestellt.

Während der isothermen Phase bei 126°C kann man eine langsame Abnahme der häufigsten Dicke der Lamelle (5.31, gefüllte Kreise) von 24nm bis 20nm verfolgen. Am

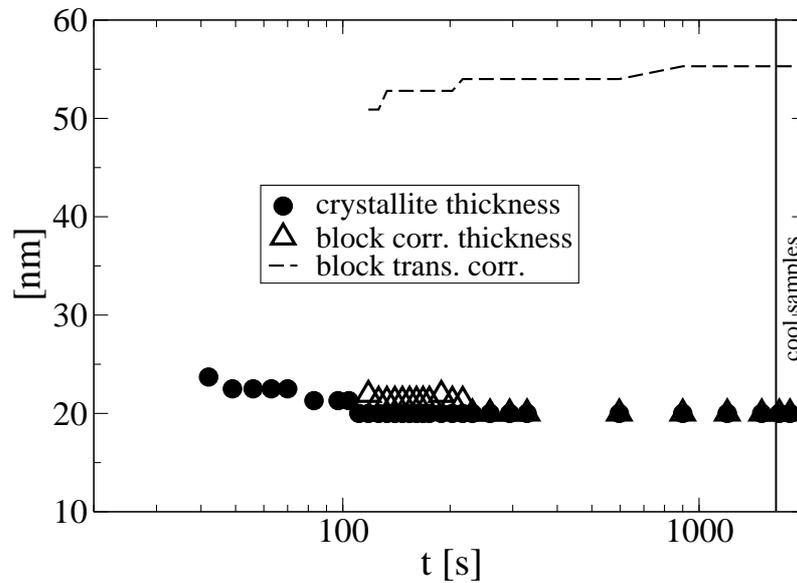


Abbildung 5.32. Die mit der CDF–Analyse bestimmten Nanostrukturparameter während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von 120°C und beim Abschrecken zur Raumtemperatur [44].

Anfang der isothermen Phase können zwei deutliche Langperioden (5.31, Dreiecke) bestimmt werden. Diese Langperiode entstehen 2 min nach dem Abschrecken zu der Kristallisationstemperatur. Am Anfang des Kristallisationsprozesses sinkt die Langperiode relativ schnell. Dieses Phänomen ist eine Andeutung, dass die Kristallisation ein statistischer Prozess der Platzierung von Kristallen ist (engl: “**random car parking**” [127]). 5 min nach dem Abschrecken bleiben die Kristallitgröße konstant, auch wenn man die Probe bis Raumtemperatur abschreckt. Der laterale Abstand zwischen den entstandenen Böckchen beträgt 45 nm .

Die Evolution der kristallinen Parameter bei der isothermen Phase von 120°C ist in der Abb. 5.32 dargestellt. Man kann sehen, wie die häufigste Dicke der Lamelle schneller abnimmt als bei der Temperatur von 126°C (von 24 nm auf 20 nm). Schon nach 2 min bei der isothermen Phase ist die Anwesenheit von “Satelliten” (Blöckchen neben den vorhandenen Lamellen) deutlich (Abb. 5.32, offene Dreiecke). Nach 4 min können wir keine Dynamik mehr sehen. Der schräge Abstand zwischen den Blöckchen nimmt leicht zu (von 50 nm zu 55 nm). Wir sehen auch, dass das Abschrecken bis Raumtemperatur keinen Einfluss auf die Kristallitgröße hat.

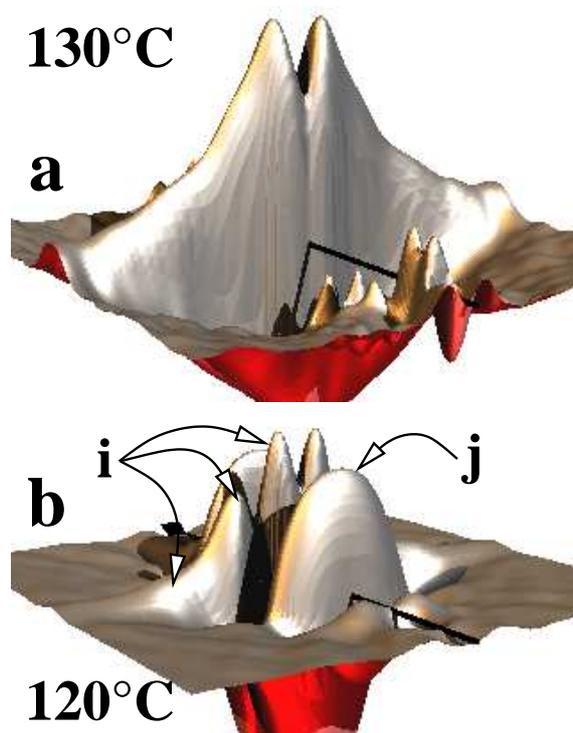


Abbildung 5.33. Die negative CDFs für die verschiedene Kristallisationstemperatur (a) bei 130°C und (b) bei 120°C, 90s nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur. Die CDFs zeigen einen Bereich von $-150\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 150\text{nm}$. Die Faserrichtung ist mit einem Pfeil markiert.

Hauptsächliche Unterschiede zwischen den isothermen Kristallisationen laut CDF-Analyse. Bei den niedrigen Kristallisationstemperaturen wird die frühere Entstehung von Blöckchen beobachtet. Das Resultat ist eine Überlagerung von kristallinen Domänen und daher wird die Bestimmung der Kristallitgröße mit der CDF-Analyse schwerer. In der Abb. 5.33 kann man dieses Phänomen besser erkennen. Die negative Seite der CDF bei einer Kristallisationstemperatur von 130°C zeigt eine Funktion, die entlang des Äquators als Funktion von dem Abstand monoton abläuft. Diese Funktion beschreibt eine Lamelle. Zum Gegensatz zu den Kristallisationstemperatur von 120°C. In diesem Fall kann einen gespaltete Peak entlang des Äquator betrachtet werden. Dieser Peak beschreibt Blöckchen, die in einer Ebene nebeneinander liegen (siehe Abb. 5.33 b, i).

Eine andere Beobachtung ist, dass sobald diese Blöckchen vorkommen, erhält man eine starke Langperiode, die überhaupt nicht bei der isothermen Phase von 130°C dabei ist,

also diese Blöckchen verursachen eine gute Korrelation in Faserrichtung mit anderen kristallinen Domänen (siehe Abb. 5.33 *b, j*). In dem Fall der höheren Kristallisationstemperatur herrscht der statistische Prozess vor und man kann keine Andeutung der Langperiode auf der negativen Seite der CDF beobachten (siehe Abb. 5.33 *a*).

Die Kristallitgröße zeigen eine wenige Dynamik als bei höheren Kristallisationstemperatur während der isothermen Phase und des nachfolgenden Abschrecken. Außerdem ist die häufigste Lamelledicke bei der höheren Kristallisationstemperatur größer als bei den niedrigeren Kristallisationstemperaturen.

5.5 Nicht–isotherme Kristallisation der spritzgegossenen Probe.

Übersicht. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von nichtisothermen Kristallisationsexperimenten des spritzgegossenen Materials diskutiert. Kühlraten von $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [41, 42] und von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [46] wurden gewählt. Da das spritzgegossene Ausgangsmaterial schon bei Betrachtung mit dem bloßen Auge zwei unterschiedliche Zonen zeigt, werden jeweils Proben aus der klaren Mantelzone oder aus der weißen Kernzone präpariert, geschmolzen und kristallisiert. Die beobachteten Kristallisationsmechanismen bei der Probenarten sind gleich. Ebenso wie bei der isothermen Kristallisation finden wir den Mechanismus des “random car parking” [41, 42, 124, 125], der von einer Füllung des Volumens mit imperfekten Kristalliten gefolgt wird. Im Gegensatz zur isothermen Kristallisation bei hoher Temperatur setzt die Bildung der imperfekten Kristalle aber viel eher ein.

Unterschiede zwischen Kern– und Mantelmaterial findet man beim Temperaturfenster für die Schmelzentemperatur, bei dem orientierte Kristallisation auftritt. Für das Mantelmaterial liegt dieses Fenster um 1°C höher als für das Kernmaterial. Industriell interessant ist dieser Befund, weil wir beim Tempern eines Werkstücks immer einen Temperaturgradienten mit von außen nach innen abnehmender Temperatur erzeugen werden. Tempern der gesamten “Faser” bei einer Außentemperatur die für den Mantel ideal ist führt also zu einer auch für den Kern idealen Temperatur und das rekristallisierte Material erhält eine einheitlichere Nanostruktur als das spritzgegossene Ausgangsmaterial. Wählen wir

für Kern und Schale gleiche Schmelzentemperaturen, dann zeigen sich im Kristallisationsexperiment signifikante Unterschiede bei den Parametern der Struktur.

5.5.1 Kühlrate $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Direkte Beobachtungen der Streubilder.

Abb. 5.34 zeigt typische RKWS-Bilder des spritzgegossenen Polyethylens sowohl beim Schmelzen als auch bei der nachfolgenden Kristallisation. Die Serie von Abb. 5.34a zeigt in der obersten Zeile das Schmelzen. Bei 140°C ist die semikristalline Struktur vollständig aufgeschmolzen. In den beiden Zeilen darunter ist der Verlauf der nichtisothermen Kristallisation ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) dargestellt. Man sieht schon bei 125°C deutlich den typischen meridionalen Strich, der auf eine statistische Plazierung der kristallinen Lamellen hindeutet. Ab 117°C ist außen am Strich die Bildung eines “Kopfes” mit einem echten Intensitätsmaximum zu beobachten. Schon bei der isothermen Kristallisation haben wir diese Streubilder analysiert und auf die Insertion gestörter, wenig ausgedehnter Lamellen in der Mitte zwischen den primären Lamellen zurückgeführt.

Die Serie von Abb. 5.34b zeigt entsprechende Streubilder einer Probe aus dem Kern des Spritzgußstabes ebenfalls kristallisiert von einer Schmelzentemperatur von 140°C . Die Streubilder zeigen einen ähnlichen Kristallisationsverlauf wie das Mantelmaterial, allerdings sind die sekundären Lamellen hier deutlich weniger perfekt als beim Mantelmaterial.

Diesen Effekt kann man auch beim Mantelmaterial erzeugen, wenn man die Schmelzentemperatur um 1°C erhöht. Geht man noch weiter und erhöht die Schmelzentemperatur für das Mantelmaterial auf 142°C , dann finden wir den interessanten Prozess, der in Abb. 5.34c dargestellt ist. Wir beobachten gleichzeitig in derselben Probe eine hochorientierte und eine isotrope Kristallisation. Der Übergang von der orientierten zur isotropen Kristallisation erfolgt also nicht durch allmähliche Verschlechterung der allgemeinen Orientierung. Stattdessen wird so lange die Bildung hochorientierter Lamellen beobachtet, wie überhaupt ein Orientierungsgedächtnis vorhanden ist. Wenn das Orientierungsgedächtnis irgendwo in der Probe gelöscht ist, tritt isotrope Kristallisation ein. Diese Beobachtung passt gut zu unserer Vorstellung vom Orientierungsgedächtnis im Schlaufen Netzwerk. Solange die Schlaufen beim Schmelzen nicht in die (orientierten) unverschlaufenen

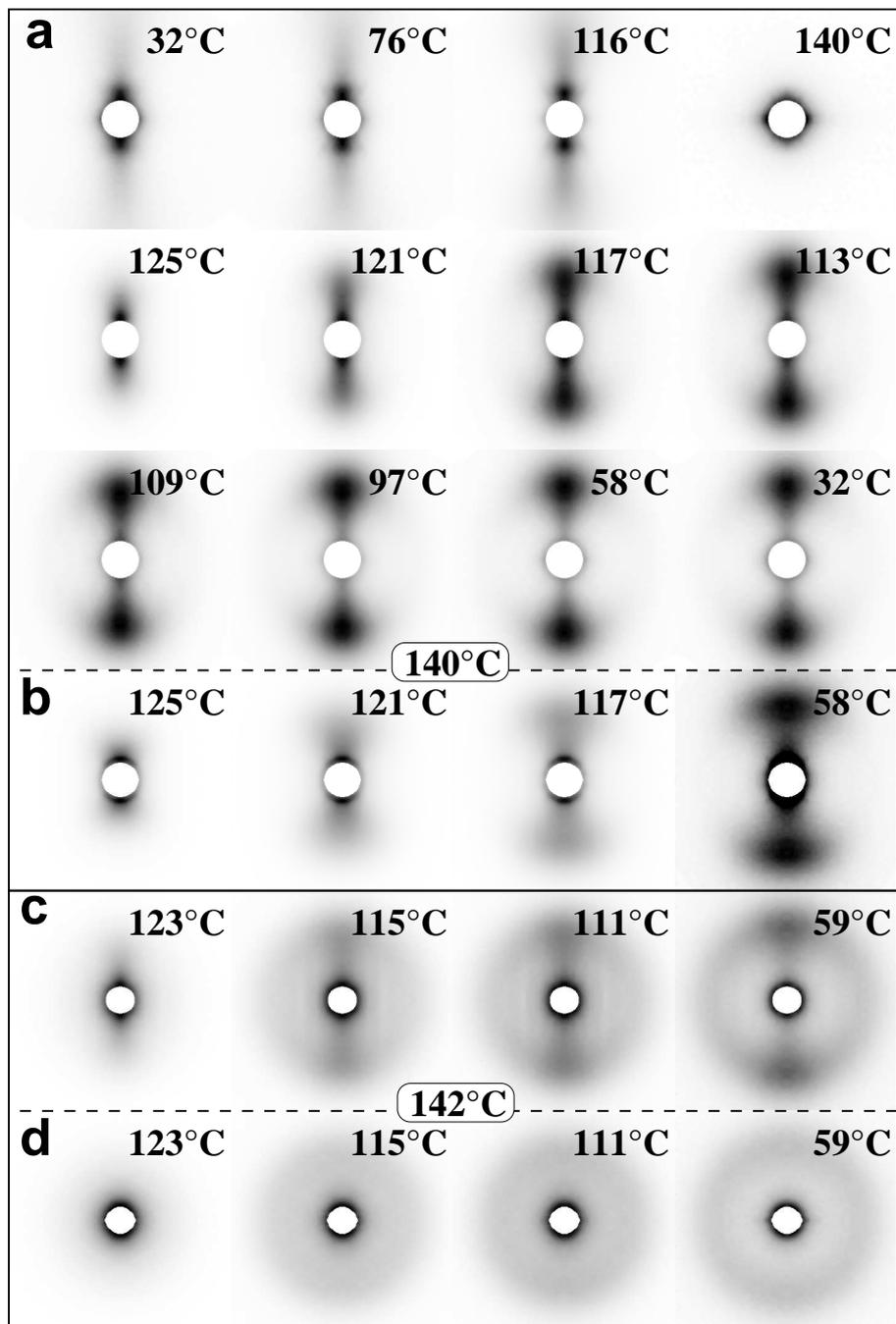


Abbildung 5.34. Darstellung der Evolution eines hochorientierten Polyethylens während der Schmelze und folgende nicht–isotherme Kristallisation bis Raumtemperatur . *a)* Schmelzen und Kristallisation des Mantelmaterials während der nicht–isothermen Kristallisation. *b)* Nicht–isotherme Kristallisation des Kernes. Die Schmelzentemperatur für beide Proben war 140°C. *c)* Nicht–isotherme Kristallisation des Mantelmaterials, welche bei einer Temperatur von 142°C geschmolzen wurde. *d)* Nicht–isotherme Kristallisation des Kernes, welcher bei einer Temperatur von 142°C geschmolzen wurde. Jedes Streubild zeigt den Bereich von $0.04\text{nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.04\text{nm}^{-1}$. Die Kühlrate war jeweils $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

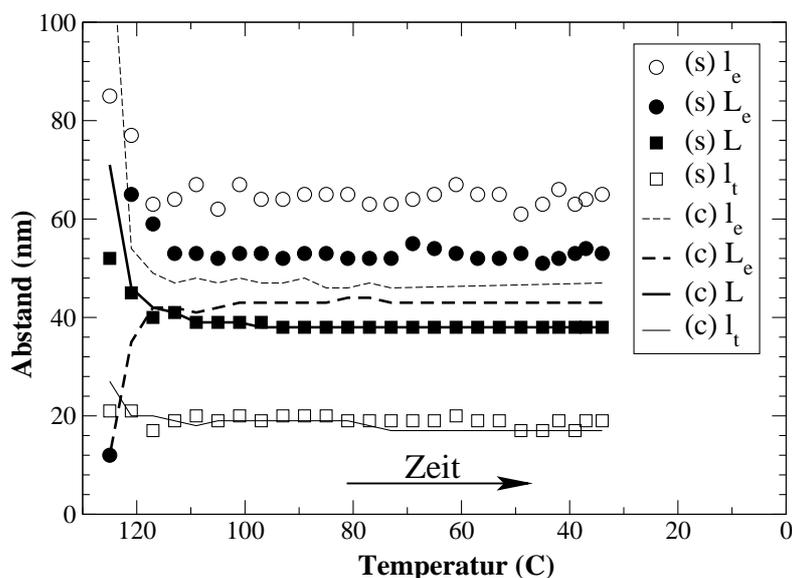


Abbildung 5.35. Die Evolution der Kristallgrößenparameter während der nicht-isothermen Kristallisation des Mantelmaterials (*s*) und Kernmaterial (*c*) bis Raumtemperatur. l_e ist die laterale Ausdehnung der Lamelle. L_e , die laterale Korrelation zwischen den Langperioden. L , die Langperiode und l_t , die häufigste Dicke der Lamelle.

Bereiche hineinlaufen, werden in diesen unverschliffenen Bereichen auch wieder die Kristalle erzeugt.

Bemerkenswert ist hier außerdem, dass der isotrope Ringreflex sein Maximum während der gesamten Kristallisation beim Maximum des orientierten Reflexes zeigt. Auf diesen Befund stützen wir unsere These, dass die orientierte Kristallisation wahrscheinlich auch die wesentlichen Vorgänge bei der Kristallisation der ruhenden Schmelze eines isotropen Polyethylens korrekt beschreibt.

Abb. 5.34d zeigt die Kristallisation des Kernmaterials bei 142°C . Hier ist die Schmelzentemperatur generell für eine orientierte Kristallisation zu hoch. Das Orientierungsgedächtnis wird vollständig gelöscht und es entsteht ein isotropes Material.

5.5.2 Kühlrate 2°C . CDF-Analyse.

Weil für eine CDF-Analyse nur die hochorientiert kristallisierenden Proben klare Ergebnisse zeigen, ist hierfür die Schmelzentemperatur von 140°C ausgewählt worden. Abb. 5.35 zeigt die Nanostrukturparameter, die Lage und Ausdehnung der Peaks in der

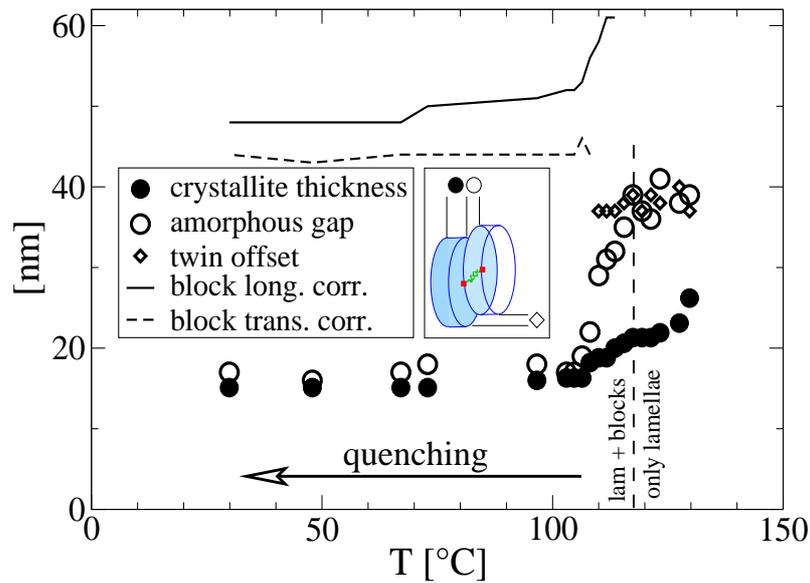


Abbildung 5.36. Die mit der CDF–Analyse bestimmten Kristallitgröße während des Abschreckens bis Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [44].

CDF bestimmt worden sind. Man erkennt, dass die häufigsten Schichtdicken (l_t) für Schalenmaterial (s) und Kernmaterial (c) gleich verlaufen. Auch die Langperioden (L) sind identisch. Bei der Reihung der Domänen in Faserrichtung spielt also der Unterschied zwischen Schalen– und Kernmaterial keine Rolle. Anders sieht es bei der lateralen Ausdehnung (Perfektion) der Lamellen aus. Im Schalenmaterial (Symbole) liegen die Werte deutlich höher als im Kernmaterial (Linien). So wie im Kern die Domänen des spritzgegossenen Stabes keine große laterale Ausdehnung gezeigt haben, entwickeln sich auch bei der Rekristallisation keine ausgedehnten Lamellen. Für das Kernmaterial wird das Orientierungsgedächtnis also in kleineren entschlauchten Bereichen gespeichert (die *RADs* unseres Modells vom Orientierungsgedächtnis), die sich schon bei geringerer Temperatur zerstören lassen als die ausgedehnten *RADs* des Mantelmaterials.

5.5.3 Kühlrate $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. CDF–Analyse.

Um ein zeitaufgelöstes Experiment bei einer Kühlrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchführen zu können, reicht die Anlage am HASYLAB nicht aus. Wir haben das entsprechende Experiment also an der ESRF durchgeführt.

Bei einer Abkühlung aus einer Schmelze von 140°C finden wir keine Unterschiede mehr zwischen Schale und Kern des Spritzgußstabes. Die CDF zeigt ein völlig anderes Bild als bei der langsamen Abkühlung. Deshalb lassen sich bei diesem schnellen Prozess andere Nanostrukturparameter direkt aus der CDF extrahieren. Abb. 5.36 zeigt die entsprechenden Kurven. Erste Kristallite werden bei einer Temperatur von 130°C beobachtet. So lange die Temperatur noch oberhalb von 118°C liegt, beobachtet man in der CDF lamellenförmige kristalline Strukturen. Danach werden mehr und mehr wenig ausgedehnte Kristallite ("Blöckchen") beobachtet.

Solange nur Lamellen entstehen, nimmt ihre mittlere Dicke mit abnehmender Temperatur deutlich ab (von 24nm auf 20nm). Sobald die Blöckchen dominieren, bleibt die mittlere Dicke konstant bei 15nm . Interessant ist, dass die Blöckchen während des Kühlprozesses sowohl in Faserrichtung als auch quer dazu deutliche Korrelationen zeigen.

5.6 Die semikristalline Endstruktur als Funktion der Temperaturführung bei Kristallisationsexperimenten aus ruhender Schmelze.

Nach jedem unserer Experimente haben wir auch ein Streubild bei Raumtemperatur aufgenommen. So kann der Einfluß der Temperaturführung auf die ultimative Nanostruktur bei der Kristallisation aus der ruhenden Schmelze analysiert werden.

Abb. 5.37 zeigt in der Zusammenfassung die Domänenseite einer Reihe von CDFs bei Raumtemperatur. Wir erkennen unabhängig von der Temperaturführung gleiche Domänendickenverteilungen. Nur in der seitlichen Ausdehnung der Domänenpeaks gibt es Unterschiede, die sich aber im Wesentlichen auf eine Variation des Verhältnisses zwischen Lamellen und Blöckchen (imperfekte Kristalle) beschränken. Auch erkennt man deutlich den Einfluß einer nicht vollständig geschmolzenen Lamellenstruktur auf die Endstruktur der Materialien nach der Kristallisation.

Bei Raumtemperatur beobachten wir niemals eine ausschließlich auf Lamellen basierende Struktur. Immer sind auch beträchtliche Anteile der Kristallite in Blöckchen organisiert, die sowohl in Faserrichtung als auch quer dazu mit ihren Nachbarn korreliert sind. Die RWWS ist bei Raumtemperatur immer isotrop. Weil der Übergang von anisotroper RWWS zu isotroper RWWS mit dem Auftreten der sekundären Blöckchen verbunden ist,

5.6 Die semikristalline Endstruktur als Funktion der Temperaturführung bei Kristallisationsexperimenten aus ruhender Schmelze.

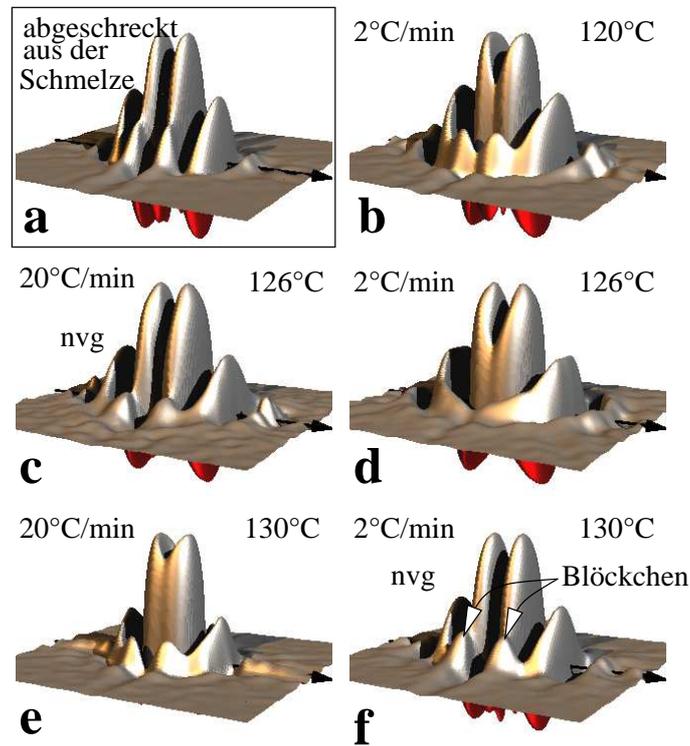


Abbildung 5.37. Die CDF–Analyse der orientierten Rekristallisation eines hochorientierten Polyethylens bei Raumtemperatur nach verschiedenen Kristallisationsbedingungen. Jede positive Seite der CDF zeigt einen Bereich von $-150\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 150\text{nm}$. Der Pfeil zeigt den Faserrichtung. Die Kristallisationsparameter werden aufgezeichnet. Die Abkürzung “nvg” steht für die Proben, die nicht vollständig geschmolzen waren nach der 2min bei der ausgewählten Schmelzentemperatur [44].

gehen wir davon aus, dass die sekundären Blöckchen nicht orientiert sind. Die schließlich hohe Orientierung der RKWS-Bilder wird also durch die Tatsache konserviert, dass sich die sekundären Blöckchen in die Lücken zwischen den orientierten Lamellen einfügen müssen. Die Mischung aus Lamellen und Blöckchen kann durch Variation der Temperaturführung beeinflusst werden. Blöckchen werden einheitlicher und größer, wenn das Material nach der isothermen Phase abgeschreckt wird (siehe Abb. 5.37 c und e). Der Anteil an Blöckchen wird vergrößert, wenn die Kristallisationstemperatur niedrig gewählt wird (siehe Abb. 5.37 a und b).

Proben, die unbeabsichtigt nicht vollständig geschmolzen sind, zeigen in Richtung des Äquators ausgedehnte Peaks auf der positiven Seite der CDF (siehe Abb. 5.37 a, c und f) wie beim spritzgegossenen Ausgangsmaterial, während man bei gut geschmolzenen

Proben “gebogene” Peaks (siehe Abb. 5.37 *b, d, e*) beobachtet. Diese Biegung ist auf die Überlagerung des zentralen kristallinen Peaks mit zwei seitlich verschobenen amorphen Peaks zurückzuführen (Unsere kristallinen Zwillingslamellen, die quer zur Faserrichtung gegeneinander verschoben sind. Siehe Abb. 5.36.

5.7 Kanalpressen und orientierte Kristallisation von Polyethylen.

Übersicht. Neben dem bisher beschriebenen Spritzgußverfahren eignet sich auch das in dieser Doktorarbeit entwickelte Kanalpressverfahren zur Herstellung hochorientierter Polymerproben. Wir zeigen hier, dass auch dieses Material bei vorsichtigem Aufschmelzen sein Orientierungsgedächtnis behält und anschließend aus der ruhenden Schmelze hochorientiert kristallisiert.

Beim Kanalpressen ist der wesentliche Parameter zur Erzeugung des hochorientierten Vormaterials die Schmelzentemperatur. Genau wie beim Spritzguß entsteht nur dann hochorientiertes Material, wenn die Schmelzentemperatur so gering ist, dass die Schmelze eine hohe Viskosität besitzt. So können sich die Ketten orientieren.

Hier präsentieren wir Ergebnisse von am HASYLAB durchgeführten Schmelz- und orientierten Rekristallisationsversuche des kanalgepreßten Vormaterial. Im Vergleich mit dem spritzgegossenen Vormaterial zeigen schon die RKWS-Bilder deutliche Strukturunterschiede. Die Langperiode der kanalgepreßten Proben sind kleiner und die Lamellen weniger weit ausgedehnt. Leider reicht die Zeitauflösung am HASYLAB nicht für eine detaillierte Untersuchung des Rekristallisationsverhalten aus, aber auch hier lassen die Daten auf den selben Kristallisationsmechanismus (“**random car parking**”) wie beim spritzgegossenen Material schließen. Schließlich entsteht auch hier beim Abkühlen auf eine Blöckchenstruktur – imperfekte, wenig ausgedehnte Lamellen setzen sich genau in die Mitte der amorphen Schichten zwischen den primären Lamellen und halten auch innerhalb dieser Schichten, also in laterale Richtung, einen Vorzugabstand ein.

5.7.1 Die Struktur des kanalgepreßten Vormaterials.

Abb. 5.38 zeigt die CDF des kanalgepreßten Vormaterials. Entlang des Meridians beobachtet man nur zwei Peaks. Quer zur Faserrichtung zeigen die Hauptpeaks deutliche

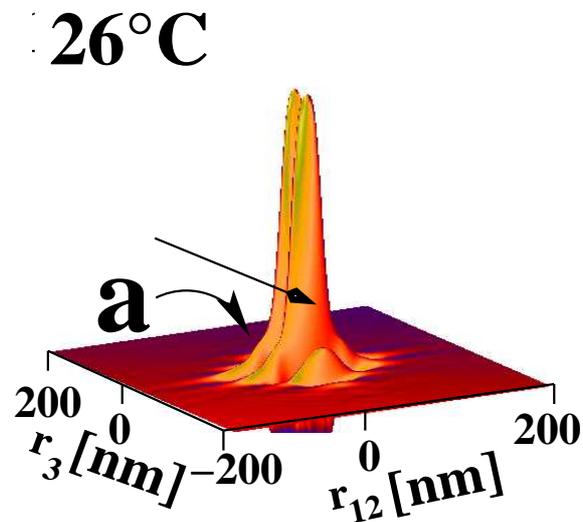


Abbildung 5.38. Darstellung der Ausgangsnanostruktur bei einer Temperatur von 26°C. *a*) Kleine Modulationen, die eine Andeutung für vorhandene Blöckchen sind. Diese Blöckchen sind um die Lamellen herum entstanden. Der Pfeil zeigt die Faserrichtung.

Modulationen (Abb. 5.38”a”). Relativ wenig ausgedehnte Lamellen (“Blöckchen”) ordnen sich hier also auch lateral an (zentraler Block mit “Satelliten”). Das kanalgepreßte Vormaterial zeigt also eine ähnliche Struktur wie das rekristallisierte Spritzgußmaterial (vgl. Abb. 5.6). Aus der CDF bestimmen wir eine häufigste Lamellendicke von 16 nm und eine Langperiode 37 nm. Leider läßt sich die laterale Ausdehnung wegen der Überlagerung von Lamellen- und Blöckchenpeaks nicht bestimmen.

5.7.2 Isotherme Kristallisation der orientierten Schmelze.

Abb. 5.39 zeigt ausgewählte RKWS-Bilder des kanalgepreßten Vormaterials, die beim Schmelzen (5.39a), bei der isothermen Kristallisation (5.39b) und beim Abkühlen (5.39c) aufgenommen worden sind. Jedes Streubild zeigt einen Bereich von $-0.066 \text{ nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.066 \text{ nm}^{-1}$. Die beobachteten Reflexe liegen parallel zur Faserrichtung.

Das Ausgangsstreubild zeigt breite Reflexe in Faserrichtung (siehe Abb. 5.39, bei einer Temperatur von 26°C). Als Funktion der Temperatur (z.B. bei 122°C) beobachtet man eine Zunahme der Langperiode. Bei einer Temperatur von 134°C sind sogar 2 Lang-

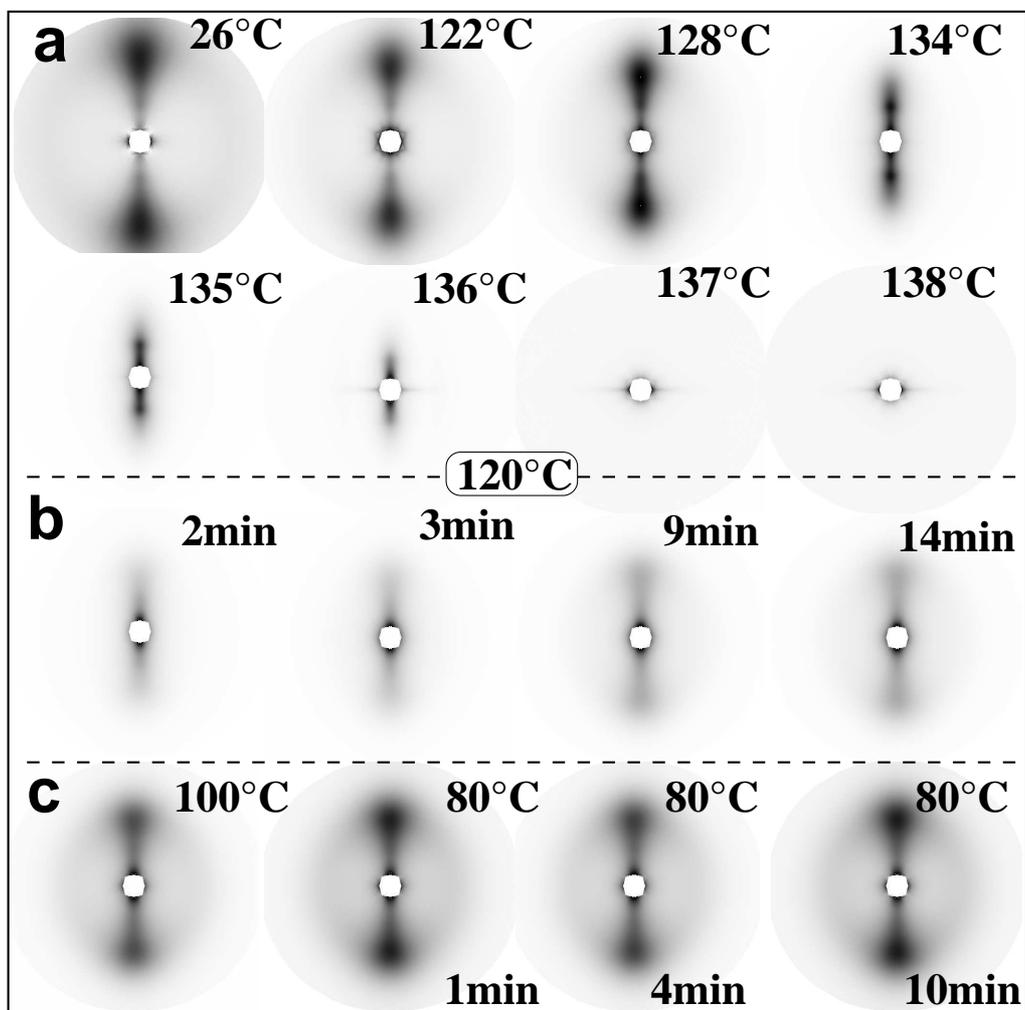


Abbildung 5.39. a) Evolution der Streubilder während des Schmelzens des mit der Kanalpresse hochorientierten Polyethylens bis zur ausgewählten Schmelztemperatur (138°C). b) Die isotherme Phase bei einer Temperatur von 120°C . c) Abschrecken auf niedrige Temperaturen. Die isotherme Phase bei 80°C als Funktion der Zeit ist dargestellt. Jedes Streubild zeigt einen Bereich von $-0.066 \text{ nm}^{-1} \leq s_{12}, s_3 \leq 0.066 \text{ nm}^{-1}$.

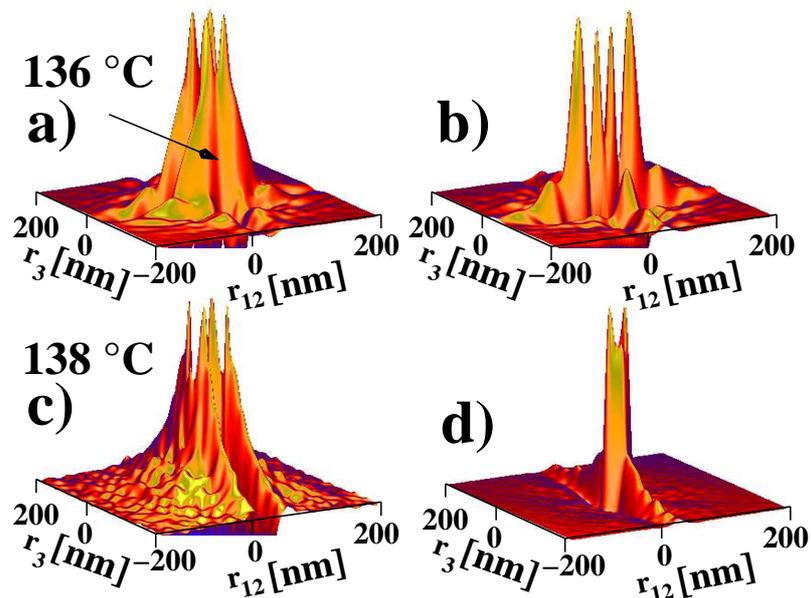


Abbildung 5.40. Darstellung der CDF in der Nähe der ausgewählten Temperatur. *a)* Die positive Seite der CDF bei einer Temperatur von 136°C . *b)* Die negative Seite der CDF bei einer Temperatur von 136°C . *c)* Die positive Seite der CDF bei der ausgewählten Schmelzentemperatur (138°C). *d)* Die negative Seite der CDF bei der ausgewählten Schmelzentemperatur (138°C). Die CDFs zeigen einen Bereich von $-200\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 200\text{nm}$.

perioden zu sehen und die Reflexe befinden sich bei kleineren s -Werten und sie sind nicht mehr so breit (siehe Abb. 5.39, bei einer Temperatur von 134°C).

Bei einer Temperatur von 135°C sieht man dicke und gut ausgedehnte Lamellen. Noch einen Grad höher (136°C) ist die zweite Langperiode nicht mehr zu sehen und nur die dicksten Lamellen sind vorhanden. Bei der ausgewählten Schmelzentemperatur (138°C) beobachtet man keine RKWS und die Nanostruktur ist weggeschmolzen.

2min nach dem Abschrecken zur Kristallisationstemperatur erscheint ein Strich auf dem Meridian. Nach 9min sehen wir die Entstehung eines Langperiodenmaximums. Das Streubild ändert nicht mehr nach 14min der isothermen Kristallisation.

Weil man keine größere Dynamik aus den direkte Streubilder während den folgenden Minuten beobachten konnte, sind die Probe schnell ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) bis zu einer Temperatur von 100°C und danach auf 80°C abgekühlt worden. Während dieser Phasen kann beobachtet werden, wie die Reflexe auf dem Meridian stärker werden (siehe Abb. 5.39 *c*).

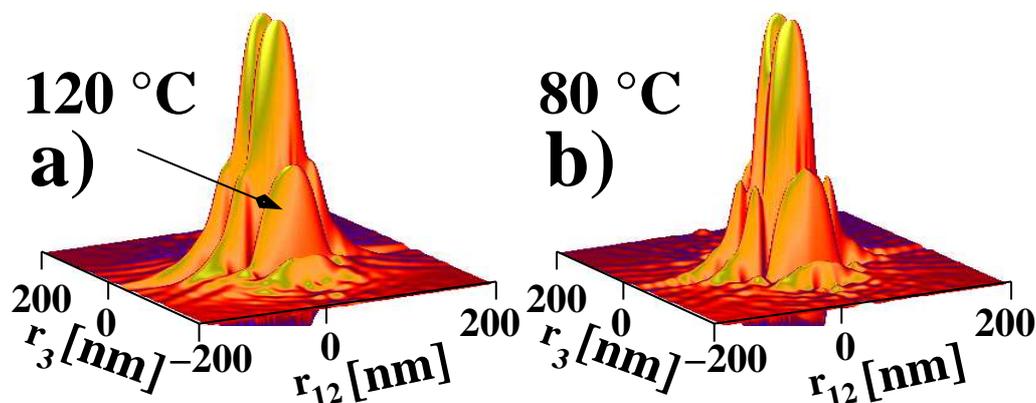


Abbildung 5.41. Logarithmische Darstellung der CDFs des hochorientierten gepressten Polyethylens. a) Die CDF nach der isothermen Phase bei einer Temperatur von 120 °C. b) Die CDF nach dem Abschrecken bis zu einer Temperatur von 80 °C. Jedes Streubild zeigt einen Bereich von $-200\text{nm} \leq r_{12}, r_3 \leq 200\text{nm}$. Der Pfeil zeigt die Faserrichtung.

Deutliche Veränderungen sieht man als Funktion der Temperatur. Während der isothermen Phase bei 80 °C ist dagegen eine Änderung zu erkennen.

5.7.3 Strukturänderung beim Aufschmelzen.

Abb. 5.40 zeigt zwei CDFs, die die Nanostruktur des kanalgepressten Materials in der Nähe der Schmelzentemperatur und bei Eintritt der Schmelze beschreiben. Ein Vergleich von 5.40a mit 5.8 zeigt, dass sich bei 136 °C die Hauptpeaks auf dem Meridian in jeweils zwei Maxima aufgespalten haben. Auf der negativen Seite der CDF sieht man die Korrelationen zwischen den in einer Ebene angeordneten “Blöckchen”. (siehe Abb. 5.40b)) Hieraus lässt sich schließen, dass die Lamelle in “Blöckchen” zerfällt. Die Abb. 5.40c) und d) zeigen das fast geschmolzene Material. Die beobachtete *RADs*-Struktur (Abb. 5.40c) und die Reihenkeimstruktur (Abb. 5.8d) sind so auch beim Schmelzen des spritzgegossenen Materials beobachtet worden (siehe Abb. 5.8), wenn das Material sich der Schmelzentemperatur nähert.

Interpretation aus der Ergebnisse. Die Streubilder des Ausgangsmaterial beschreiben ein kristallines System mit dünnen Kristallen in Faserrichtung. Die Proben

besitzen eine kleinere Langperiode als die spritzgegossenen Proben. Die Zunahme der Langperiode kann man mit dem Schmelzen der dünneren Kristalle, die einen Großteil des Volumens im Ausgangsmaterial, beherrschen, in Verbindung bringen und so kommen nur noch die dickeren Lamellen zu Erscheinung. Laut der Streubilder ist der Kristallisationsprozess ähnlich wie bei den spritzgegossenen Proben.

5.7.4 Nanostruktur des abgekühlten Materials.

Abb. 5.41 zeigt die Nanostruktur in der CDF nach der isothermen Phase und dem Abschrecken auf niedrige Temperatur (80°C). Während der isothermen Phase sieht man Domänen, die auf Lamellen und "Blöckchen" hindeuten. Die häufigste Dicke der Lamelle betrug 22 nm und die Langperiode 44 nm .

Als Funktion der Temperatur sieht man, wie die Dicke der "Blöckchen" einheitlicher wird. Die laterale Ausdehnung der Lamelle ist nicht eindeutig zu bestimmen, weil die kleinen Peaks den großen verschleiern. Bei einer Temperatur von 80°C kann man die Dicke der "Blöckchen" bestimmen (63 nm , siehe Abb.5.41 *b*). Die Dicke der Lamelle beträgt 20 nm und die Langperiode 42 nm .

6 Zusammenfassung

Orientierte Proben–Herstellung und experimentelles Konzept.

Es wurden zwei Verfahren (Hochdruckspritzguss und Kanalpressen) so optimiert, dass sich mit ihnen sehr hoch orientierte Polymerproben herstellen ließen. Der wichtigste Parameter während der Herstellung der Proben ist die Schmelztemperatur, welche niedrig genug war, um eine hohe Scherung zu erzeugen. Diese Scherung sorgte für hohe Orientierung der Ketten in Fießrichtung in beiden Verfahren.

Durch vorsichtiges Aufschmelzen dieser Polymerproben konnten wir das Orientierungsgedächtnis der verschlauften Schmelze behalten und die ruhende Schmelze orientiert kristallisieren. In der Kombination mit intensiver Synchrotronstrahlung und modernen 2D Detektoren wurden so Sequenzen von hochaufgelösten Röntgenstreubildern (Ultrakleinwinkelstreuung, Kleinwinkelstreuung und Weitwinkelstreuung) erhalten, welche die Bildung der Nanostruktur als Funktion des Temperaturprogramms beschreiben. Aus den beim Aufschmelzen erhobenen Daten ließen sich Aussagen über die Strukturbildung beim Hochdruckspritzguss und Kanalpressen gewinnen.

Unser spritzgegossenes Material besaß einen Mantel und einen Kern. Es wurde gesehen, dass die Orientierung besser im Mantel als im Kern war. Diese Ergebnisse ließen sich dadurch erklären, dass das Material an den Wänden der Spritzmaschine mit größerer Scherung und schnellerer Abkühlung konfrontiert wird als in der Mitte des Werkstücks [41].

Automatische Datenanalysemethoden wurden entwickelt, mit denen die Topologieinformation großer Serien von Streubildern extrahiert werden kann, ohne die Anwendung von Modellen. Mit einem vom Anleiter dieser Arbeit entwickelten Verfahren (CDF–Analyse [34]) wird ein Korrelationsbild der Nanostruktur erzeugt, dessen Entwicklung die Strukturbildungsmechanismen sichtbar macht.

Die Nanostruktur während der Schmelze. Die kristalline Ausgangsstruktur wurde bei der niedrigsten Temperatur meistens vollständig geschmolzen. Es wurde darauf geachtet, dass in den Streubildern keine Reflexe mehr auftraten. In manchen

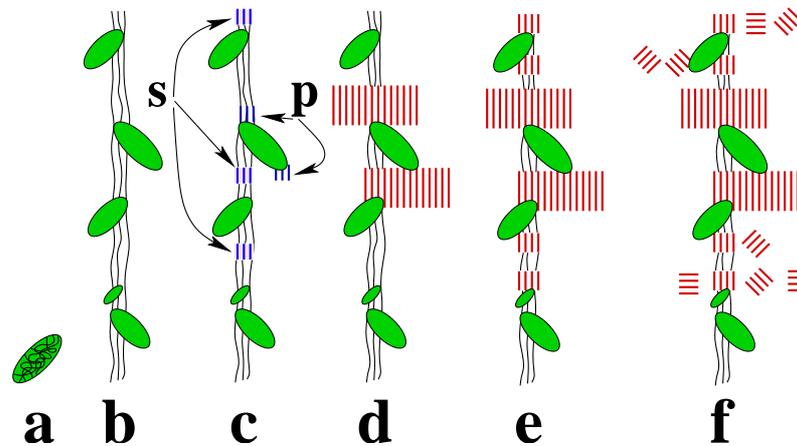


Abbildung 6.1. Skizze der Kristallisation eines hochorientierten Polyethylens aus der ruhenden Schmelze. *a)* Darstellung der Knoten (“verwickelte Strähnen”). *b)* Das Rückgrat ist eine Sequenz von Bündeln und Knoten. Es besteht nicht aus verstreckten Kettenkristallen. *c)* Der primäre Keim. *d)* Hauptkristallisation, das Wachstum der Lamellen an dem primären Keim. *e)* Der Anfang der Nachkristallisation mit der Entstehung von Blöckchen. *f)* Die Überbevölkerung von unorientierten kleinen Kristalliten (“Blöckchen”).

Fällen, auch wenn keine Reflexe mehr vorhanden waren, wurde durch die CDF–Analyse bestätigt, dass noch Reste der originalen Struktur übrig geblieben waren. Als Resultat wurde eine ähnliche kristalline Endstruktur als die original erhalten. Es wurde gefunden, dass die Langperiode sowie die häufigste Dicke der Lamelle als Funktion der Temperatur während der Schmelze steigen. Der Grund dafür ist, dass die kleinen Kristallite zuerst schmelzen und die dickeren bis zum Ende überleben. Solches Verhalten ist schon bekannt. Das Besondere in unseren Ergebnissen ist, dass das Zerfallen der Lamellen manchmal über Blöckchen visualisiert wurde (für beide Verfahren). Es wurde aber auch beobachtet, dass die Lamellen von ihren Seiten schmolzen.

In der Nähe der Schmelze sahen wir in der CDF–Analyse eine charakterische Struktur, die als “**RADs**” (row structure associated domains) bezeichnet wurde und beschrieben als eine Ansammlung von Bündeln und Knoten.

Anfang der Kristallisation. Mit der Kopplung der Röntgenklein– und –weitwinkelstreuung konnte man erkennen, dass eine Phasentrennung vor der Kristallisation stattfand, weil die RKWS–Reflexe vor den RWWS–Reflexen vorkamen, wenn man von einer vollständig geschmolzenen Probe ausgeht. Die Visualisierung der Nanostruktur bil-

dung mit der CDF-Analyse bestätigte die letzte Aussage und zeigte eine Funktion, die mit einem Modell niedriger Elektronendichtebereiche, welche Verschlaufungen enthalten, erklären ließ. Der Verlauf des Anfanges der Kristallisation stimmt mit der Modell der "spinodalen Entmischung" überein [6–10]. Solche charakteristische Struktur definierte man als "**Proto-Domänen**". Es wurde verfolgt, wie die erste kristalline Lamelle aus solch merkwürdiger Struktur entstand.

Das beobachtete Vorkommen der Isotropie der RWWS-Bilder zusammen mit der Anisotropie der RKWS-Bilder deuten auf das von Strobl vorgeschlagenen "Blöckchen-Modell" hin.

Kristallisation des Materials. In der hier präsentierten Untersuchung von Polyethylen finden wir deutliche Zeichen, dass der Kristallbildung eine Mesostruktur vorausgeht. Die beobachtete Mesostruktur läßt sich am ehesten als eine Struktur aus schlaufenreichen und schlaufenarmen Domänen beschreiben, wie andere Autoren vermuteten [128]. Jedenfalls setzt die Kristallbildung in den schlaufenarmen Domänen ein. Die Korrelationen der ersten Kristallite miteinander deuten auf Wechselwirkungen mit den verschlaufenen Domänen. Es gibt Hinweise darauf, dass die weitere Kristallisation über ein Zwischenstadium der von Strobl vorgeschlagenen Blöckchen erfolgt [11–13]. Allerdings ist die Kristallisation bei Polyethylen so schnell, dass sich dieses Stadium nicht mit hoher Signifikanz aus den Daten isolieren ließ. Der ganze Prozess für die Kristallisation ist in der Abbildung 6.1 dargestellt. Es ist im Wesentliche durch statistische Anordnung von Lamellen entlang der Faserachse gekennzeichnet.

Steigt im Verlauf die Besiedlungsdichte mit Kristalle über einen bestimmten Wert, ändert sich allerdings der Kristallisationsmechanismus im Polyethylen. Dünne, weniger weit ausgedehnte Lamellen setzen sich zentral in die verbliebenen Lücken. So kommt es ultimativ doch noch zu einer Korrelation zwischen den Lamellen, die besser ist als der statistische Prozess. Nur bei hoher Kristallisationstemperatur ist die Kristallisation so langsam, dass man über lange Zeit nur das "Einparken" der ausgedehnten Lamellen und ihre Perfektionierung (Dickenwachstum, Orientierung der Ketten senkrecht zur Lamellenoberfläche) beobachten kann (siehe Abbildung 6.2).

Bei der Kristallisation von Polyethylen aus der ruhenden Schmelze bildet sich generell keine gitterartige Struktur. Die entstehenden Lamellen sind zwar nahezu perfekt orientiert, doch entstehen sie an statistisch völlig zufälligen Orten. Der hier gefundene Mechanismus

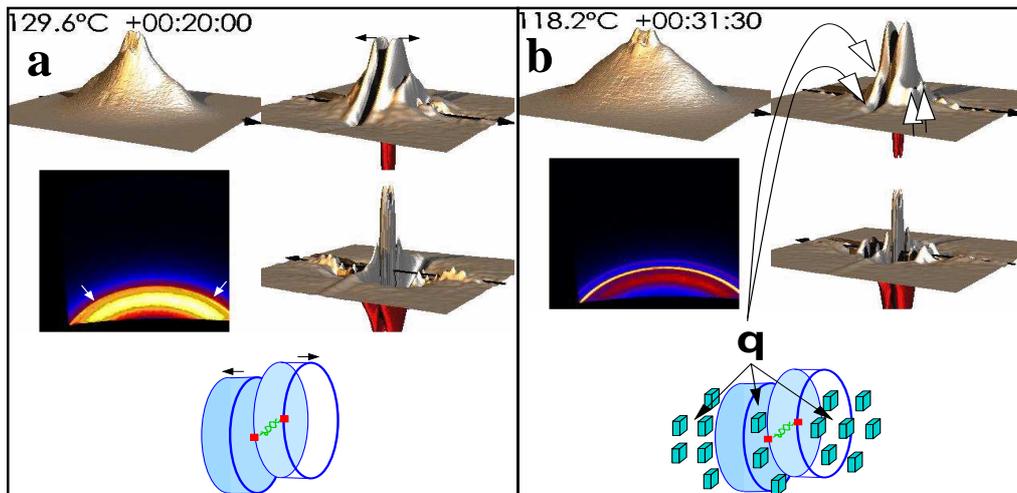


Abbildung 6.2. a) Die negativen und positiven Seiten der CDF sind nach 20 min bei der isothermen Phase dargestellt. Die Pfeile in der CDF zeigen das Wachstum der Lamelle. Die Orientierung in RWWS wird immer besser. b) Abschrecken zur Raumtemperatur. Der zentrale Peak bekommt daneben weitere kleinere Peaks. Das ist eine Andeutung für die Entstehung der Blöckchen. Solche kleinen Kristallite sind unorientiert. Das sehen wir in der Isotropie in den RWWS-Bildern.

ist der “Random Car Parking Process” (Rényi), der in der Polymerwissenschaft erstmals von J. Schultz [14] in mehreren Veröffentlichungen beschrieben wurde. Es wurde gezeigt [42], dass selbst in einem solchen Fall ein Langperiodenreflex beobachtet wird, wenn das Volumen nur ausreichend bevölkert wird. Schlußendlich stellt sich im Idealfall die von Rényi berechnete Grenzkristallinität ein.

Der Verlauf der Kristallisation bei den verschiedenen Temperaturprogrammen läuft über eine Mischung von Lamellen und Blöckchen. Bei der hohen Kristallisationstemperatur wurde die Entstehung der Blöckchen später gesehen als bei den niedrigen Kristallisationstemperaturen und die kristalline Parameter ließen sich besser mit der CDF-Analyse bestimmen, weil die Peaks sich nicht überlagerten.

Die Endstruktur nach den Temperaturprogrammen. Durch die Visualisierung der Nanostruktur konnte gesehen werden, dass die Endstruktur (bei Raumtemperatur) keine Funktion der termischen Behandlung war und sie bestand aus einer Mischung von primären (perfekten) und sekundären (imperfekten) Lamellen [44,46]. Dabei konnte die Zusammensetzung und Größe beider Arten von Kristallen mit den Prozessbedingungen variiert werden. Wenn man z.B. das Material aus einer hohen Kristallisation-

onstemperatur abschreckte, bekam man eine engere Dickenverteilung der imperfekten Lamellen. Die quantitative Analyse der Größe und Ausdehnung der Blöckchen ließ sich nicht durchführen, weil die Peaks in der CDF sich überlagerten. Es ist auch wichtig zu betonen, dass die Endstruktur unabhängig von ihrer vorherigen Geschichte immer von den imperfekten Lamellen aus kleinen “frustrierten” Kristalliten beherrscht wird. Solche Kristallite sind unorientiert.

Die Bedeutung hoch–aufgelöster Messungen. Die Kristallisation der Proben, welche mit der Kanalpresse hergestellt wurden, ließ sich nicht ausführlich analysieren, weil man nicht die Möglichkeit hatte, hoch–aufgelöste Messungen durchzuführen; aber die Mechanismen sahen ähnlich aus. Die Ergebnisse deuten auf einen statistischen Kristallisation und auf eine Schmelze über Blöckchen hin. Als Funktion des Abschreckens wurde die Entstehung von Blöckchen mit der CDF–Analyse bestätigt.

Literaturverzeichnis

- [1] Pearce, R.; Vancso, G. J. *Polymer* 1998; 39, 1237–1242.
- [2] Hobbs, J. K.; Humphris, A. D. L.; Miles, M. J. *Macromolecules* 2001; 34, 5508–5519.
- [3] Humphris, A. D. L.; Hobbs, J. K.; Miles, M. J. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 83, 6–8.
- [4] Strobl, G. *Prog. Polym. Sci.* 2006; 31, 398–442.
- [5] Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I. *Treatise on solid state chemistry*. N. B. Hannay, New York, 1976.
- [6] Ezquerra, T. A.; Lopez, C. E.; Hsiao, B. S.; Balta Calleja, F. J. *Phys. Rev.* 1996; 54, 989–992.
- [7] Imai, M.; Moris, K.; Mizukami, T.; Kaji, K.; Kanaya, T. *Polymer* 1992; 33, 4451–4457.
- [8] Olmsted, P. D.; Poon, W. C. K.; B., M. T. C.; Terril, N. J.; Ryan, A. J. *Phys. Rev. Lett.* 1998; 81, 373–376.
- [9] Imai, M.; Moris, K.; Mizukami, T.; Kaji, K.; Kanaya, T. *Polymer* 1992; 33, 4451–4457.
- [10] Dreezen, G.; Ivanov, D. A.; Nysten, B.; Groeninckx, G. *Polymer* 2000; 41, 1395–1407.
- [11] Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Strobl, G. *Polymer* 2000; 41, 8839–8848.
- [12] Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Sadiku, E.; Strobl, G. *New J. Phys.* 1999; 1, 17.1–17.29.
- [13] Hugel, T.; Strobl, G.; Thomann, R. *Acta Polym.* 1999; 50, 214–217.

-
- [14] Schultz, J. M.; Fischer, E. W.; Schaumburg, O.; Zachmann, H. G. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1980; *18*, 239–245.
- [15] Stephen, Z. D.; Cheng, M.; Cao, Y.; Wunderlich, B. *Macromolecules* 1986; *19*, 1868–876.
- [16] Hsiao, B. S.; KennCorwin, H. G.; Chu, D. K. W. *Polymer* 1993; *34*, 3996–4003.
- [17] Krüger, K. N.; Zachmann, H. G. *Macromolecules* 1993; *26*, 5202 – 5208.
- [18] Hsiao, B. S.; KennCorwin, H. G.; Chu, D. K. W. *Polymer* 1993; *34*, 3986–3995.
- [19] Lattimer, M. P.; Hobbs, J. K.; Hill, M. J.; Barham, P. J. *Polymer* 1992; *33*, 3971–3973.
- [20] Urban, V.; Panine, P.; Ponchut, C.; Bösecke, P.; Narayanan, T. *J. Appl. Cryst.* 2001; *36*, 809–811.
- [21] Bösecke, P.; Diat, O. *J. Appl. Cryst.* 1997; *30*, 867–871.
- [22] Somani, R. H.; Hsiao, B. S.; Nogales, A.; Srinivas, S.; Tsou, A. H.; Sics, I.; Baltá Calleja, F. J.; Ezquerro, T. A. *Macromolecules* 2000; *33*, 9385–9394.
- [23] Yamazaki, S.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Wataoka, I.; Yamada, K.; Tagashira, K. *J. Macromol. Sci. Part B: Physics* 2003; *B42*, 499–514.
- [24] Somani, R. H.; Yang, L.; Hsiao, B. H.; Fruitwala, H. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 2003; *B42*, 515–531.
- [25] Pennings, A. J.; Keil, A. M. *Kolloid Z* 1965; *205*, 160–162.
- [26] Elias, H.-G. *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*. Hüthig und Wepf, Zug, 1996.
- [27] Suaphol, P.; Lin, J.-S. *Polymer* 2001; *42*, 9617–9626.
- [28] Cho, K.; Saheb, D. N.; Choi, J.; Yang, H. *Polymer* 2003; *43*, 1407–1416.
- [29] De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Di Gennaro, M.; Auriemma, F. *Polymer* 2003; *44*, 1861–1870.

- [30] Song, H. H.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. *Macromolecules* 1990; 23, 870–876.
- [31] Bartczak, R. E.; Cohen, R. E.; S., A. A. *Macromolecules* 1992; 25, 5036–5053.
- [32] Bartczak, R. E.; Cohen, R. E.; Argon, A. S. *Macromolecules* 1992; 25, 4692–4704.
- [33] Lin, L.; Argon, A. S. *Macromolecules* 1992; 25, 4011–4024.
- [34] Stribeck, N. *J. Appl. Cryst.* 2001; 34, 496–503.
- [35] Ruland, W. *J. Appl. Cryst.* 1971; 4, 70–73.
- [36] Perret, R.; Ruland, W. *Colloid Polym. Sci.* 1971; 247, 835–843.
- [37] Brämer, R.; Ruland, W. *Makromol. Chem.* 1976; 177, 3601–3617.
- [38] Ruland, W. *Colloid Polym. Sci.* 1977; 255, 417–427.
- [39] Ruland, W. *Colloid Polym. Sci.* 1977; 255, 833–836.
- [40] Ruland, W. *Macromolecules* 1987; 20, 87–93.
- [41] Stribeck, N.; Almendarez Camarillo, A.; Cunis, S.; Bayer, R. K.; Gehrke, R. *Macromol. Chem. Phys.* 2004; 205, 1445–1454.
- [42] Stribeck, N.; Almendarez Camarillo, A.; Bayer, R. *Macromol. Chem. Phys.* 2004; 205, 1463–1470.
- [43] Stribeck, N.; Bayer, R.; Almendarez Camarillo, A.; Bösecke, P.; Gehrke, R. *Proc. Am. Chem. Soc. PMSE Prepr.* 2004; 91, 695–696.
- [44] Stribeck, N.; Bösecke, P.; Bayer, R.; Almendarez Camarillo, A. *Progr. Coll. Polym. Sci.* 2005; 130, 127–139.
- [45] Almendarez Camarillo, A.; Stribeck, N. *Fibr. Text. EE* 2005; 13, 27–29.
- [46] Stribeck, N.; Bayer, R.; Bösecke, P.; Almendarez Camarillo, A. *Polymer* 2005; 46, 2579–2583.
- [47] Pennings, A. J.; van der Mark, J. M. A. A.; Keil, A. M. *Kolloid Z.u.Polymer.Z* 1970; , 336–358.

- [48] Mackey, M. R.; Keller, A. *Polymer* 1973; *14*, 16–20.
- [49] Miles, M. J.; Keller, A. *Polymer* 1980; *21*, 1295–1298.
- [50] Rueda, D. R.; Ania, F.; Baltá Calleja, F. J. *Polymer* 1997; *38*, 2027–2032.
- [51] Wilkinson, A. N.; Ryan, A. J. *Polymer Processing and Structure Development*. Springer, London, 1998.
- [52] Fakirov, S., ed. *Oriented Polymer Materials*. Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York, 1996.
- [53] Pennings, A. J.; Keil, A. M. *Kolloid Z* 1965; *205*, 160–162.
- [54] Bayer, R. K. *Colloid Polym. Sci.* 1994; *272*, 910–932.
- [55] Hill, M. J.; Keller, A. *Colloid Polym. Sci.* 1981; *259*, 335–341.
- [56] Hill, M. J.; Barham, P. J.; Keller, A. *Colloid Polym. Sci.* 1983; *261*, 721–735.
- [57] Hobbs, J. K.; Miles, J. *Macromolecules* 2001; *34*, 353–355.
- [58] Yang, L.; Somani, R. H.; Sics, I.; Hsiao, B. S.; Sun, T.; Pogodina, N. V.; Lustiger, A. *Macromolecules* 2004; *37*, 4845–4859.
- [59] Mahendrasingam, A.; Blundell, D. J.; Wright, A. K.; Urban, V.; Narayanan, T.; Fuller, W. *Polymer* 2004; *45*, 5641–5652.
- [60] Hsiao, B. S.; Yang, L.; Somani, R. H.; Avila Orta, C. A.; Zhu, L. *Physical Review Letters* 2005; , 117802–1.
- [61] Jong, K. K.; Burger, C.; Hsiao, B. S.; Somani, R. H.; Yang, L.; Chu, B.; Kolb, R.; Chen, H.; Lue, C. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 2005; *130*, 114–126.
- [62] Fukushima, H.; Ogino, Y.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T. *Polymer* 2005; *46*, 1878–1885.
- [63] Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* 2002; *35*, 2583 – 2594.

- [64] Somani, R. H.; Yang, L.; Hsiao, B. S.; Sun, T.; Pogodina, N. V.; Lustiger, A. *Macromolecules* 2005; 38, 1244 – 1255.
- [65] Somani, R. H.; Hsiao, B. S.; Nogales, A.; Srinivas, S.; Tsou, A. H.; Igors, S.; Baltá Calleja, F. J.; Ezquerro, T. A. *Macromolecules* 2000; 33, 9385–9394.
- [66] Bayer, R. K.; Liebentraut, F.; Meyer, T. *Colloid Polym. Sci.* 1992; 270, 331–348.
- [67] Bayer, R. K. *Colloid Polym. Sci.* 1991; 269, 421–432.
- [68] Turska, E.; Gogolewski, S. *J. Appl. Polym. Sci.* 1975; 19, 637–644.
- [69] Noether, H. D. *Intern. J. Polymeric Mater.* 1979; 7, 57–82.
- [70] Jordens, K.; Wilkes, G.; Janzen, Rohlfing, D. C. J.; Welch, M. B. *Polymer* 2000; 41, 7175–7192.
- [71] Bayer, R. K.; Baltá Calleja, F. J.; Kilian, H. G. *Colloid Polym. Sci.* 1997; 275, 432–439.
- [72] Svergun, D. I.; Petoukhov, M. V.; Koch, M. H. J. *Biophys. J.* 2001; 80, 2946–2953.
- [73] Vonk, C. G. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1990; 28, 1871–1872.
- [74] Peterlin, A. *J. Mater. Sci.* 1971; 6, 490–508.
- [75] Albrecht, T.; Strobl, G. *Macromolecules* 1995; 28, 5267–5273.
- [76] Andjelić, S.; Richard, R. E. *Macromolecules* 2001; 34, 896–906.
- [77] Kloczkowski, A. *Polymer* 2002; 43, 1503–1525.
- [78] Kawamura, T.; Urayama, K.; Kohjiya, S. *J. Chem. Phys.* 2000; 112, 9105–9111.
- [79] Ania, F.; Flores, A.; Baltá Calleja, F. J. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 2003; 42, 653–661.
- [80] Heeley, E. L.; Maidens, A. V.; Olmsted, P. D.; Bras, W.; Dolbnya, I. P.; Fairclough, J. P.; Terril, N. J.; Ryan, A. J. *Macromolecules* 2003; 36, 3656–3665.

- [81] Goderis, B.; Reynaers, H.; Scherrenberg, R.; Mathot, V. B. F.; Koch, M. H. J. *Macromolecules* 2001; *34*, 1779–1787.
- [82] Loos, J.; Thüne, P. C.; Niemantsverdriet, W.; Lemstra, P. J. *Macromolecules* 1999; *32*, 8910–8913.
- [83] Wang, Z. G.; Hsiao, B. S.; Sirota, E. B.; Srinivas, S. *Polymer* 2000; *41*, 8825–8832.
- [84] Wang, Z.-G.; Hsiao, B. S.; Sirota, E. B.; Agarwal, P.; Srinivas, S. *Macromolecules* 2000; *33*, 978–989.
- [85] Terril, N. J.; Fairclough, P. A.; Towns Andrews, E.; Komanschek, B. U.; Young, R. J.; Ryan, A. J. *Polymer* 1998; *11*, 2381–2385.
- [86] Wang, Z. G.; Hsiao, B. S.; Sirota, E. B.; Agarwal, P.; Srivatsan, S. *Macromolecules* 2000; *33*, 968 – 977.
- [87] Lei, Y. G.; Chan, C. M.; Li, J. X.; Ng, K. M.; Wang, Y. *Macromolecules* 2002; *35*, 6751 – 6753.
- [88] Panine, P.; Urban, V.; Bösecke, P.; Narayanan, T. *J. Appl. Cryst.* 2003; *36*, 991–994.
- [89] Guinier, A. *X-Ray Diffraction*. Freeman, San Francisco, 1963.
- [90] Debye, P.; Bueche, A. M. *J. Appl. Phys.* 1949; *20*, 518–525.
- [91] Stribeck, N. *Colloid Polym. Sci.* 1993; *271*, 1007–1023.
- [92] Santa Cruz, C.; Stribeck, N.; Zachmann, H. G.; Baltá Calleja, F. J. *Macromolecules* 1991; *24*, 5980–5990.
- [93] Strobl, G. R. *J. Appl. Cryst.* 1973; *6*, 365–370.
- [94] Ruland, W. *Colloid Polym. Sci.* 1978; *256*, 932–936.
- [95] Schroer, C. G.; Kuhlmann, M.; Roth, S. V.; Gehrke, R.; Stribeck, N.; Almendarez Camarillo, A.; Lengeler, B. *Appl. Phys. Lett.* 2006; *88*, 164102.
- [96] Valdueza Diaz, C. *Hochdruckspritzguss bei Verwendung verschiedener teilkristalliner Thermoplaste*. Germany, 1994.

- [97] Domininghaus, H. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Springer, Berlin, 2005.
- [98] Stribeck, N.; Bayer, R.; von Krosigk, G.; Gehrke, R. *Polymer* 2002; 43, 3779–3784.
- [99] Kofinas, P.; Cohen, R. E. *Macromolecules* 1994; 27, 3002–3008.
- [100] Galesky, A.; Bartczak, A. S.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. *Macromolecules* 1992; 25, 5705–5718.
- [101] Lovinger, A. J.; Furukawa, T.; Davis, G. T.; Broadhurst, M. G. *Polymer* 1983; 24, 1233–1239.
- [102] Weinhold, S.; Litt, M. H.; Lando, J. B. *Macromolecules* 1980; 13, 1178–1183.
- [103] Kämpf, G. *Characterization of Plastics by Physical Methods: Experimental Techniques and Practical Application*. New York, 1986.
- [104] www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/SCMatter/ID02/BeamlineLayout/EH2.
- [105] Alexander, L. E. *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Wiley, New York, 1979.
- [106] Heidelbach, F.; Riekkel, C.; Wenk, H.-R. *J. Appl. Cryst.* 1999; 32, 841–849.
- [107] Roth, S. *Ultra-SAXS Beamline for Material Science*. http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental_stations/BW4/.
- [108] Daly, P. *The ESRF Data Format*. http://www.esrf.fr/computing/expg_subgroups/general/format/.
- [109] VNI. *PV-WAVE Programmer's Guide*. Visual Numerics, Boulder, CO, 1990-2001.
- [110] Baltá Calleja, F. J.; Vonk, C. G. *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [111] Weisstein, E. W. *Fourier Transform*. *From MathWorld - A Wolfram Web Resource*. <http://mathworld.wolfram.com/FourierTransform.html>, 1999.
- [112] Buhmann, M. D. *Acta Numerica* 2000; 9, 1–38.

- [113] Bonart, R. *Kolloid Z. u. Z. Polymere* 1966; 211, 14–33.
- [114] Tan, V.; Kamal, M. R. *J. Appl. Polym. Sci.* 1978; 22, 2341–2355.
- [115] Pornnimit, B.; Ehrenstein, G. W. *Advances in Polymer Technology* 1992; 11, 91–98.
- [116] Zhang, G.; Jiang, L.; Shen, K.; Guan, Q. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999; 17, 799–804.
- [117] Na, B.; Wang, Y.; Fu, Q.; Men, Y. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004; 42, 1831–1840.
- [118] Stribeck, N.; Almendarez Camarillo, A.; Bayer, R.; Cunis, S.; Gehrke, R. *HASYLAB Ann. Rep.* 2003; 1, 911–912.
- [119] Almendarez Camarillo, A.; Roth, S. V.; Bösecke, P.; Buchner, S.; Krenn, K.; Gehrke, R.; Stribeck, N. *J. Mater. Sci.* 2006; , submitted.
- [120] Pennings, A. J.; Keil, A. *Kolloid Z* 1965; 205, 160–162.
- [121] Allegra, G.; Bassi, I. W. *Adv. Polymer Sci.* 1969; 549-574.
- [122] Stribeck, N.; Almendarez Camarillo, A.; Nöchel, U.; Bösecke, P.; Bayer, R. K. *Macromolecules* 2006; , submitted.
- [123] Stribeck, N.; Bösecke, P.; Bayer, R.; Almendarez Camarillo, A. *ESRF Highlight* 2004; 45-46.
- [124] Evans, J. W. *Rev. Mod. Phys.* 1993; 65, 1281–1329.
- [125] Bonnier, B.; Boyer, D.; Viot, P. *J. Phys. A* 1994; 27, 3671–3682.
- [126] Rényi, A. *Publ. Math. Inst. Budapest* 1958; 3, 109–125.
- [127] Stribeck, N. *Macromol. Chem. Phys.* 2004; 205, 1455–1462.
- [128] Bayer, R. K.; Balta Calleja, F. J.; Lopez Cabarcos, E.; Zachmann, H. G.; Paulsen, A.; Brning, F.; Meins, W. *Journal of Materials Science* 1989; 24, 2643–2652.

Danksagung

Ich danke Herrn Dr. Norbert Stribeck für die mit großem Interesse durchgeführte Betreuung sowie die zahlreichen interessanten Diskussionen, die mir immer neues Wissen in der Röntgenstreuung und Programmierung gaben.

Ich danke dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Finanzierung meiner Doktorarbeit und die Unterstützung in Deutschland.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung des letzten Teiles meiner Doktorarbeit.

Mein besonderer Dank gilt:

- **meiner Frau María Salomé Carreón Aguiñaga und meiner Tochter Andrea Paula Almendárez Carreón für die moralische Unterstützung. Sie waren immer da, wenn ich sie brauchte.**
- **Meinen Eltern Francisco Javier Almendárez Ramos und María del Socorro Camarillo Ramírez für die moralische Unterstützung sowie die Prinzipien, die sie mir gegeben haben.**
- **Dr. Rüdiger Bayer für die Bereitstellung des Materials und der Spritzgussmaschine. Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik.**
- **dem “DESY-Team” für die sehr gute und erfolgreiche Zusammenarbeit an der Meßstrecke BW4(HASYLAB/DESY).**
- **dem Wissenschaftler Dr. Peter Bösecke für die Unterstützung der Messungen an der ID02 (ESFR, Grenoble, Frankreich).**
- **meinem Kameraden des Labors A309 Ulrich Nöchel für die stete Hilfsbereitschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre. Universität Hamburg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (TMC).**

Lebenslauf

Zur Person.

Name: Armando Almendárez Camarillo

Geburtsdatum: 29.03.77

Geburtsort: San Luis Potosi, S. L. P., Mexiko

Familienstand: verheiratet

Schulbildung.

1983-1989 Grundschule "Primaria Ignacio Zaragoza", San Luis Potosi, S. L. P.

1989-1994 Gymnasium, "Preparatoria Silva Herzog", San Luis Potosi, S. L. P.

Hochschulausbildung.

1994-1998 Studiengang Chemieingenieur, Universität von San Luis Potosi, S. L. P., Mexiko.

1999-2002 Magister in Chemieingenieurwesen im Polymerfachbereich, Universität von San Luis Potosi, S. L. P., Mexiko

seit Juli 2003 Promotion am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg

Beschäftigungsverhältnisse.

1998 Praktikum im Labor für die Untersuchung von Abwasser, Centro de Investigación y Estudios de Posgrado (CIEP), Universität von San Luis Potosi, S. L. P.

2005-2006 Eingestellt für die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)

seit April 2003 Wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg

Veröffentlichungen.

- Stribeck N, **Almendarez Camarillo A**, Cunis S, Bayer RK, Gehrke R "Oriented quiescent crystallization of polyethylene studied by USAXS. Part 1: Observations of nanostructure evolution" *Macromol Chem Phys* (2004), 205(11), 1445-1454
- Stribeck N, **Almendarez Camarillo A**, Bayer RK "Oriented quiescent crystallization of polyethylene studied by USAXS. Part 3: The evolution of crystallite stacking" *Macromol Chem Phys* (2004), 205(11):1463-1470
- Stribeck N, Bayer R, **Almendarez Camarillo A**, Bösecke P, Gehrke R "Visualization and analysis of nanostructure evolution during the crystallization and melting processes of oriented polyethylene from time-resolved 2D SAXS and WAXS data" *Proc. Am. Chem. Soc., PMSE Prepr.* (2004) 91:695-696
- Stribeck N, Bayer R, Bösecke P, **Almendarez Camarillo A** "Visualisation of the structure transfer between an oriented polymer melt and the semi-crystalline state" *Polymer* (2005) 46(8):2579-2583
- Stribeck N, Bösecke P, Bayer R, **Almendarez Camarillo A** "Structure transfer between a polymer melt and the solid state. Investigation of the nanostructure evolution in oriented polyethylene by means of continuous X-ray scattering" *Progr Colloid Polym Sci* (2005) 130:127-139
- Stribeck N, Bösecke P, Bayer R, **Almendarez Camarillo A** "Visualisation of Nanostructure Evolution during Polymer Crystallisation" *ESRF Highlight* (2004), 45-46
- **Almendarez Camarillo A**, Stribeck N "SAXS observations of the crystallization of polyolefines from the melt" *Fibr Text EE* (2005), 13(5):27-29
- Zapata-Espinosa A, Medellin-Rodriguez FJ, Stribeck N, **Almendarez Camarillo A**, Vega Diaz S, Hsiao BS, Chu B "Complex Isothermal Crystallization and Melting Behavior of Nylon 6 Nanoclay Hybrids" *Macromolecules* (2005), 38(10):4246-4253

- Schroer CG, Kuhlmann M, Roth SV, Gehrke R, Stribeck N, **Almendarez Camarillo A**, Lengeler B "Mapping the local nanostructure inside a specimen by tomographic small-angle X-ray scattering" *Appl. Phys. Lett.* (2006), 88(16), 164102
- **Almendarez Camarillo A**, Roth SV, Bösecke P, Buchner S, Krenn K, Gehrke R, Stribeck N "Melting and Crystallisation of UHMWPE Skived Film" *J. Mater. Sci.* (2006), submitted
- Stribeck N, **Almendarez Camarillo A**, Nöchel U, Schroer C, Kuhlmann M, Roth SV, Gehrke R, Bayer RK "Volume-Resolved Nanostructure Survey of a Polymer Part by Means of SAXS Microtomography" *Macromol. Chem. Phys.* (2006), 207(12), 1139-1149
- Stribeck N, **Almendarez Camarillo A**, Nöchel U, Bösecke P, Bayer RK "Early Oriented Isothermal Crystallisation of Polyethylene Studied by High Time-Resolution SAXS/WAXS" *Anal. Bioanal. Chem.* (2006), submitted