

Erster Gutachter: Prof. Dr. Norbert Stribeck  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ing. M. Kulicke

Tag der Disputation: 19.12.2008

**Polymere Werkstoffe mit Fasersymmetrie.**  
**Anwendung neuer Methoden zur Analyse von**  
**Strukturänderungen und Strukturgradienten**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften des  
Departements Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Ulrich Nöchel

aus Bremen

Hamburg 2008







# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>XVII</b>
<b>Deklaration</b>	<b>XIX</b>
<b>Nomenklatur</b>	<b>XXI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Polymere Werkstoffe – Materialien mit uneinheitlichem Aufbau. Charakterisierung . . . . .	5
2.1.1 Wichtige Charakterisierungsparameter von Polymeren . . . . .	7
2.2 Röntgenstreuung. Der Effekt und seine Messung . . . . .	12
2.2.1 Streuexperimente im Labor . . . . .	14
2.2.2 Streuexperimente am Synchrotron . . . . .	17
2.2.3 Detektoren . . . . .	19
2.2.4 Tomographische Experimente am Synchrotron . . . . .	21
2.3 Grundlagen der Röntgenstreuungstheorie . . . . .	23
2.3.1 Der reziproke Raum . . . . .	25
2.3.2 Zusammenhang zwischen Struktur und Streubild . . . . .	29
2.3.3 Erweitertes magisches Quadrat . . . . .	32

2.3.4	Der Informationsgehalt der CDF . . . . .	34
2.4	Tomographische Rekonstruktion . . . . .	37
2.4.1	Allgemeine Tomographie . . . . .	37
2.4.2	Tomographie fasersymmetrischer Proben . . . . .	38
2.4.3	Kombination von Röntgenstreuung und Tomographie . . . . .	40
2.5	Parameter für die Streckexperimente . . . . .	41
2.6	Datenauswertung . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>49</b>
3.1	Materialien . . . . .	49
3.1.1	Polypropylen . . . . .	49
3.1.2	UHMWPE . . . . .	50
3.1.3	Polyethylen-Spritzgussstäbe . . . . .	52
3.1.4	Material-Dickenänderung . . . . .	53
3.2	Die Synchrotronstrahlquellen . . . . .	56
3.2.1	DORIS III . . . . .	56
3.2.2	Messstrecke A2 . . . . .	58
3.2.3	Messstrecke BW4 . . . . .	58
3.2.4	Messstrecke ID2 . . . . .	59
3.2.5	Heizofen und Streckmaschine . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>63</b>
4.1	Kristallisation von iPP . . . . .	63
4.1.1	Nanostrukturevolution während des Schmelzens . . . . .	64
4.1.2	Die orientierte Schmelze . . . . .	70
4.1.3	Isotherme Kristallisation bei 155 °C . . . . .	71
4.1.4	Isotherme Kristallisation bei 150 °C . . . . .	73

4.1.5	Isotherme Kristallisation bei 145 °C und 140 °C . . . . .	75
4.1.6	Nicht isotherme Kristallisation . . . . .	77
4.1.7	Die CDF–Analyse der Kreuzbilder . . . . .	78
4.2	Streckexperimente an polymeren Werkstoffen . . . . .	91
4.2.1	Stufenweises und kontinuierliches Strecken im Vergleich . . .	92
4.2.2	Dynamische Zug-Dehnungsversuche . . . . .	100
4.2.3	Zyklische Lastwechselversuche . . . . .	120
4.3	SAXS-Mikrotomographie an Werkstoffen . . . . .	135
4.3.1	Einleitung . . . . .	135
4.3.2	Durchführung und Rekonstruktion . . . . .	137
4.3.3	Nicht symmetrische Probe . . . . .	141
4.3.4	Spar–Tomographie . . . . .	152
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>155</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>177</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>179</b>
	<b>Sachindex</b>	<b>185</b>

# Inhaltsverzeichnis

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Kunststoffproduktion weltweit im Jahr 2006 . . . . .	4
2.1	Zahlenverteilung eines typischen Polymers. Aufgetragen sind Anzahl gegen Kettengewicht. $M_m$ ist das Gewicht der Monomereinheit	8
2.2	Gewichtsverteilung eines typischen Polymers. Aufgetragen sind Anzahl gegen Masse. Der Mittelwert ( $M_w$ ) bestimmt sich aus dem halben Integral unter der Kurve . . . . .	9
2.3	(a) Ataktisches, (b) iso- und (c) syndiotaktisches Polypropylen aus unterschiedlicher Konformation der Restgruppen resultierend . . . .	10
2.4	Mögliche Verzweigungen an Polymerketten. (a) nicht verzweigt, (b) Langketten verzweigt, (c) Kurzketten verzweigt . . . . .	11
2.5	Möglichkeiten der Vernetzung . . . . .	12
2.6	Gesamter Streubereich im reziproken Raum. Die gestrichelte Kurve stellt den Untergrund da . . . . .	15
2.7	Beamline BW4 am HASYLAB. Vorne im Bild der MAR-CCD-Detektor. Das lange Vakuumrohr bietet relativ verlustfreie Transmission der Streuung (maximale Länge 15 m). Ganz hinten befindet sich der <i>beamshutter</i> . Die komplette Messstrecke ist gegen austretende Strahlung abgeschirmt . . . . .	18

2.8	Schematische Seitenansicht des Tomographieaufbaus. $L_{LS}$ ist der Abstand zwischen Linse und Probe, $L_{SD}$ ist der Abstand zwischen Probe und Detektor. Aus der Differenz der mit der Ionisationskammer ( $I_0$ ) und der PIN Diode ( $I_1$ ) gemessenen Intensitäten berechnet sich die Absorption. Unter der Probe sitzt der Rotations- und Translationsmotor . . . . .	21
2.9	Schematische Ansicht (von oben) des Tomographieablaufs. Translation und Rotation sind angedeutet . . . . .	22
2.10	Darstellung des Zusammenhangs von Streuvektor ( $\mathbf{s}$ ) und Streuwinkel ( $2\theta$ ) in Transmissionsgeometrie . . . . .	25
2.11	Die Ewald-Sphäre. Die bestrahlte Probe sitzt im Ursprung (Zentrum der Kugel) im realen Raum, bezeichnet mit den Vektoren $x_{1,2,3}$ . Die Oberfläche der Kugel ist das Bild eines planaren Detektors im reziproken Raum. Ein planarer Detektor schmiegt sich nur bei kleinen Streuwinkeln, also im (U)SAXS-Bereich, an die $(s_1, s_3)$ -Ebene des reziproken Raums an ( <i>Tangentenplannäherung</i> ) . . . . .	27
2.12	<i>Links</i> : Idealisiertes Zweiphasensystem und der Weg des Röntgenstrahls durch den realen Raum. <i>Rechts</i> : Elektronendichte über den Weg $r$ des realen und idealisierten Systems . . . . .	30
2.13	Schematischer Weg der Datenpräparation. <b>(a)</b> ist das Rohbild, wie vom Detektor erhalten. <b>(b)</b> ist das gleiche Bild nach der Extrapolation zu großen Streuwinkeln sowie in den Primärstrahl. <b>(c)</b> zeigt die 2D-Darstellung der CDF in absoluten Werten. <b>(d)</b> ist ein 3D-Plot von <b>(c)</b> . . . . .	33
2.14	Ein Schnitt durch die CDF in einer beliebigen Richtung resultiert in der IDF . . . . .	34

2.15	Bestimmung einiger Nanostrukturparameter aus der CDF . . . . .	36
2.16	Eine Faser wird an der Stelle $x$ von einem Röntgenstrahl (senkrechter Balken) durchstrahlt. Die Struktur $\rho(r)$ der Faser zeigt Fasersymmetrie. Das Ergebnis ist eine Überlagerung aller vom roten Balken durchleuchteten Strukturen. $y$ ist die Integrationsvariable . . . . .	39
2.17	Funktionsweise des Füllens der zentralen Region mit der <i>Zeltstangenmethode</i> . . . . .	44
2.18	Schematische Darstellung der Streugeometrie mit Probe und Detektor . . . . .	45
3.1	USAXS– und SAXS–Aufnahmen des UHMWPE. Das Entscheidende ist der Unterschied im $s$ -Bereich ( <b>a</b> und <b>b</b> ). Die CDFs ( <b>c</b> und <b>d</b> ) entsprechen ähnlichen Größen, aber nur die aus USAXS gerechnete CDF zeigt Anisotropie . . . . .	51
3.2	DIN 53504–konformer Teststab. Die Maße sind in Millimetern angegeben . . . . .	52
3.3	Querschnittsabnahme und exponentieller Fit für UHMWPE. Die Dehnung in mm ist $l$ . Streckgrad $\lambda_s = (l + l_0)/l$ . . . . .	55
3.4	Speicherring DORIS III mit Messstrecken (Beamlines) . . . . .	57
3.5	Innenleben des Ofens mit Probenhalter. Die Probe ist in Aluminiumfolie gehüllt und sitzt im Kupfer–Probenhalter . . . . .	61
3.6	Streckmaschine im HASYLAB. Die eingespannte Probe im Synchrotronstrahl wird mit der TV–Kamera beobachtet . . . . .	62
3.7	Kniehebel-Stanzwerkzeug der Firma Zwick GmbH, Ulm . . . . .	62
4.1	Temperaturprofil der isothermen Kristallisationen . . . . .	65
4.2	Streubilder während des Schmelzens sowie in der Schmelze bei 171 °C. Die Intensität ist in logarithmischer Skala dargestellt . . . . .	67

4.3	Strukturparametervariation während des Schmelzens. Aufgetragen sind Langperioden (aus der CDF und direkt aus den Streubildern ermittelt) sowie die mittlere Ausdehnung der Kristalllamellen . . . . .	68
4.4	Entwicklung der Lamellendicken während des Schmelzens und Streukraft $Q$ . . . . .	69
4.5	Isotherme Kristallisation bei 155 °C und Endstruktur bei Raumtemperatur. Die Streubilder im reziproken Raum zeigen einen Bereich von $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$ in logarithmischer Darstellung . . . . .	72
4.6	Isotherme Kristallisation bei 150 °C und Endstruktur bei Raumtemperatur. Die Streubilder im reziproken Raum zeigen einen Bereich von $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$ in nicht logarithmischer Darstellung . . . . .	74
4.7	Isotherme Kristallisation bei 145 °C und Endstruktur bei Raumtemperatur. Die Streubilder im reziproken Raum zeigen einen Bereich von $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$ in logarithmischer Darstellung . . . . .	75
4.8	Isotherme Kristallisation bei 140 °C und Endstruktur bei Raumtemperatur. Die Streubilder im reziproken Raum zeigen einen Bereich von $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$ in logarithmischer Darstellung . . . . .	76
4.9	Wachstum und zweites Aufschmelzen des hartelastischen Polypropylens. Wachstum nach STROBL's Blöckchen-Mesostruktur . . . . .	76
4.10	Nicht isotherme Kristallisation mit ca. 100 °C/min an hartelastischem iPP. Temperatur und Kristallisationszeit sind angegeben. Die Streubilder zeigen einen Bereich von $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$ . . . . .	78
4.11	SAXS-Aufnahmen der hartelastischen Polypropylenprobe an der rotierenden Anode. Beide Aufnahmen sind bei Raumtemperatur entstanden . . . . .	79

4.12 Aus SAXS-Bild gerechnete CDF am Anfang der isothermen Kristallisation bei 145 °C. <b>(a)</b> repräsentiert die positive Seite (also Domänengrößen), <b>(b)</b> die negative Seite (somit die Langperioden der Domänen). <b>(c1)</b> und <b>(c2)</b> sind zwei mögliche Interpretationen . . . . .	80
4.13 Nanostrukturevolution bei 140 °C . . . . .	81
4.14 CDFs der isothermen Kristallisation bei 145 °C. Oben sind positive Seiten aufgetragen ( <b>a</b> und <b>c</b> ). Unten sind negative Seiten der CDF, also die Langperioden, dargestellt ( <b>b</b> und <b>d</b> ) . . . . .	83
4.15 Domänengrößen aus der CDF während der isothermen Kristallisation bei 145 °C. Die ersten 3 min werden aus genannten Gründen als <i>row-nuclei</i> interpretiert . . . . .	84
4.16 Nanostrukturentwicklung während der isothermen Kristallisation bei 150 °C . . . . .	86
4.17 Vergleich der Streukraft bei zwei isothermen Experimenten . . . . .	87
4.18 Zweites Aufschmelzen der bei 145 °C kristallisierten Probe. Obere Reihe zeigt die Streubilder, die untere Reihe die dazugehörigen CDFs. Deutlich ist die Dominanz der äquatorialen Komponente, die beim ersten Aufschmelzen nicht zu sehen ist . . . . .	88
4.19 Schematische Darstellung des Verschmelzens von Blöckchen zu 'Schoкотafel'-Lamellen (stark idealisiert). <b>a</b> stellt den Anfang der Kristallisation dar (überwiegend Blöckchen). <b>b</b> zeigt das laterale Wachsen und Verschmelzen der Blöckchen während der Kristallisation. <b>c</b> ist das Resultat bei Raumtemperatur, Lamellen mit Schwachstellen	90
4.20 Streubilder der dynamischen (oben) und statischen (unten) Messungen an isotaktischem Polypropylen. Darstellung ist in logarithmischer Skala. Streckrichtung ist $r_3$ . . . . .	94

4.21 CDFs der dynamischen (oben) und statischen (unten) Messungen. Dargestellt sind absolute Werte in logarithmischer Skala. Streck- richtung ist $r_3$ . . . . .	95
4.22 Dreidimensionale Darstellung der positiven Seite der CDFs für den dynamischen (oben) und statischen (unten) Versuch in logarithmi- scher Skala. Streckrichtung ist $r_3$ . . . . .	96
4.23 Streubilder der dynamischen (oben) und statischen (unten) Mes- sungen an UHMWPE. Darstellung ist in logarithmischer Skala. Streckrichtung ist $r_3$ . . . . .	98
4.24 CDFs der dynamischen (oben) und statischen (unten) Messungen. Dargestellt sind absolute Werte in logarithmischer Skala. Streck- richtung ist $r_3$ . . . . .	99
4.25 Dreidimensionale Darstellung der positiven Seite der CDFs für den dynamischen (oben) und statischen (unten) Versuch in logarithmi- scher Skala. Streckrichtung ist $r_3$ . . . . .	99
4.26 Dynamischer Zugversuch an Polypropylen. Echter Streckgrad an der Strahlposition und Messung der gesamten Probe . . . . .	101
4.27 Dynamischer Zugversuch an Polyethylen. Echter Streckgrad an der Strahlposition und Messung der gesamten Probe . . . . .	101
4.28 Stempelmarkierungen an eingespannter PP-Probe. Die Position des Synchrotronstrahls ist angedeutet . . . . .	103
4.29 Domänengrößen und normierte Streukraft ( $Q$ ) des dynamischen Zug- Dehnungsversuches an UHMWPE mit SAXS (Streckgrad bis zum Riss $\lambda = 3.2$ ). Die nur unter USAXS-Bedingungen sichtbare Lang- periode im kleinen Graphen reicht nur bis $\lambda_s = 2.6$ . . . . .	105

4.30 Schematische Darstellung der Nanostruktur während des dynamischen Streckens von ultrahochmolekularem Polyethylen . . . . .	107
4.31 CDFs an den ersten Positionen des dynamischen Streckversuchs an PP. Modulationen auf den Peaks sind von $\varepsilon = 0.02$ bis 0.06 deutlich. Ab 0.11 sind die Peaks wieder glatt . . . . .	109
4.32 Umstrukturierung während des dynamischen Streckens. Dargestellt sind positive Seiten ausgewählter CDFs . . . . .	110
4.33 Dynamischer Zug–Dehnungsversuch an Polypropylen. Linien stellen Langperioden dar. Ab einem Streckgrad von 2.1 herrschen Fibrillen über die Lamellen . . . . .	111
4.34 Komplette Zug–Dehnungskurve der PET–Folie. Die Messung erfolgte an der laboreigenen Streckmaschine . . . . .	114
4.35 Zug–Dehnungskurve mit vier relevanten Positionen ( <b>a</b> bis <b>d</b> ) während des dynamischen Streckens an PET. Die Streukraft ( $Q$ ) ist eingezeichnet . . . . .	115
4.36 Vier relevante Positionen ( <b>a</b> bis <b>d</b> ) während des dynamischen Zug–Dehnungsversuches an PET. Die obere Reihe zeigt die Strahlposition, mittlere Reihe die Streubilder (logarithmisch skaliert) und die untere Reihe die dazugehörigen CDFs (logarithmisch skaliert) . . . .	116
4.37 Nanostrukturbeschaffenheit in den verschiedenen Zonen: Domänen-dicken . . . . .	117
4.38 Nanostrukturbeschaffenheit in den verschiedenen Zonen: Domänen-ausdehnungen . . . . .	117
4.39 Schematische Darstellung der Kristallitbevölkerung in den drei Zonen des PET während des Streckens . . . . .	119

4.40 Vergleich des wahren Streckgrades an der Strahlposition dem technischen Streckgrad über den ganzen Probenknochen des UHMWPEs	120
4.41 Vergleich des wahren Streckgrades an der Strahlposition mit dem technischen Streckgrad über den ganzen Probenknochen des iPPs	121
4.42 Dreidimensionale Darstellung der CDFs (positive Seite und logarithmische Skala) während des Zyklisierens von PP. Die Streckrichtung ist mit einem Pfeil angedeutet. Obere Positionen sind <b>b</b> bis <b>e</b> , untere <b>f</b> bis <b>i</b>	122
4.43 Nanostrukturentwicklung bei Lastwechselversuch an PP. Elongation, Spannung und Strukturparameter sind dargestellt	123
4.44 Zusammenfassung der Mechanismen. <b>A</b> ist streckinduzierte Kristallisation von Lamellen. <b>B</b> ist relaxationsinduziertes Schmelzen von Blöckchen	125
4.45 Elongation, Kraft, Streukraft und S/V des zyklischen Zug–Dehnungsversuchs an UHMWPE	128
4.46 Schichtstruktur des letzten Bildes des Zyklus'. Streubild (oben) und CDF (unten) zeigen unterschiedliche Bereiche. Das Streubild und sein 3D-Plot sind in logarithmischer Skala. Die 2D-CDF ist logarithmisch in absoluten Werten und ihr 3D-Plot nicht logarithmisch dargestellt (zwecks bestmöglicher Visualisierung der Schichten). Streckrichtung ist $s_3$ (bzw. $r_3$ )	130
4.47 Dreidimensionale Darstellung der CDFs (positive Seite) während des Zyklisierens von UHMWPE. Die Streckrichtung ist mit einem Pfeil angedeutet. Ein Modell der möglichen lamellaren Struktur ist eingezeichnet	131

4.48	Resultate der zyklischen Messung an UHMWPE (zyklisiert). Mittlere Lamellendicke und laterale Ausdehnung sind dargestellt, sowie die Elongation und das Maximum der CDF (gepunktete Linie) . . . . .	133
4.49	Spannung als Funktion der Elongation beim zyklischen Lastwechsel an UHMWPE . . . . .	133
4.50	Tomographische Rekonstruktion der Absorptionswerte (links) und der gestreuten Intensitäten (rechts) des PE-Spritzgussstabes. Jedes Pixel (Bildpunkt) gehört zu einem rekonstruierten Voxel (Volumeneinheit in der Probe). Die eingezeichneten Ziffern korrespondieren mit den Indizes der radialen Streubilder . . . . .	138
4.51	CDFs der radialen Sektion von außen nach innen mit ihren Indizes (wie in Abb. 4.50). Dargestellt sind absolute Werte (Domänengrößen und Langperioden) . . . . .	139
4.52	Strukturparameter aus den rekonstruierten SAXS-Bildern durch einen Querschnitt der Probe . . . . .	140
4.53	Schematische Darstellung der nicht gebogenen (links) und der gebogenen (rechts) Probe. Drei Scanhöhen sind eingezeichnet . . . . .	142
4.54	Langperioden der gebogenen Probe als Funktion des Durchmessers mit der <b>ersten</b> Spannung/Biegung. Abweichende Werte (rechts und links) liegen außerhalb der Probe. Bei -1.6 mm ist auch ein Ausrutscher im Prinzip ohne Bedeutung. Deutliche Unterschiede in dem Anstieg rechts und links sind sichtbar . . . . .	142

4.55 Langperioden der gebogenen Probe als Funktion des Durchmessers mit der **zweiten** Spannung/Biegung. Abweichende Werte (rechts und links) liegen außerhalb der Probe mit der ersten Spannung/Biegung. Die Region mit ausreißenden Werten (zwischen -1 und -2 mm) ist größer geworden . . . . . 143

4.56 Langperioden der gebogenen Probe als Funktion des Durchmessers mit der **dritten** Spannung/Biegung. Abweichende Werte (rechts und links) liegen außerhalb der Probe. Die Region mit ausreißenden Werten (zwischen -1 und -2 mm) ist noch größer geworden . . . . . 144

4.57 Laterale Ausdehnung der Lamellen der gebogenen (erste Spannung) PE–Probe als Funktion des Durchmessers . . . . . 146

4.58 Rekonstruierte Absorptionswerte **a** und gestreute Intensitäten (Streu- kraft  $Q$ ) **b** der Tomographie des gebogenen PE–Stabes. Strahl- und Abtastrichtung sind angedeutet . . . . . 148

4.59 Darstellung der Richtungen, über die Langperioden extrahiert wer- den. a und b (gelbe Pfeile) sind in Abb. 4.61 aufgeführt, die Radien  $r_1$  bis  $r_3$  (rote Pfeile) in Abb. 4.62 . . . . . 150

4.60 Vergleich der Langperioden auf dem Diameter der gebogenen Probe in Strahlrichtung und quer dazu . . . . . 150

4.61 Langperioden der gebogenen Probe durch den Diameter und durch  $1/4$  der Höhe. Die gepunkteten Linien zeigen den Probendurchmes- ser bei  $1/4$  Höhe . . . . . 151

4.62 Langperioden für drei Radien der gebogenen Probe . . . . . 151

4.63 Einfacher Scan (obere Reihe) und rekonstruierte Streubilder (un- tere Reihe) an PEBA/PET. Bilder in logarithmischer Skala zeigen einen Bereich von  $\Delta(s_{1,2}, s_3) = 0.2 \text{ nm}^{-1}$  . . . . . 153

# Tabellenverzeichnis

2.1	Streubereiche und ihre Auflösung . . . . .	14
3.1	Herkules-Profax 6301 . . . . .	50
3.2	Lupolen 6021 D . . . . .	53
3.3	Materialstärke und Volumen . . . . .	53
3.4	Änderung der Stärke während des Streckens von UHMWPE (Mittelwerte aus drei Messungen) . . . . .	54
3.5	Parameter der Messstrecke A2 . . . . .	58
3.6	Parameter der Messstrecke BW4 . . . . .	59
3.7	Parameter der Messstrecke ID2 . . . . .	60
4.1	Polynom dritten Grades aus Fit des wahren Streckgrades ( $\lambda$ ) gegen Zeit ( $t$ ) für UHMWPE . . . . .	102
4.2	Polynom dritten Grades aus Fit des wahren Streckgrades ( $\lambda$ ) gegen Zeit ( $t$ ) für PP . . . . .	102
4.3	Steigungen der Langperiode (rechts und links) als Funktion der Biegung der Probe . . . . .	145



# Abstract

Polymeric materials are investigated for their response on heat (melting and crystallization) and load (stress–strain) in terms of their nanostructure with synchrotron radiation. Therefore new methods (experimental and data analysis) are employed. Present work is sectioned in three parts: Crystallization, load–experiments and SAXS–microtomography.

The evolution of the internal nanostructure of commercial isotactic polypropylene–foil is investigated during melting and crystallization at different isothermal temperatures with synchrotron radiation. Temperature dependent mechanisms are found and different thermal–stable structures are identified. Strobl’s mechanism of lamellae–growth via block–domains is confirmed.

Several commercially available polymers are investigated for their response of the internal nanostructure on load in the dynamic strain–mode and in cyclic load–reversal experiments with *in situ* synchrotron radiation. It is found a serious difference to the classic stretch–hold technique on the obtained scattering patterns and thus on the extracted nanostructure. In the load–reversal experiments, material fatigue is analysed as function of time.

A new developed method, the SAXS–microtomography is employed to resolve the local nanostructure of fibers and gradient–materials. The average information

## Abstract

over a whole sample can be separated into local information (inside a voxel) by means of tomographic reconstruction. The time-consuming complete tomography is reduced to a short version in the case of fibers, reducing measure-time in magnitude of one hundred and making this technique usefull for industrial application.

# Deklaration

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Mit der Veröffentlichung meiner Arbeit erkläre ich mich einverstanden.

Während der Arbeit wurde grundsätzlich nur Gerbauch von freier Software gemacht (opensource, GP-Lizenz) unter freien Betriebssystemen (LINUX). Ausnahme ist die kommerzielle Programmierumgebung PV-WAVE<sup>®</sup>, die der Auswertung der Messdaten dient.

Deklaration

XX

# Nomenklatur

$\star 2$	Operator der Autokorrelation
$  ^2$	Quadrat des Betrags
$\{\}$	Symbol für Projektion
$\nabla$	Operator des Gradienten
$A(s)$	Streuamplitude im reziproken Raum
CCD	Charged coupled device
CDF	Chord Distribution Function (Segmentverteilungsfunktion)
CLD	Chord Length Distribution (eindimensionale Segmentlängenverteilung)
CT	Computer Tomography
$\Delta$	Laplace Operator
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron
DORIS	Double Storage Ring
$\varepsilon$	Elongation (bei Streckversuchen)

Nomenklatur

$\dot{\epsilon}$	Streckgeschwindigkeit (bei Streckversuchen)
<b>ESRF</b>	European Synchrotron Radiation Facility
$\mathcal{F}_n()$	n-dimensionale Fouriertransformierte
$\eta$	Viskosität
$\gamma(\mathbf{r})$	Korrelationsfunktion
<b>GISAXS</b>	Grazing Incidence Small–Angle X–Ray Scattering
<b>HASYLAB</b>	Hamburger Synchrotron Lab
<b>HDPE</b>	High Density Polyethylene
<b>HX</b>	Hard X–Rays
$I(s)$	Streuintensität im reziproken Raum
<b>ID</b>	Insertion Device
<b>IDF</b> $g_1(x)$	Interface Distribution Function (Grenzflächenverteilungsfunktion)
<b>IR</b>	Infrared (Infrarot)
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_s$	Streckgrad $\lambda_s = l/l_0 = \epsilon + 1$
$l$	Aktuelle Probenlänge bei Streckversuchen
$l_0$	Einspannlänge der Probe bei Streckversuchen
<b>LDPE</b>	Low Density Polyethylene (Hochdruckpolyethylen)

LLDPE	Linear Low Density Polyethylene (lineares Hochdruckpolyethylen)
$M_n$	Molmasse — Zahlenmittel
$M_w$	Molmasse — Gewichtsmittel
$M_w/M_n$	Polydispersität
MAXS	Middle–Angle X–Ray Scattering (Röntgenmittelwinkelstreuung)
$P(\mathbf{r}) = \rho^{*2}(\mathbf{r})$	Pattersonfunktion
PA	Polyamide (Polyamid)
PE	Polyethylene (Polyethylen)
PP	Polypropylene (Polypropylen)
PS	Polystyrene (Polystyrol)
PTFE	Polytetrafluorethylene
PVDF	Polyvinylendifluorene
$Q = k/V$	Streukraft (SAXS)
$\rho(\mathbf{r})$	Elektronendichte der Materie
$\rho^{*2}(\mathbf{r}) = k\gamma(\mathbf{r})$	(SAXS) Korrelationsfunktion
$s$	Betrag des Streuvektors
$\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$	Streuvektor
SAXS	Small–Angle X–Ray Scattering (Röntgenkleinwinkelstreuung)

Nomenklatur

S/N	Signal-to-noise ratio (Signal-Rauschen Verhältnis)
$\sigma$	Spannung (bei Streckversuchen)
$\theta$	Braggwinkel (der halbe Streuwinkel)
$2\theta$	Streuwinkel
UHMWPE	Ultra High Molecular Weight Polyethylene (Ultrahochmolekulares PE)
USAXS	Ultra Small-Angle X-Ray Scattering (Röntgenultrakleinwinkelstreuung)
$V$	Ausgeleuchtetes Probenvolumen
WAXS	Wide-Angle X-Ray Scattering (Röntgenweitwinkelstreuung)
WKM	Weiche kondensierte Materie
$z(\mathbf{r}) = -\Delta P(\mathbf{r})$	Chord distribution function (CDF)

# 1 Einleitung

Die meisten polymeren Werkstoffe weisen teilkristalline Struktur auf. In einer amorphen Matrix bilden sich kristalline Strukturen, z.B. Kristalllamellen von unterschiedlicher Dicke, üblicherweise einige wenige Nanometer. Diese Nanostruktur bildet sich während des Herstellungsprozesses des Werkstücks. Die wichtigsten Parameter sind Temperatur (Schmelztemperatur und Kühlgradient), Druck (z.B. bei Spritzguss) und mechanische Verformung (Dehnung und Scherung, z.B. bei Folien- und Faserherstellung). Durch gezielte Variation dieser Parameter können die Eigenschaften des Werkstücks beeinflusst werden und somit maßgeschneiderte Produkte hergestellt werden.

Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur und Anordnung der kristallinen Strukturen werden schon seit geraumer Zeit durchgeführt. Erste Arbeiten stammen von Otto Kratky (1933) [1, 2]. Dennoch sind nicht alle Mechanismen insoweit aufgeklärt, dass sie gezielt beeinflusst werden können. Analysemethoden, die nur die Oberfläche abbilden, wie Elektronenmikroskopie, Rasterkraft- und Rasternahfeldmikroskopie, liefern erstens keine Information über die interne Struktur und sind zweitens nur schwer für *in situ* Messungen während des Herstellungsprozesses einsetzbar [3, 4, 5]. Einfacher ist es, mit Hilfe von Röntgenstrahlung die Probe zu durchleuchten und während des Experimentes, das den Herstellungsprozess simuliert, kontinuierlich Streubilder aufzunehmen, um so Information

über die komplette Nanostruktur auch im Inneren der Probe zu erhalten. Die instrumentelle Weiterentwicklung starker Röntgenstrahlquellen (sog. Synchrotrone) und der dazugehörigen Messstrecken ermöglichen heutzutage sehr kurze Zykluszeiten pro Röntgenstreubild. Dadurch können Strukturveränderungen an polymeren Werkstoffen zeitlich sehr gut aufgelöst werden und somit neue Erkenntnisse über die Nanostrukturentwicklung während des Herstellungsprozesses gewonnen werden.

Ziel der Arbeit ist die Aufklärung der Mechanismen, die zur Strukturveränderung unter mechanischer Belastung eines polymeren Werkstoffs beitragen sowie den Einfluss der Herstellungsparameter auf die Struktur auf der Nano- und Mikrometerskala besser zu verstehen. Diese physikalischen Belastungen obliegen grundsätzlich Temperatur ( $T$ ) und Druck ( $P$ ), das heißt Herstellungs- und Einsatztemperatur sowie mechanische Veränderungen während Fabrikation und Lebensdauer des Werkstoffes. Die Einflüsse zugesetzter chemischer Substanzen werden hier ganz außer Acht gelassen, da diese ein hochkomplexes (und ebenso nicht vollständig aufgeklärtes) anderes Problemfeld darstellen<sup>1</sup>.

Es wird die Kristallisation an dem wohl meist verbreiteten Massenpolymer, dem isotaktischen Polypropylen (iPP), zeitaufgelöst als Funktion der Kristallisationstemperatur untersucht. Weiterhin wird die Nanostrukturveränderung diverser Werkstoffe während des Kaltverstreckens unter die Lupe genommen. Gradienten der Struktur innerhalb des Werkstücks werden mit einer neuentwickelten Methode aufgedeckt, der SAXS-Mikrotomographie, die im Verlauf dieser Doktorarbeit entwickelt wurde. Die Probe wird, wie in einem medizinischen CT, tomographiert (Longitudinalscans und Drehung der Probe), um nach Rekonstruktion

---

<sup>1</sup>Nukleierungsmittel [6], Weichmacher und Klärungsmittel modifizieren die Eigenschaften von Polymeren in großem Maße.

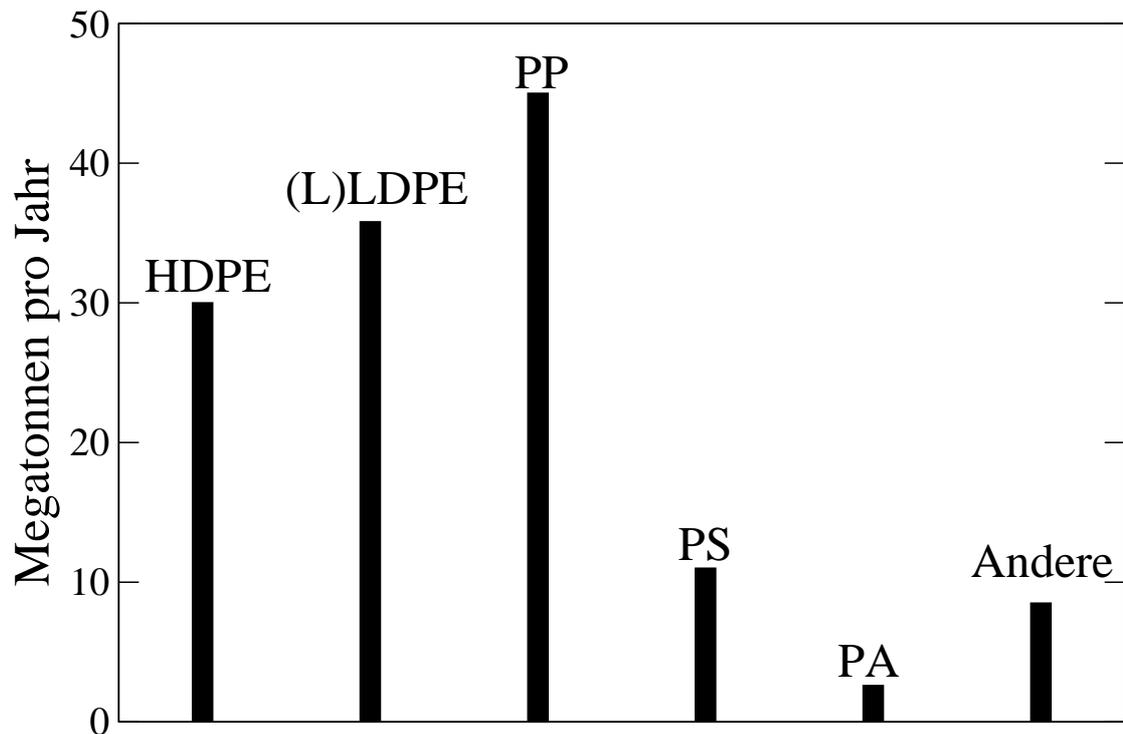
des Tomogramms Streubilder aus jeder beliebigen Position der Probe zu erhalten und somit die Nanostruktur lokal auflösen zu können.

### **Materialien 'aus dem Sack' statt aus dem Reagenzglas**

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Polymeren, die auf breiter Ebene industriell eingesetzt werden. Es sind einfache Polymere, die ihre Marktfähigkeit unter Beweis gestellt haben. Sie sind preiswert und werden auf weit verbreiteten Maschinen verarbeitet. Durch Zusätze, z.B. Nukleierungsmittel oder Weichmacher, können diese Massenpolymere mit den Eigenschaften von teureren Spezialpolymeren durchaus konkurrieren. In Abb. 1.1 ist die weltweite Produktion von Massenpolymeren für das Jahr 2006 dargestellt. Zusammen liegen die Polyethylenarten (HDPE, LDPE und LLDPE) mit rund 65 MTn vor Polypropylen (PP) mit rund 45 MTn. Polystyrol (PS) ist mit rund 12 MTn/Jahr an dritter Stelle schon von geringerer Bedeutung. Im Laufe der Zeit ändern sich die Marktanteile. Die Zeitschrift *Kunststoffe* [7] schrieb 2007:

*„Der Polypropylen-Markt entwickelt sich nach wie vor sehr dynamisch. Zwischen 2003 und 2006 stieg der PP-Verbrauch weltweit um rund 4,8% p.a. Im laufenden Jahr dürften rund 44,9 Mio.Tonnen abgesetzt werden (+5,5% gegenüber 2006). Derzeit werden vor allem im Mittleren Osten erhebliche neue Kapazitäten geschaffen; Westeuropa wird sich mittelfristig zum Importeur entwickeln. Eine Möglichkeit, dem zu erwartenden Preisdruck zu entgehen, ist die Fokussierung auf Spezialitäten.“*

Diese Entwicklung ist wohl in vielen Branchen vorzufinden, nur die Spezialisierung von Produkten zu einem konkurrenzfähigen Preis ermöglicht westeuropäischen Industrien das Überleben. Die Massenpolymere werden den Werkstückherstellern als Granulat (sog. Pellets) geliefert, eine mögliche Spezialisierung erfolgt



**Abbildung 1.1.** Kunststoffproduktion weltweit im Jahr 2006

dann während des Formens des Endproduktes durch chemische Additive und physikalisches (Durchlaufen von Temperatur- und Druckprofilen) Maßschneiden. Polymerwerkstoffe werden heute noch oft durch Ausprobieren (*trial and error*) optimiert, aber das Potenzial dieses Ansatzes ist nahezu erschöpft. Weitergehende Optimierungen erscheinen dann möglich, wenn ein tieferes Verständnis der Mechanismen erarbeitet wird, die beim Umformen<sup>2</sup> von Polymerwerkstoffen zum Tragen kommen. Diesem Ziel widmet sich die vorgelegte Arbeit.

---

<sup>2</sup>Von Interesse sind sowohl Umformungen, die bei der Herstellung durchlaufen werden, als auch solche Prozesse, die im täglichen Einsatz des Werkstoffes auftreten.

## 2 Grundlagen

Dieser Teil beinhaltet theoretische Grundlagen über Polymere Werkstoffe, mit dem Fokus auf Verteilungen. Wenn immer ein Wert (z.B. die Langperiode) ermittelt wird ist dies kein Absolutewert. Es handelt sich um einen Mittelwert der eine mehr oder minder breite Verteilung hat. So kann eine Langperiode von 10 nm mit einer Verteilungsbreite von 4 nm Abstände von 8 bis 12 nm beinhalten. Fast alle Charakteristika unterliegen diesen Verteilungen.

### 2.1 Polymere Werkstoffe – Materialien mit uneinheitlichem Aufbau. Charakterisierung

Polymere werden als hochmolekulare Substanzen in die Gruppe der weichen kondensierten Materie (WKM), oder auch weiche Materie, eingestuft. *Was verstehen wir unter WKM?* Dieser Gruppe zugehörig sind zum Beispiel biologische Materialien wie Proteine, Holz und Kerzenwachs, Nahrungsmittel (Sahne), Kosmetika (Hautcremen) und Polymere (als fester Werkstoff und in Lösung). Die auf den ersten Blick recht unterschiedlichen Materialien haben drei wichtige Gemeinsamkeiten:

- Erstens bilden in weicher Materie die Moleküle, zumindest in ausgedehnten Bereichen, eine viel ungeordnetere Struktur, als es die Atome oder Moleküle im Kristallgitter eines echten Festkörpers tun. Andererseits sind sie nicht so beweglich wie in einem Gas. Weiche Materialien sind auch keine vollständigen Flüssigkeiten, enthalten aber Bereiche mit den Eigenschaften von Flüssigkeiten, die die Charakteristiken der WKM entscheidend beeinflussen können.
- Zweitens sind die makroskopischen Strukturen weicher Materialien flexibel, aber trotzdem stabil.
- Drittens kann WKM spontan supramolekulare Strukturen durch Selbstorganisation bilden. Ohne diese besonders interessante Fähigkeit könnte kein natürlicher Organismus entstehen und leben. Bei Polymeren ist dies in der Schmelze andeutungsweise als spinoidale Entmischung zu beobachten [8, 9, 10].

Synchrotronstrahlung erlaubt eine gründliche Charakterisierung der Struktur und Dynamik von weicher Materie. Nicht nur die konventionelle Röntgenstreuung ist hier zu nennen, sondern eine große Spanne von Methoden, von der Kleinwinkelstreuung bis zur Infrarot-Mikroskopie oder spektroskopischen Methoden.

Bei der in dieser Arbeit angewandten Methode der Röntgenstreuung wird immer ein relativ großes Volumen der Probe durchstrahlt. Die durch das Streubild beschriebene Werkstoffstruktur enthält deshalb nicht nur die Information über die Mittelwerte der Strukturparameter. Auch die Information über die Schwankung der Strukturparameter ist zugänglich. Ohne sie lassen sich viele Werkstoffeigenschaften weicher Materie nicht ausreichend erklären.

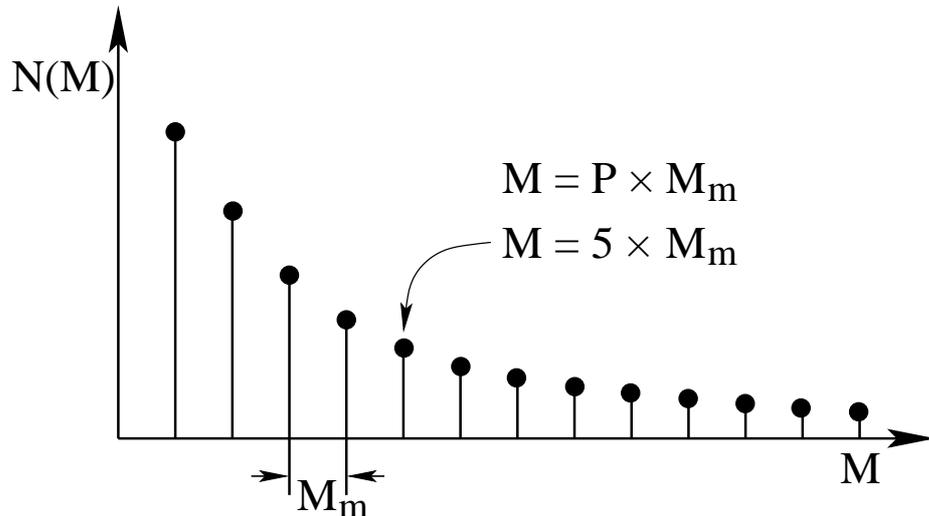
Ein weiterer Vorteil der Röntgenstreuungsmethode ist die Tatsache, dass sie minimal invasiv ist: Man kann das Material ungestört röntgen, während es einer Prüfung unterzogen wird (z. B. Dehnen, Heizen). Lediglich den Röntgenstrahl muss man ungestört durch die Probe führen können.

### 2.1.1 Wichtige Charakterisierungsparameter von Polymeren

Zur Charakterisierung von Polymeren als hochmolekulare Stoffe benötigt man mehr Parameter als für niedermolekulare Substanzen (anorganische Salze und Metalle z.B.). So sind die *Molmassenverteilung*, die *Taktizität*, der *Verzweigungsgrad* und *Polydispersität* unentbehrlich, um ein Material zu charakterisieren.

Da bei polymeren Werkstoffen bestenfalls ein teilkristalliner Zustand vorzufinden ist (auch rein amorphe sind vertreten), ist der Phasenanteil (Kristallinität) eine wichtige Kenngröße. Je nach Methode, die zur Bestimmung der Kristallinität dient, erhält man Gewichtskristallinität  $w_c$  (z.B. mit DSC) oder Volumenkristallinität  $x_c$  (z.B. aus SAXS). Die kristalline Phase ist als elastisch anzusehen, ihr wichtigster Parameter ist die Schmelztemperatur ( $T_m^\infty$ ). Bei  $T_m^\infty$  schmelzen unendlich dicke Kristalle. Weil Polymerkristalle sehr dünn sind (5 bis 200 nm), beobachtet man im Werkstoff einen breiten Bereich, in dem die Kristallite der Größe nach schmelzen. Die amorphe Phase charakterisiert man durch die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), unterhalb der die *Reptationsbewegung* der Ketten eingefroren wird und die Phase glasig erstarrt. Oberhalb von  $T_g$  ist diese Phase viskos, die Viskosität ( $\eta$ ) nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

**Die Molmassenverteilung** ist die wichtigste Größe, um Voraussagen über die Prozessierbarkeit zu machen. Im Polymer sind verschiedene Kettenlängen in



**Abbildung 2.1.** Zahlenverteilung eines typischen Polymers. Aufgetragen sind Anzahl gegen Kettengewicht.  $M_m$  ist das Gewicht der Monomereinheit

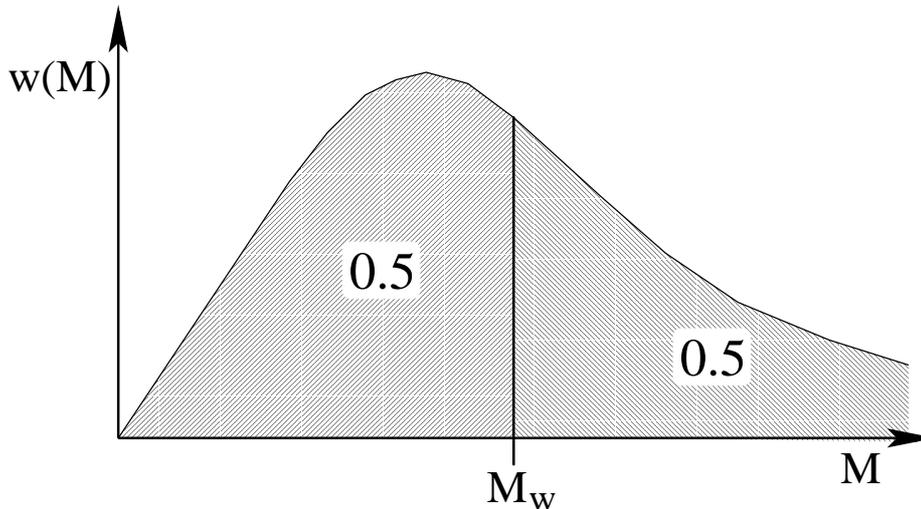
unterschiedlichen Anteilen vertreten. So zieht man entweder die Zahlenverteilung,  $n(M)$  (Abb. 2.1), oder die Gewichtsverteilung,  $w(M)$  (Abb. 2.2), zur Charakterisierung der Molmassen heran. Es gilt

$$w(M) = \frac{M \times n(M)}{\int M \times n(M) dM} \quad (2.1)$$

Mit vielen analytischen Methoden bestimmt man entweder den Mittelwert der Gewichtsverteilung,  $M_w$  (auch Gewichtsmittel) oder den Mittelwert der Zahlenverteilung,  $M_n$  (auch Zahlenmittel). Der Quotient  $M_w/M_n$  heißt Polydispersität. Er gibt Auskunft über die Breite der Molmassenverteilung.

**Taktizität** beschreibt die Orientierung der Restgruppen einer Polymerkette. Das heißt ohne Restgruppen keine Taktizität, so ist Polyethylen (Monomereinheiten mit gleichen Nebengruppen  $[(-CH_2-)_n]$ ) keine zusprechbar<sup>1</sup>. Die Anordnung hat Einfluss auf die Kristallisierbarkeit des Materials. Grundsätzliche Konformationen sind *isotaktisch*, *syndiotaktisch* und *ataktisch* (zusätz-

<sup>1</sup>Das Gleiche gilt für alle Polymere mit gleichen Nebengruppen (z.B. PTFE  $[(-CF_2-)_n]$  weist auch keine Taktizität auf).

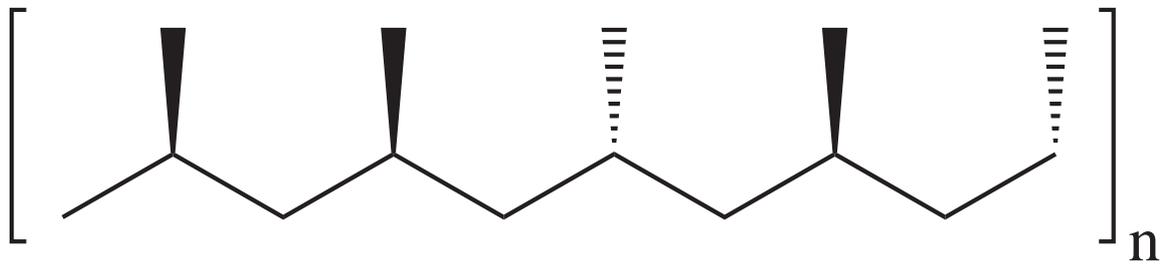


**Abbildung 2.2.** Gewichtsverteilung eines typischen Polymers. Aufgetragen sind Anzahl gegen Masse. Der Mittelwert ( $M_w$ ) bestimmt sich aus dem halben Integral unter der Kurve

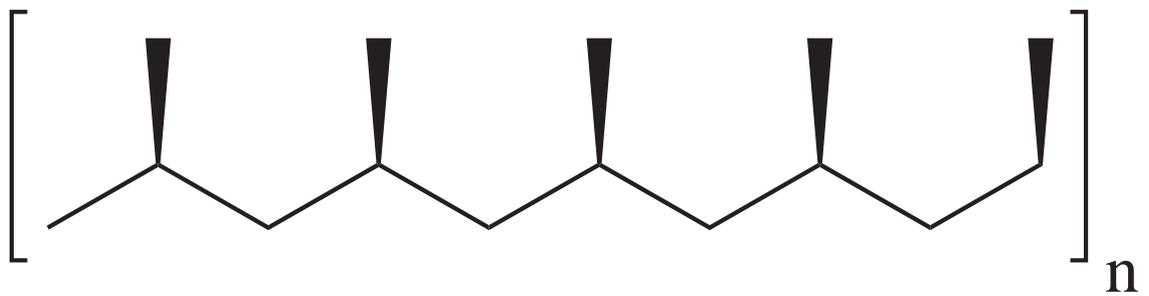
lich diverser Untergruppen, die mehr oder minder geordnete Regionen aufweisen). Abb. 2.3 illustriert dieses für Polypropylen. Ataktische Polymere können grundsätzlich nicht kristallisieren und sind somit nur in amorphem Zustand vorhanden (manchmal kristallisieren sehr kleine Bereiche). Dennoch gibt es Applikationen, in denen z.B. der niedrige Glaspunkt von Polypropylen (oder Glasübergangstemperatur) von  $T_g = -14 \text{ °C}$  genutzt wird (Füllungen für Stoßdämpfer u.a.).

**Der Verzweigungsgrad** wird durch die Prozessführung während der Herstellung hervorgerufen. Druck und Katalysatorwahl sind hier bestimmend. An dem Beispiel des Polyethylens lässt sich dieses verdeutlichen (Abb. 2.4). Niederdruckpolyethylen ist kaum verzweigt und kann somit leicht kristallisieren. Höherer Anteil an kristalliner Phase (mit höherer Dichte) führt zu High-Density-Polyethylene (HDPE). Hochdruckpolyethylen ist hingegen stark verzweigt (typische Werte um 3%), was wiederum die Kristallinität herabsetzt und zu niedriger Dichte führt, somit in Low-Density-Polyethylene (LDPE)

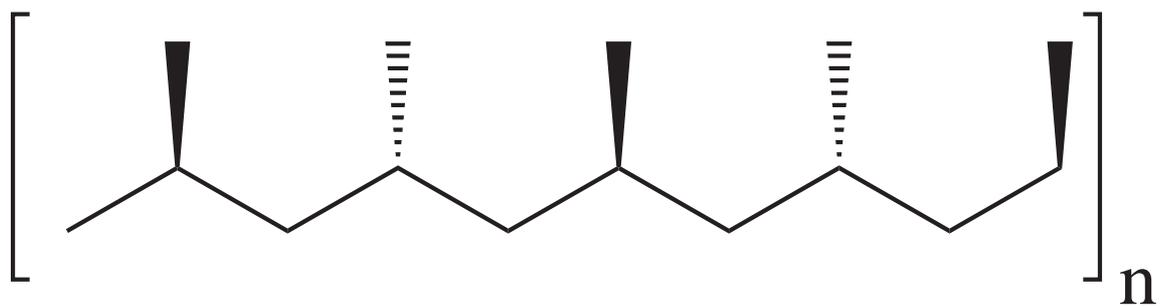
a. Ataktisch



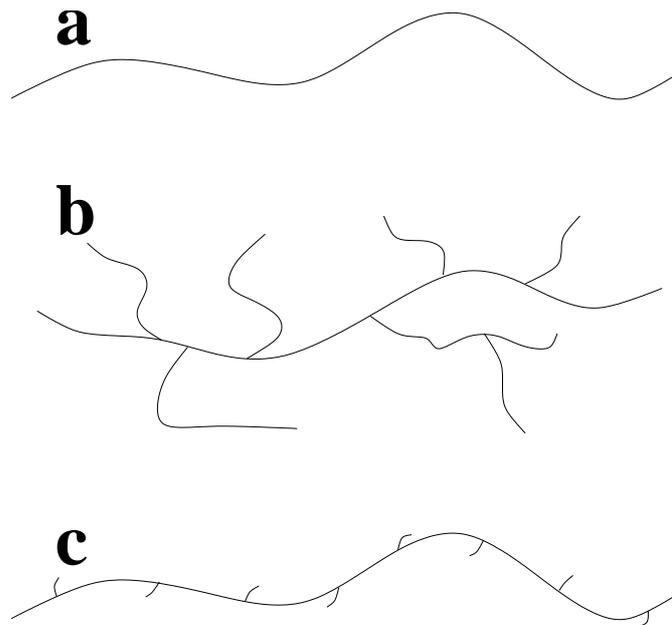
b. Isotaktisch



c. Syndiotaktisch



**Abbildung 2.3.** (a) Ataktisches, (b) iso- und (c) syndiotaktisches Polypropylen aus unterschiedlicher Konformation der Restgruppen resultierend

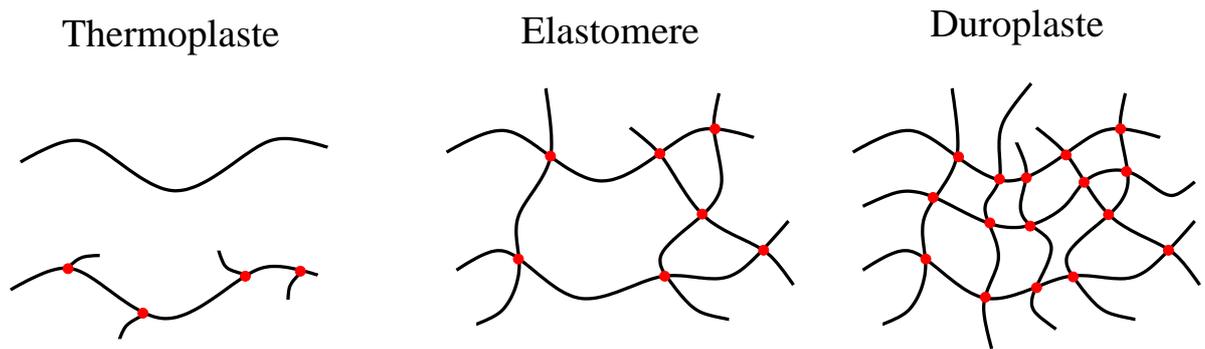


**Abbildung 2.4.** Mögliche Verzweigungen an Polymerketten. **(a)** nicht verzweigt, **(b)** Langketten verzweigt, **(c)** Kurzketten verzweigt

resultiert. Wird ein Metallozen-Katalysator während der Polymerisation eingesetzt, erhält man Linear-Low-Density-Polyethylene (LLDPE) [11, 12], ein Kurzketten-verzweigtes PE, das höhere Elastizität als LDPE besitzt.

**Die Vernetzung** ist ebenfalls ein grundsätzlicher Modifizierer der Eigenschaften.

Diese kann chemisch (durch z.B. Zusatz von Schwefel) oder physikalisch (durch Bestrahlung mit Gammastrahlen) erreicht werden. Abbildung 2.4 stellt mögliche Vernetzungen schematisch dar. Nicht vernetzte oder stauchförmig vernetzte Molekülketten resultieren in Thermoplasten. Diese sind eher weich, warm verformbar und die Verformung ist wiederholbar. Beispiele sind Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Polyamid (PA) und Polypropylen (PP). Thermoplaste finden in dieser Arbeit Anwendung in Kristallisations- und Streckversuchen. Weitmaschig vernetzte Molekülketten ergeben Elastomere, deren molekularer Aufbau ähnelt einem Fischernetz. Sie sind quellbar und gummielastisch, Beispiele sind Gummis, Silikone und Polyuretane.



**Abbildung 2.5.** Möglichkeiten der Vernetzung

Elastomere finden breite Verwendung in Streckversuchen. Wenn die Ketten in allen Richtungen engmaschig vernetzt sind, erhält man Duroplaste. Sie sind hart und spröde, temperaturbeständig, nicht schmelzbar und nicht verformbar. Beispiele sind Epoxidharze, Polyesterharze und Phenoplaste. An diesen Duroplasten lassen sich weder Kristallisationsversuche noch Streckversuche durchführen. Lediglich ihre endgültige Struktur kann bestimmt werden.

## 2.2 Röntgenstreuung. Der Effekt und seine Messung

Wird ein Beugungsgitter in einen Lichtstrahl gehalten, beobachtet man dahinter ein Beugungsmuster aus Lichtreflexen. Aber auch ein Glas mit einer trüben Flüssigkeit zeigt im Lichtstrahl einen Effekt. Egal von welcher Seite man das Glas ansieht – die Flüssigkeit erscheint hell. Das eingestrahlte Licht wird in alle Richtungen gestreut, doch ist die Lichtintensität richtungsabhängig und gibt Auskunft über Form, Größe und Anordnung der in der Flüssigkeit dispergierten Teilchen.

Die gleichen Effekte beobachtet man bei der Röntgenstrahlung, die sich prinzipiell nur durch ihre Wellenlänge  $\lambda$  vom sichtbaren Licht unterscheidet. Untersucht man Polymere, dann verwendet man in der Regel Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda \approx 0.15 \text{ nm}$ .

Röntgenbeugung wurde erstmals von Max von Laue beobachtet (1912). Damit wies er sowohl den Wellencharakter der Röntgenstrahlung<sup>2</sup> als auch die Gitterstruktur der Kristalle nach und erlangte dafür 1914 den Physiknobelpreis [14]. Noch heute findet das Laue-Verfahren<sup>3</sup> Verwendung an Proteinen. Die Braggs (William Henry und William Lawrence) setzten die Röntgenbeugung erfolgreich zur Strukturaufklärung von kristallinen Substanzen (u.A. Kochsalz, Diamant und Calcit) ein [15] (Physiknobelpreis 1915). An perfekt angeordneten Kristallgittern, wie sie in niedermolekularen Stoffen und Metallen vorhanden sind, spricht man von Beugung (engl.: diffraction) der Strahlung. Dann wird hinter dem Kristallgitter ein Beugungsmuster beobachtet, das durch Interferenz entsteht. Helle Stellen entstehen bei konstruktiver Interferenz<sup>4</sup>. Sie tritt dann auf, wenn das Braggsche Gesetz erfüllt wird.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Wobei  $d$  der Netzebenenabstand ist,  $\theta$  der halbe Streuwinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung und  $n$  eine Ganzzahl ( $n \in \mathbb{N}$ ) sein muss.

---

<sup>2</sup>Die Welle–Teilchen–Dualität (Louis de Broglie) war damals noch nicht bekannt. Man war sich im Unklaren, ob die Natur der von W. C. Röntgen (Physiknobelpreis 1901) entdeckte Strahlung (1895) Welle oder Teilchen war [13]. Auch diese Entdeckung war ein Zufall: Eine Kathodenstrahlröhre brachte ein geschwärztes Papier zum Leuchten.

<sup>3</sup>Einsatz von nicht-monochromatischer Röntgenstrahlung an einem Einkristall.

<sup>4</sup>Leichte Abweichungen von der totalen Phasenüberlagerung können auch konstruktive Interferenz hervorrufen.

**Tabelle 2.1.** Streubereiche und ihre Auflösung

Streubereich	Abstand Probe-Detektor [m]	Auflösung
WAXS	0.05 - 0.2	Kettensegmente/Kristallite
MAXS	0.2 - 1	Flüssigkristalle
SAXS	1 - 3	Nanostrukturen 3 bis 50 nm
USAXS	6 - 15	Nanostrukturen 15 nm bis 2 $\mu\text{m}$

An ungeordneten Strukturen, wie es unsere Polymere sind, deren Kristallgitter mehr oder minder gestört sind und die nur selten große Fernordnung haben, spricht man von Röntgenstreuung (engl.: Scattering)<sup>5</sup>. Die gestörten Strukturen streuen in ganze Winkelbereiche. Statt eines scharfen Punkts auf dem Diffraktogramm erhält man ein breit gestreutes Muster. Hat dieses Muster ein deutliches Maximum, rührt es von dem am häufigsten vertretenen Gitterabstand<sup>6</sup> in der Probe her.

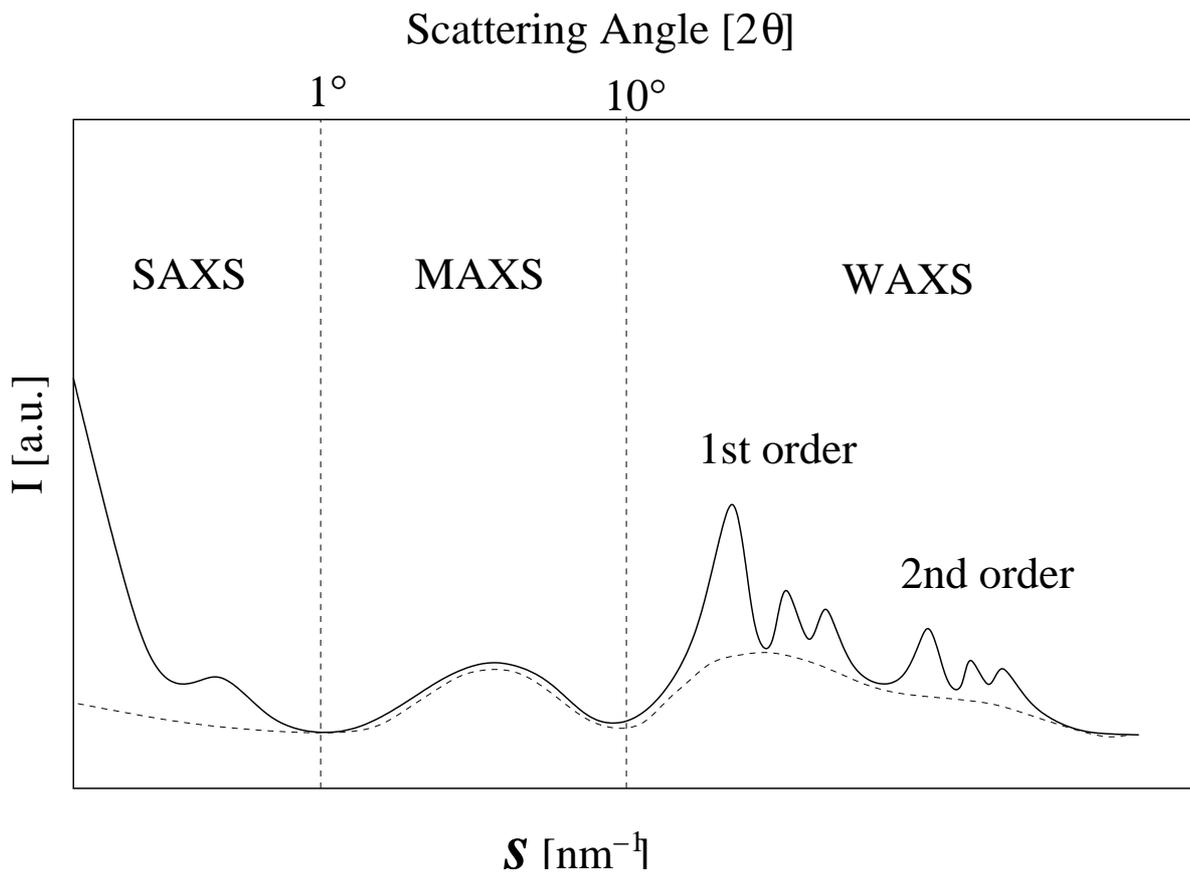
### 2.2.1 Streuexperimente im Labor

Abbildung 2.6 und Tab. 2.1 veranschaulichen den gesamten Streubereich und die jeweils aufgelösten Strukturen. Man spricht je nach Streuwinkel  $2\theta$  von Kleinwinkelstreuung (engl.: small-angle X-ray scattering, SAXS), Mittelwinkelstreuung (MAXS) und Weitwinkelstreuung (WAXS). Bei extrem kleinen Streuwinkeln spricht man von Ultra-Kleinwinkelstreuung (USAXS).

Gewöhnliche Röntgenröhren in Laborgeräten erreichen höchstens einen Photonenfluß von ca.  $10^5$  Photonen/s. Daher sind sie weder für zeitaufgelöste Experimente noch für Kleinwinkelstreuung besonders geeignet. Man benötigt für ei-

<sup>5</sup>Eigentlich sind beide Begriffe synonym. Dennoch werden sie von manchen Autoren getrennt angewandt.

<sup>6</sup>Der Gitterabstand ist der Abstand zwischen zwei Ebenen ( $d$  aus der Bragg-Gleichung).



**Abbildung 2.6.** Gesamter Streubereich im reziproken Raum. Die gestrichelte Kurve stellt den Untergrund da

ne Streukurve (1D) im Weitwinkelbereich über  $2\theta = 40^\circ$  schon bei stark streuenden Materialien, wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET), unter Einsatz eines null-dimensionalen Detektors (Zählrohr) rund 7 min. Für anisotrope (orientierte) Werkstoffe reicht der eindimensionale Schnitt nicht aus. Ein zweidimensionaler Detektor benötigt grundsätzlich mehr eingehende Intensität, somit dauert eine Messung entsprechend länger. Die Kleinwinkelstreuung (SAXS) benötigt deutlich mehr Intensität, da diese mit der Distanz zwischen Probe und Detektor quadratisch abfällt. Voruntersuchungen lassen sich dennoch durchführen, selbst an orientierten Proben.

Höhere Intensitäten auf dem Detektor können im Labor mit zwei Modalitäten erreicht werden. Mit der *rotierenden Anode* kann die Spannung (kV) und die elektrische Intensität (mA) drastisch erhöht werden [16], ohne die Anode zu überhitzen (durch die Rotation besser kühlbar). Hiermit und mit einem Kollimationssystem, das fokussiert (sog. Göbel-Spiegel [17]), werden Intensitäten von ca.  $2 \times 10^7$  Photonen/s erreicht. Die zweite Lösung ist der Einsatz der *Kratky-Kamera*, in der der Röntgenstrahl durch einen Schlitzfokus läuft [18]. Die Probe wird somit einem breiten Strahl ausgesetzt, der die Streuintensität über die gesamte Breite summiert. Die erhaltene Streukurve ist spaltverschmiert (eine Projektion). Quer zum Spalt bleibt die Auflösung erhalten.

Bessere Voraussetzungen hat daher die Weitwinkelstreuung (WAXS). Zweidimensionale Detektoren wie Imageplates [17] oder eindimensionale wie Szintillationszähler (Zählrohr) sind für Laborgeräte durchaus vertretbar. Dennoch gibt es Limitationen in der Zeitauflösung, Zykluszeiten von einigen Sekunden (oder weniger) sind nicht möglich.

### 2.2.2 Streuexperimente am Synchrotron

Eine genügend starke Quelle für Röntgenstrahlung, die generell zeitaufgelöste Messungen und den Einsatz eines kleinen Strahls (Mikro-, Nanofokus) ermöglicht, bietet nur ein Synchrotron. Die Entdeckung der Strahlung liegt, wie des Öfteren in der Wissenschaft, bei einem Zufall. Sogenannte Zyklotrone (Ringbeschleuniger) wurden zunächst nur in der Partikelphysik eingesetzt. Es wurde beobachtet, dass ein erheblicher Teil der Energie der beschleunigten Teilchen verloren ging. Vorausgesagt wurde dieser Effekt 1944 von den sowjetischen Theoretikern Ivanenko und Pomeranchuk [19]. Drei Jahre später entdeckte der US-amerikanische Techniker Floyd Haber an einem Elektronenbeschleuniger seines Arbeitgebers *General Electric* einen hellen, gebündelten Lichtstrahl. Da es sich bei diesem Beschleuniger um ein so genanntes Synchrotron handelte, wurde der Lichtstrahl fortan als Synchrotronstrahlung bezeichnet.

Synchrotronstrahlung tritt tangential zur Laufbahn der beschleunigten Teilchen aus. Sie enthält ein kontinuierliches elektromagnetisches Spektrum an Wellenlängen  $\lambda$ , das vom Infraroten — IR — ( $\lambda = 100 \mu\text{m}$ ) bis zur harten Röntgenstrahlung — HX — ( $\lambda = 10 \text{ pm}$ ) reicht. Mit Monochromatoren lässt sich die für ein Experiment erforderliche Strahlungswellenlänge gezielt auswählen. Die Wellenlänge weicher Röntgenstrahlung an Synchrotronen liegt um die  $1.5 \text{ \AA}$ . Die Intensität der Strahlung ist ca. eine Billion mal stärker als ein Röntgengerät im Krankenhaus.

Die austretende Strahlung kann durch Verstärker intensiviert werden. So erhält man z.B. Röntgenstrahlung mit höherer Brillanz (Anzahl der Photonen pro Volumen) durch Zwischenschalten von Undulatoren oder Wiggeln — lineare Magnetanordnungen, welche die Teilchen auf einen Schlingerkurs zwingen, so dass sich



**Abbildung 2.7.** Beamline BW4 am HASYLAB. Vorne im Bild der MAR-CCD-Detektor. Das lange Vakuumrohr bietet relativ verlustfreie Transmission der Streuung (maximale Länge 15 m). Ganz hinten befindet sich der *beamshutter*. Die komplette Messstrecke ist gegen austretende Strahlung abgeschirmt

die abgestrahlten Lichtwellen überlagern und an Intensität gewinnen. Beugema-gneten verkleinern den Kurvenradius der Laufbahn, und erhöhen so die angulare Beschleunigung.

Für SAXS–Mikrotomographie werden Beryllium–Linsen [20, 21, 22] vor die Pro-be geschaltet, um den Strahl zwecks verbesserter Auflösung zu reduzieren. Die-se werden als Be-CRL (Beryllium compound refractive lens) bezeichnet, und be-stehen aus mehreren hintereinandergeschalteten Linsen die im Vakuum sitzen. Über Motoren ist der Linsenkomplex steuerbar und ermöglicht die Justierung des Strahls.

### 2.2.3 Detektoren

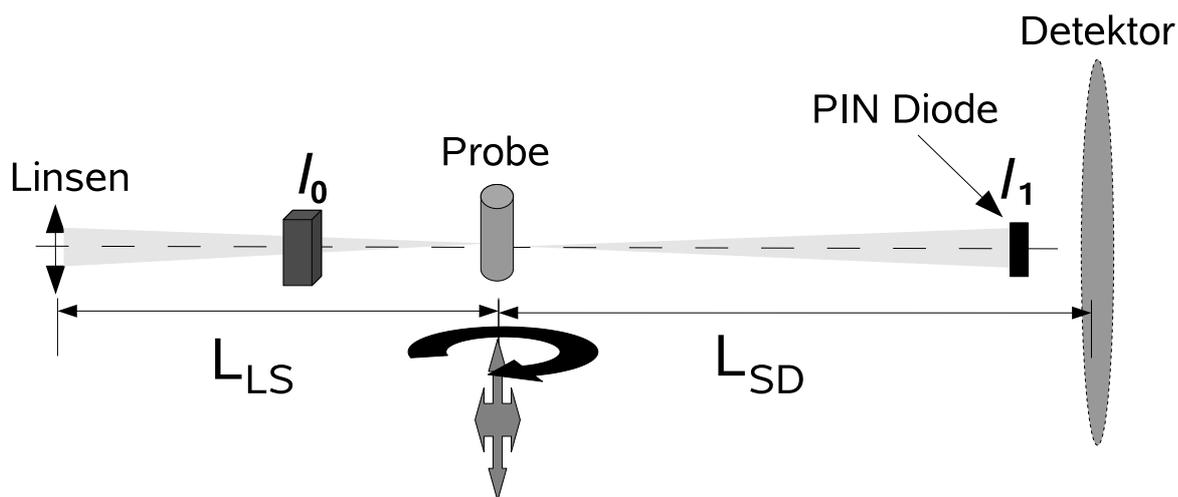
Röntgenstrahlung kann durch diverse Methoden erkannt werden. Es folgt ein kleiner Überblick der verschiedenen Möglichkeiten.

- Photographische Detektoren (mit seltenen Erden), wie z.B. der Fotofilm.
- Photostimulierbarer Phosphor (PSPs), in den 80ern von der Firma Fuji ent-wickelt. Das Auslesen erfolgt über einen Laser. Sie sind wiederverwendbar. Ein Beispiel ist das *Imageplate*.
- Geigerzähler (Ionisierung von Gas), in dem erzeugte Elektronen unter Span-nung beschleunigt werden. Danach werden Elektronen gezählt.
- Szintillatoren (basieren auf Natriumiodid). Diese Methode macht Röntgen-photonen sichtbar (sichtbares Licht). Mittels Fotomultiplier wird verstärkt und dann die Lichtphotonen gezählt.
- CCD–Detektoren und PILATUS–Detektor (unten beschrieben).

Moderne Detektoren für Synchrotronstrahlung basieren auf CCD-Chips (charge-coupled-device). CCDs wurden im Jahr 1969 von Willard Boyle und George Smith in den Bell Laboratories zur Datenspeicherung entworfen. Nachdem sich zeigte, dass die CCDs lichtempfindlich sind und ein proportionales Signal zur Belichtung abgeben, begann die Entwicklung in Richtung CCD-Detektor. Grundsätzlich wird ankommende Strahlungsintensität in elektrische Impulse gewandelt und kann dann ausgelesen werden. Die auf Halbleitertechnologie basierenden CCDs können Strahlung mit Wellenlängen von 0.1 pm bis 1.1  $\mu\text{m}$  erfassen.

Der in dieser Arbeit eingesetzte Detektor ist ein MAR-CCD 165[23] mit einem CCD-Chip. Zwei Auflösungen sind operabel:  $2048 \times 2048$  und  $1024 \times 1024$  Quadratpixel, die Pixelgröße beträgt jeweils 79 und 158  $\mu\text{m}$ . Die Punktspreizfunktion (PSF) ist mehrere Pixel groß. Die Auslesezeit beträgt im 2048er-Modus rund 7 Sekunden und im 1024er-Modus rund 4 Sekunden. Diese Werte sind höher als die, die vom Hersteller angegeben werden. In Abb. 2.7 ist ein solcher Detektor links im Bild dargestellt.

Ein neuer Weg zur schnelleren Datenaquisition bietet der PILATUS-Detektor[24, 25] (**P**ixel **a**pparatus for the **S**LS). Er wurde am Paul-Scherrer-Institut für das SLS (Swiss Light Source) entwickelt. Das Prinzip beruht auf sog. Hybrid-Pixeln, diese bestehen aus Einzelphotonenzählern, Vorverstärkern, einem Komparator und dem eigentlichen Zähler. Der Komparator lässt nur Werte zu, die über einer vordefinierten Schwelle liegen, und konvertiert diese in digitale Signale, die dann gezählt werden. Hintergrundstrahlung und Ausleserauschen werden somit unterbunden. Der Detektor kann kontinuierlich belichtet werden. Das heißt man muss den Strahl nicht nach jeder Aufnahme ausschalten (beamshutter). Die Belichtungszeit pro Aufnahme ist dank dieser Methode geringer als bei anderen Detektoren. Zusammen mit Auslesezeiten von 5 ms bietet diese neue Art von Detek-

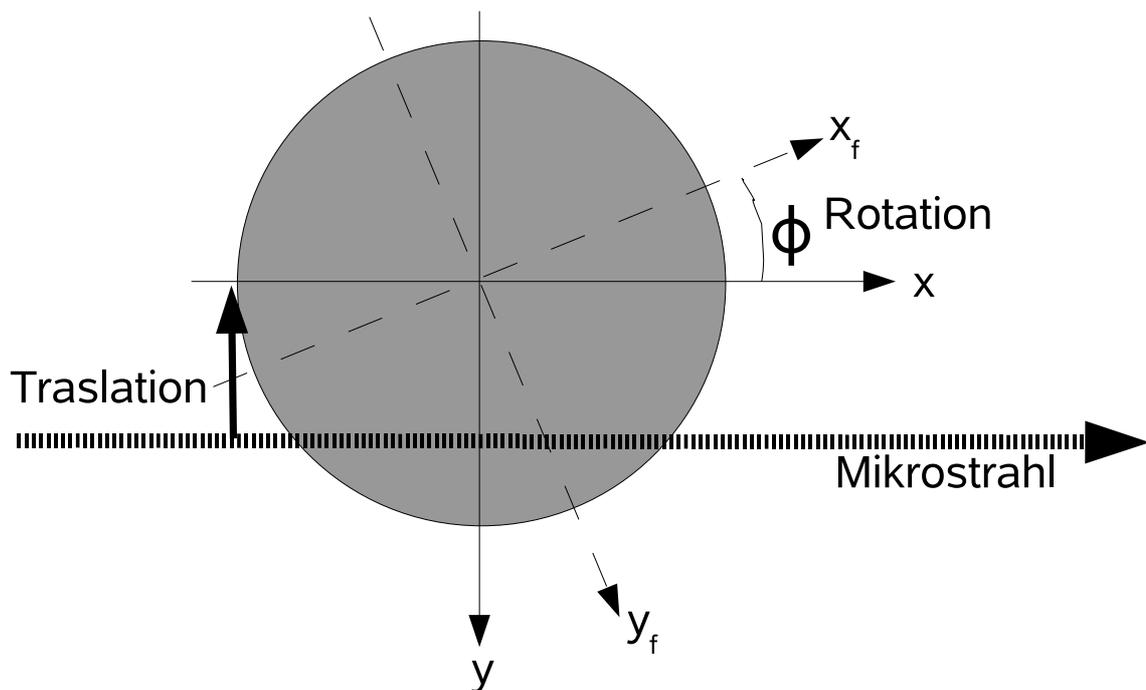


**Abbildung 2.8.** Schematische Seitenansicht des Tomographieaufbaus.  $L_{LS}$  ist der Abstand zwischen Linse und Probe,  $L_{SD}$  ist der Abstand zwischen Probe und Detektor. Aus der Differenz der mit der Ionisationskammer ( $I_0$ ) und der PIN Diode ( $I_1$ ) gemessenen Intensitäten berechnet sich die Absorption. Unter der Probe sitzt der Rotations- und Translationsmotor

toren deutliche Vorteile gegenüber CCD-Detektoren. Ein einzelner Pilatus-Chip (Modul) besteht aus  $60 \times 97$  Pixeln mit je 0.172 mm Pixelgröße. Die Punktspreizfunktion (PSF) ist genau 1 Pixel. Die beste momentane Auflösung bietet der PILATUS-6M mit  $6 \times 12$  Einzelmodulen ( $2463 \times 2527$  Pixel). Leider sind diese modernen Detektoren mit hoher Auflösung nur an einigen Messstrecken verfügbar (X06SA und X12SA am Paul-Scherrer-Institut, Schweiz).

## 2.2.4 Tomographische Experimente am Synchrotron

Der Aufbau für die Tomographie am Synchrotron ist im Prinzip der gleiche wie für Streuexperimente. Hinzu kommt ein Untersatz (*Hexapod*), der mit Motoren versehen ist, die die Probe beliebig in alle Richtungen bewegen (dies dient der Positionierung und dem Abtasten) und drehen (Rotation um die eigene z-Achse) können. Be-Linsen werden im Falle der SAXS-Mikrotomographie eingesetzt. Ab-



**Abbildung 2.9.** Schematische Ansicht (von oben) des Tomographieablaufs. Translation und Rotation sind angedeutet

Abbildungen 2.8 und 2.9 zeigen Skizzen des Versuchsaufbaus für Tomographie am Synchrotron.

**Durchführung** Zuerst wird die reduzierte Strahlbreite (Mikrostrahl) bestimmt. Dies kann einfach erreicht werden, indem eine Messerschneide durch den Strahl gefahren wird. Anhand der Intensitätswerte die an der PIN-Diode ankommen wird die Breite berechnet. Gemessen wird Halbwertsbreite — FWHM (full width at half maximum). Dann wird die Schrittweite  $\Delta x$  in Abtastrichtung festgelegt, diese sollte der Strahlbreite ähneln (ist sie kleiner resultiert das in Lücken, ist sie größer in Überlagerungen). Als Funktion des Probendurchmessers erhält man die Anzahl der Schritte  $\sum x_i$ . Die Anzahl der Abtastschritte bestimmt die Drehwinkelinkremente  $\Delta\phi$  und hängt mit der Auflösung (nach Rekonstruktion) zusammen. Es ist optimal, die Anzahl der Drehschritte  $\sum \phi_i$  und Abtastschritte gleich

zu wählen. Wird die Probe nur um  $180^\circ$  gedreht, ist  $\phi = 180^\circ / \sum x_i$ . Zuletzt muss noch die Belichtungszeit festgelegt werden (das Argument liegt auf hohem S/N-Verhältnis).

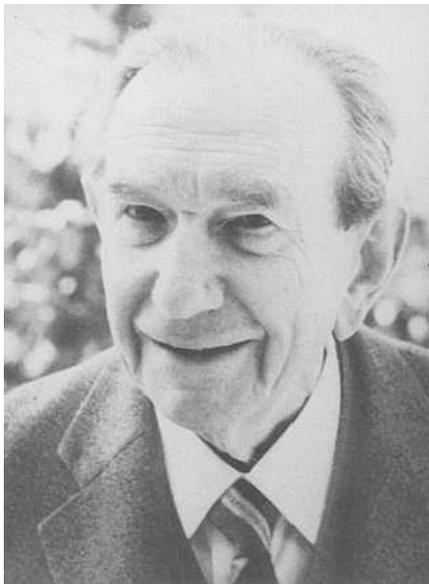
Diese Daten werden an das Steuerprogramm übergeben, das die Translations- und Rotationsmotoren bewegt. Das Steuerprogramm wird zeitgleich mit dem Aufnahmeprogramm für die Streubilder gestartet. Je nach Anzahl der Bilder und Zykluszeit braucht das Experiment entsprechend Zeit. So werden bei einer 5.5 mm breiten Probe ca. 36 Stunden in Anspruch genommen.

Bei Polymerfasern, die bei allen Drehwinkeln das gleiche Abtastmuster zeigen, kann eine Simplifikation gemacht werden. Hierauf beruht das Konzept der Spar-Tomographie. Ein einziger Abtast-Scan liefert die gleiche Information wie die komplette Tomographie (abtasten **und** drehen). Bei dünnen Fasern (100  $\mu\text{m}$  bis 2 mm) ist diese Methode außerordentlich schnell. Auch hier müssen Strahlbreite und Schrittweite bestimmt werden, da nur einmal abgetastet wird, dauert die Messung ein Vielfaches weniger (je nach Probendurchmesser, Strahlbreite und Belichtungszeit).

## 2.3 Grundlagen der Röntgenstreuung

Grundsätzliche Arbeiten zu diesem Thema sind schon seit den 30er-Jahren (des vergangenen Jahrhunderts) bekannt. Otto Kratky wird als Vater der Strukturanalyse mit Röntgenkleinwinkelstreuung bezeichnet. Er ermöglichte erstmals eine auch praktisch anwendbare Analyse molekularer Strukturen in Festkörpern und Flüssigkeiten mit Kleinwinkelstreuung (Kratky-Kamera). Peter Debye (erhielt 1936 den Nobelpreis für Chemie) war auf dem Polymergebiet sehr aktiv. Un-

ter anderem definierte er die Korrelationsfunktion für isotrope Streuung, schuf die Debyesche Streuformel für das Polymerknäul in Lösung und erarbeitete das Debye-Scherrer-Verfahren<sup>7</sup> zusammen mit Paul Scherrer. Dieses Verfahren findet auch heute noch Verwendung [26, 27]. Arbeiten von Gerd Porod aus den frühen 50ern liefern Grundsätze zur Analyse von Streukurven und der Strukturparameterextraktion [28, 29] (das Porodsche Gesetz findet heute breite Anwendung). Guinier [30], Hosemann [31] und Luzzati trugen wesentlich zur eleganten mathematischen Formalisierung der Streutheorie bei [32].

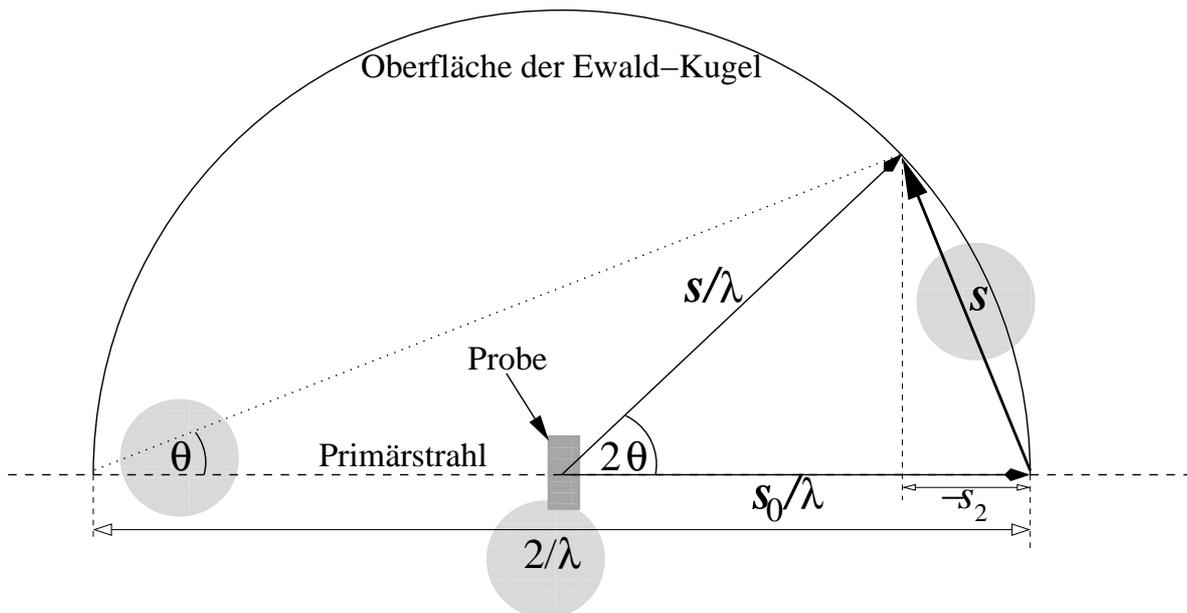


Otto Kratky, 1902 (Wien) –1995 (Graz)  
Universitätsprofessor und Erfinder der  
*Kratky-Kamera*.  
Vater der Strukturanalyse mit Kleinwinkelstreuung

In den frühen 70ern erweiterten Ruland und Perret die Methoden zur Röntgenstreuanalyse [33]. Die Fouriertransformation wurde zur Rücktransformation der Information aus dem reziproken in den realen Raum angewandt [34, 35] und Abweichungen vom Porodschen Gesetz in die Theorie eingebaut. Vonk berechnete Systeme als nicht ideal [36, 37] und entwickelte die eindimensionale Korrelationsfunktion [38], die zur Analyse lamellarer teilkristalliner Strukturen in Polymeren immer noch breite Verwendung findet [39, 40, 41]. 1977 entwickelte dann

---

<sup>7</sup>Drehung um 360° einer pulverisierten Probe (so erfüllen immer einige Kristalle das Braggsche Gesetz). Ein umschließender photographischer Film erfasst die Reflexe und gibt Aufschluss über den Glanzwinkel  $\theta$ .



**Abbildung 2.10.** Darstellung des Zusammenhangs von Streuvektor ( $\mathbf{s}$ ) und Streuwinkel ( $2\theta$ ) in Transmissionsgeometrie

Rund um die *interface distribution function* (IDF), auf Deutsch Grenzflächenverteilungsfunktion [42]. Die IDF fand schnell Anwendung bei der Strukturanalyse von Zweiphasensystemen [43, 42], auch bei anisotropen Systemen [44].

### 2.3.1 Der reziproke Raum

**Streuwinkel und Streuvektor** Abbildung 2.10 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Streuvektor  $\mathbf{s}$  und dem Streuwinkel  $2\theta$  in Transmissionsgeometrie. Der Streuvektor  $\mathbf{s} = (s_{12}, s_3)$  hat den Betrag  $|\mathbf{s}| = s = (2/\lambda) \sin \theta$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\theta$  der halbe Streuwinkel sind.

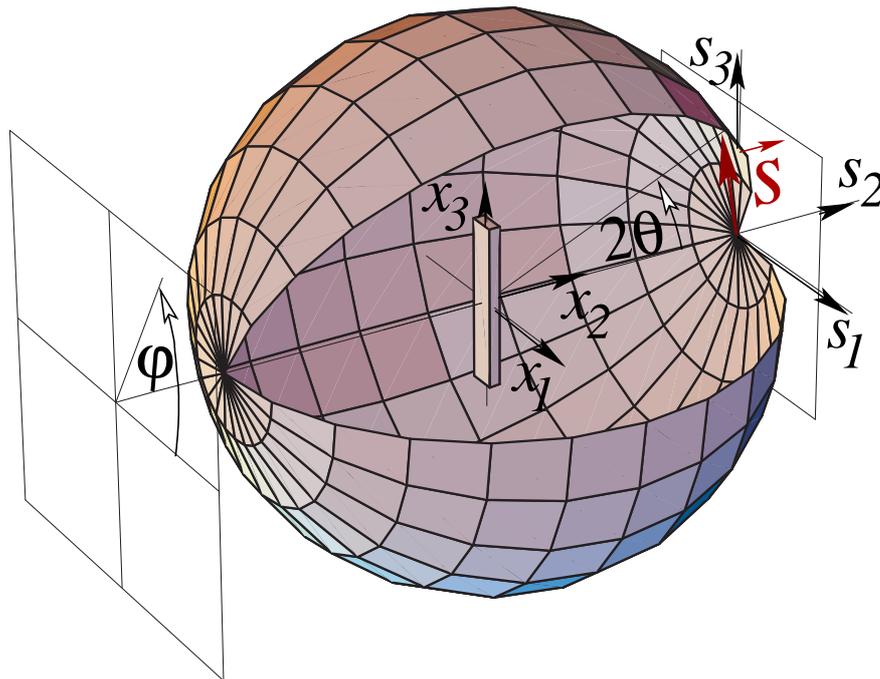
**Ewaldkugel und Tangentenplannäherung** Das Streubild an sich ist die in allen Richtungen gestreute Intensität im reziproken Raum ( $s$ -Raum)<sup>8</sup>, die aus den ver-

<sup>8</sup>Manche Autoren verwenden auch das  $q$ -System. Der Zusammenhang ist einfach:  $q = 2\pi s$ . Für die CDF- und IDF-Methode ist es günstiger, mit dem  $s$ -System zu arbeiten.

schiedenen konstruktiven Interferenzen resultiert. Ein Abstand  $s = (2/\lambda) \sin \theta$  im reziproken Raum ist eng mit dem Braggschen Gesetz (Gl. 2.2) verknüpft. Dreidimensional stellt die Abbildung des Streubildes auf dem reziproken Raum die Oberfläche der Ewaldkugel dar (Abb. 2.11). Für kleine Streuwinkel (SAXS und USAXS) gilt die *Tangentenplannäherung*. Diese besagt, dass man die Krümmung der Ewald-Kugel bei kleinen Streuwinkeln vernachlässigen kann. Bei sehr kleinen Winkeln gilt  $\sin \theta \approx \tan \theta \approx \theta$ . Unter SAXS-Bedingungen wird maximal bis  $2\theta = 1^\circ$  gemessen, somit ist der halbe Streuwinkel höchstens  $\theta = 0.5^\circ$ .

**Symmetrien** Für Werkstücke ist der Zustand der internen Ordnung ausschlaggebend. Liegen alle Domänenbereiche wild durcheinander, sodass keine Vorzugsrichtung zu erkennen ist, spricht man von **Isotropie**. Ganz gleich von welcher Richtung man die Probe bestrahlt, sie liefert immer das gleiche Streubild. Wird eine isotrope Probe mit einem zweidimensionalen Detektor gemessen, kann durch azimutale Mittelung eine Streukurve mit verbessertem S/N-Verhältnis erhalten werden. Für die gemessene Intensität gilt:  $I(\mathbf{s}) = I(s)$ .

Existiert hingegen eine Orientierung der Molekülketten (und somit der Domänen) in eine Vorzugsrichtung, spricht man von **Anisotropie**. Diese entsteht meistens schon während des Herstellungsprozesses des Werkstücks (nicht bei der Polymerisation und Pelletformung). Die makroskopischen Eigenschaften folgen dieser Vorzugsrichtung. So ist zum Beispiel das E-Modul bei Fasern in der Faserrichtung um ein Vielfaches höher als quer dazu. Wird eine anisotrope Probe untersucht, streut sie nicht in alle Richtungen gleich. Um die komplette Information über die Anordnung der Struktur zu erhalten, muss die Probe meistens im Strahl gedreht werden und mehrere Aufnahmen gemacht werden (Azimutalscan). Eine Art von Anisotropie ist die **Fasersymmetrie**, hier variiert die Orientierung nur



**Abbildung 2.11.** Die Ewald-Sphäre. Die bestrahlte Probe sitzt im Ursprung (Zentrum der Kugel) im realen Raum, bezeichnet mit den Vektoren  $x_{1,2,3}$ . Die Oberfläche der Kugel ist das Bild eines planaren Detektors im reziproken Raum. Ein planarer Detektor schmiegt sich nur bei kleinen Streuwinkeln, also im (U)SAXS-Bereich, an die  $(s_1, s_3)$ -Ebene des reziproken Raums an (*Tangentenplannäherung*)

in Faserrichtung ( $r_3$ ) und macht ein Drehen um die Faserachse unnötig, denn die Struktur ist in Richtung  $r_1$  und  $r_2$  gleichermaßen angeordnet. Für die gemessene Intensität gilt:  $I(s) = I(s_{12}, s_3)$ . Anisotrope Proben liefern auch dem Röntgenstreuer mehr Informationen als Isotrope, denn nun sind laterale Ausdehnung und Schichtdicke der Domänen klar unterscheidbar.

**Fasersymmetrie und Fraserkorrektur** Ein Objekt, das bei Rotation um eine Achse immer die gleiche Form hat, wird als *Rotationskörper* bezeichnet. Man spricht auch von *Zylindersymmetrie* oder *Fasersymmetrie*. Letztere Bezeichnung wird in dieser Arbeit verwendet, da die Beziehung auf Fasern in der Polymerphysik willkommen ist. Die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Proben weisen innere Struktur mit Fasersymmetrie auf (auch wenn die makroskopische Form z.B. ein knochenförmiger Teststab ist). Liegt ein zweidimensionaler Detektor direkt auf der  $(s_1, s_3)$ -Ebene (gültig im USAXS und SAXS-Bereich) erhält man die komplette Information aus der Streuung.

Bei großen Streuwinkeln (im MAXS und WAXS-Bereich) ist Tangentenplannäherung nicht mehr gültig. Die Krümmung zwischen Ewaldkugel und Detektor ist zu groß, um vernachlässigt werden zu können. Um den Positionen der Reflexe auf dem Detektor richtige Werte zuzuweisen, müssen Anpassungen gemacht werden<sup>9</sup>. Weitwinkelstreubilder von fasersymmetrischen Proben werden mit der sog. *Fraserkorrektur* angepasst [45]. Für fasersymmetrische Bilder ist die Relation zu der Ewald-Sphäre gut beschrieben [46].

---

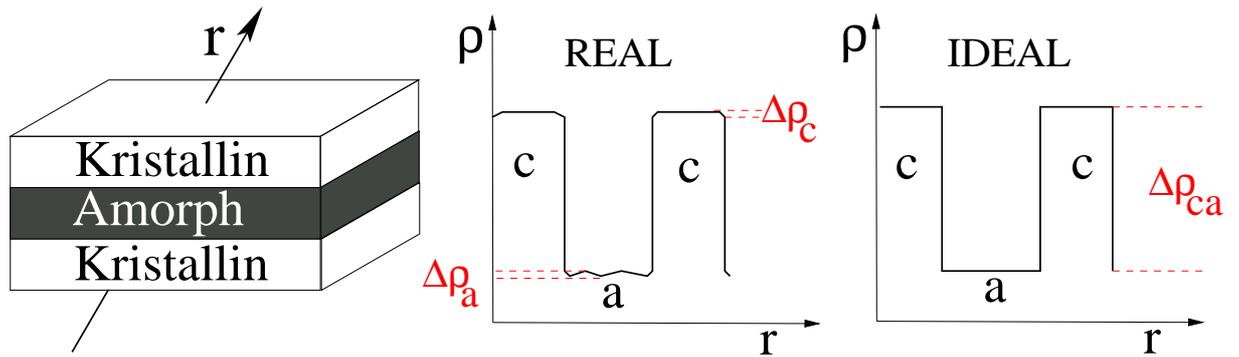
<sup>9</sup>Auch die Erdkugel erscheint nicht gleich auf dem Globus und einer ebenen Karte.

### 2.3.2 Zusammenhang zwischen Struktur und Streubild

Röntgenstreuung wird durch den Kontrast zwischen den streuenden Teilchen, das heißt durch ihre unterschiedliche Elektronendichte ( $\rho_i$ ) hervorgerufen. Jeder Bereich mit eigener Elektronendichte wird als Phase bezeichnet. Reale Systeme weisen manchmal mehr Phasen auf, als zwecks einfacher Berechnung erstrebenswert. Daher sind Annahmen zur Vereinfachung erwünscht; diese können gemacht werden, wenn die Elektronendichtedifferenz ( $\Delta\rho_i$ ) zwischen zwei Phasen deutlich geringer ist als die Differenz zu einer dritten Phase. Es existiert also ein dominanter Kontrast. Im Beispiel in Abb. 2.12 besitzt die amorphe Phase Dichtefluktuation (mit  $\Delta\rho_a$  bezeichnet). Die Phasen mit ähnlicher  $\Delta\rho_i$  werden als eine einzige angenommen (im Beispiel ist  $\Delta\rho_a < \Delta\rho_{ca}$ ). So wären für ein teilkristallines Polymer, das im Idealfall nur eine amorphe und eine kristalline Phase vorweist, nur zwei Phasen vertreten (Abb. 2.12 links) und somit nur zwei Elektronendichten zu berücksichtigen. Übergänge zwischen diesen Phasen sind dennoch nicht abrupt, sondern sanft oder unscharf. Studien über die Dichtefluktuationen stammen von Ruland [47]. Abbildung 2.12 (Mitte) veranschaulicht diesen unscharfen Übergang ( $\Delta\rho_c$ ). Dies beruht auf der Tatsache, dass die Grenzflächen der Phasen nicht immer glatt sind, sondern durchaus mehr oder minder rau. Die Streuintensität eines Mehrphasensystems ist eine Funktion des Quadrats des Phasenkontrastes

$$I \sim \Delta\rho^2 = (\rho_c - \rho_a)^2 \quad (2.3)$$

Diese Tatsache verringert den Effekt der Streuung an Phasen von ähnlicher Dichte entscheidend. Vernachlässigt man diesen Übergang gegen die Differenz  $\Delta\rho_{ca}$ , bleibt ein ideales Zweiphasensystem (Abb. 2.12 rechts). Diese Annahme vereinfacht das Berechnen Struktur anhand der Streuintensitäten.



**Abbildung 2.12.** *Links:* Idealisiertes Zweiphasensystem und der Weg des Röntgenstrahls durch den realen Raum. *Rechts:* Elektronendichte über den Weg  $r$  des realen und idealisierten Systems

Die Relation zwischen der Struktur der Probe und deren Streubild ist durch das *magische Quadrat* gegeben.

$$\begin{array}{ccc}
 \rho(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\mathcal{F}_3} & A(\mathbf{s}) \\
 \star 2 \downarrow & & \downarrow ||^2 \\
 P(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\mathcal{F}_3} & I(\mathbf{s})
 \end{array} \tag{2.4}$$

$\rho(\mathbf{r})$  ist die Elektronendichte der Materie (realer Raum),  $A(\mathbf{s})$  ist die Streuamplitude und  $I(\mathbf{s})$  die Streuintensität im reziproken Raum.  $P(\mathbf{r}) = k\gamma(\mathbf{r})$  ist die Patterson-Funktion, wobei  $k = Q \times V$  die, nicht auf das Volumen  $V$  normierte, Streukraft ist.  $\gamma(\mathbf{r})$  ist die Korrelationsfunktion von Vonk [48, 49]. Doppelte Pfeile zeigen Hin- und Her-Wege über die Fouriertransformation. Bei den einfachen Pfeilen ist nur eine Richtung möglich. Die auf diesen liegenden Operatoren sind die Autokorrelation ( $\star 2$ ) und das Quadrat des Betrags der Streuamplitude ( $||^2$ ).

Ein Streubild enthält immer Intensitätswerte  $I(\mathbf{s})$ . Somit wird klar, dass niemals auf die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  zurückgerechnet werden kann (einfache Pfeile lassen dies nicht zu). Somit können nur durch  $P(\mathbf{r})$  Aussagen über die Struktur im

realen Raum gemacht werden. Dieser Weg bietet dennoch viele Möglichkeiten zur Analyse.

Die Streukraft [50] kann auf zwei Weisen ausgedrückt werden, als  $k$  oder  $Q$ .  $k$  ist die Streuintensität ohne auf das ausgeleuchtete Volumen  $V$  zu normieren (bei größerem Volumen höhere  $k$ );  $Q$  ist hingegen normiert (zwecks Unterscheidung auch als Invariante bezeichnet). Die Streukraft ist eine Kenngröße für das Volumenverhältnis zweier Phasen ( $v$  und  $1 - v$ ). Bei teilkristallinen Polymeren ist sie ein Indiz für die Kristallinität [51]. Aus dem Integral der Streuintensität berechnet sich die Streukraft aus dem Streubild.

$$k = v(1 - v)\Delta\rho^2(\mathbf{r}) = \int_0^\infty I(s) \times s^2 ds \quad (2.5)$$

Zwecks einfacher Extraktion des Wertes der Streukraft (Gleichung 2.5) aus den Streubildern wurde eine Prozedur geschrieben, die die gesamte Streuintensität auf die Faserachse projiziert (fungiert als Multiplikation mit  $s^2$ ) und dann auf dieser Linie integriert. Da bei der Vorbereitung der Streubilder die Intensität schon auf das ausgeleuchtete Volumen normiert wurde, erhält man direkt den Wert  $Q$  (bei nicht normierten Intensitätswerten erhält man zuerst  $k = Q \times V$ ).

Ist  $k$  bekannt, kann die Korrelationsfunktion berechnet werden. Aus dem *magischen Quadrat* geht hervor:  $\gamma(x) = \mathcal{F}_n[I(s)]/k$ . Oder wie von Vonk [48] beschrieben:

$$\gamma_1(x) = \frac{\int_0^\infty s^2 I(s) \cos 2\pi x s ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \quad (2.6)$$

Diese eindimensionale Korrelationsfunktion beschreibt die Struktur entlang einer Linie  $x$  entlang der Normalen auf der Lamellenebene durch ein lamellares Zweiphasensystem.

### 2.3.3 Erweitertes magisches Quadrat

Wie in Gl. 2.7 dargestellt, gehen von der Pattersonfunktion  $P(\mathbf{r}) = k\gamma(\mathbf{r})$  weitere Wege hervor. Wird von der eindimensionalen Korrelationsfunktion ausgegangen erhält man durch die zweite Ableitung  $d^2/dx^2$  die Grenzflächenverteilungsfunktion (engl.: *interface distribution function*, IDF) von Ruland [52, 53].

$$\begin{array}{ccc}
 \rho(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\mathcal{F}_3} & A(\mathbf{s}) \\
 \star 2 \downarrow & & \downarrow ||^2 \\
 z(\mathbf{r}) \xleftrightarrow{\Delta} k\gamma(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\mathcal{F}_3} & I(\mathbf{s})
 \end{array} \tag{2.7}$$

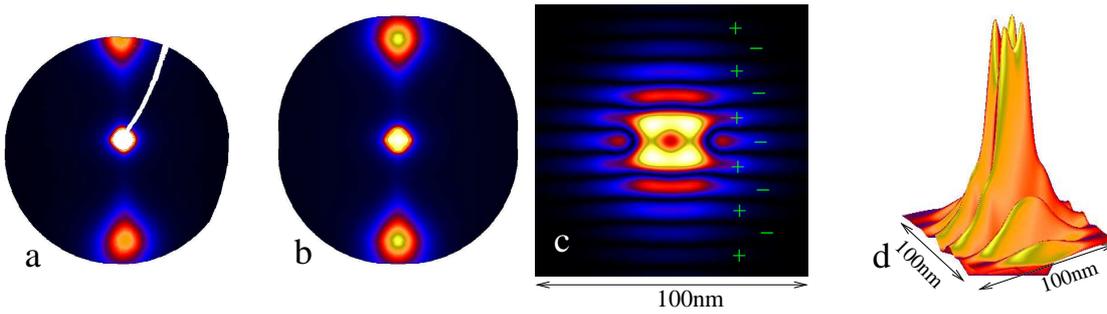
Die multidimensionale CDF ist definiert als Autokorrelation ( $\star 2$ ) des Gradienten ( $\nabla$ ) der Elektronendichtedifferenz (direkter Weg von der Elektronendichte, nur im realen Raum). Auch kann sie als der Laplace–Operator ( $\Delta$ ) von Vonk’s multidimensionaler Korrelationsfunktion ( $\gamma(\mathbf{r})$ ) mit der Streukraft  $k$  multipliziert angesehen werden. Beide Definitionen sind in Gl. 2.8 dargestellt.

$$z(r_{12}, r_3) = (\nabla \rho(r_{12}, r_3))^{\star 2} = k \Delta \gamma(r_{12}, r_3) \tag{2.8}$$

Um vom Streubild zur CDF zu gelangen, benötigt es mehrerer Schritte.

- Die gemessene Streuintensität  $I(s_{12}, s_3)$  aus dem harmonisierten Streubild wird zunächst auf die Faserebene ( $s_1, s_3$ ) projiziert (*sf\_fibproj.pro*). Gleichung 2.9 veranschaulicht die Projektion.

$$\{I\}_2(s_1, s_3) = 2 \int_0^\infty I(\sqrt{s_1^2 + s_2^2}, s_3) ds_2 \tag{2.9}$$



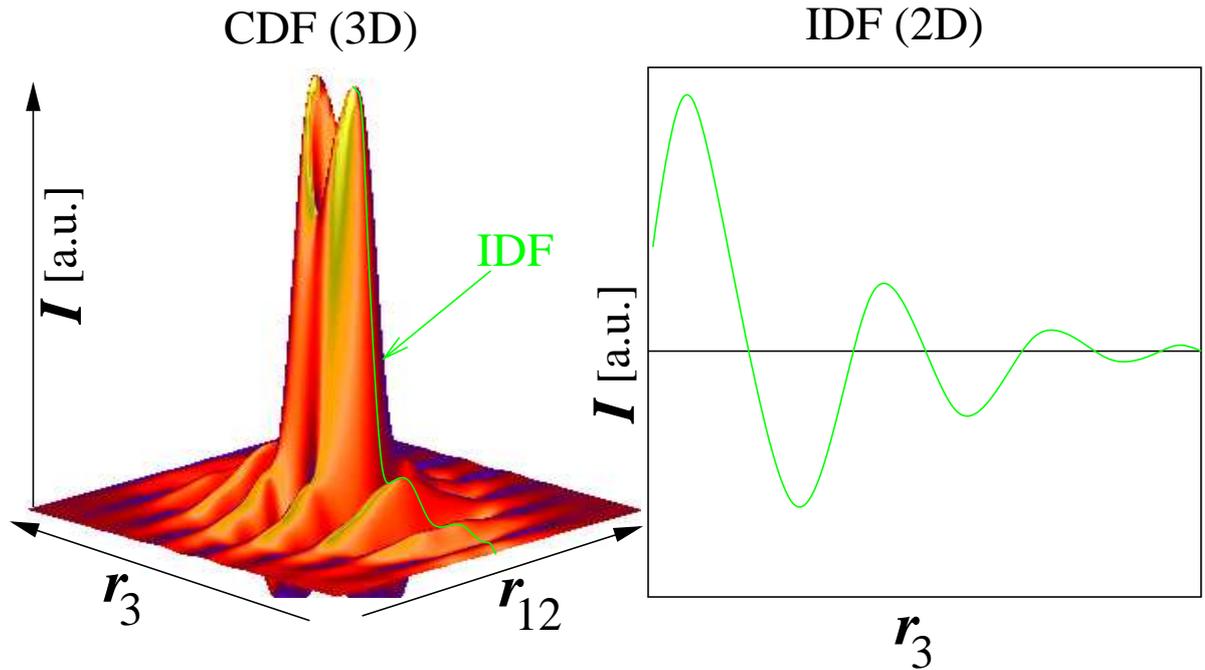
**Abbildung 2.13.** Schematischer Weg der Datenpräparation. (a) ist das Rohbild, wie vom Detektor erhalten. (b) ist das gleiche Bild nach der Extrapolation zu großen Streuwinkeln sowie in den Primärstrahl. (c) zeigt die 2D-Darstellung der CDF in absoluten Werten. (d) ist ein 3D-Plot von (c)

- Die Konversion in die Interferenzfunktion  $G(s)$  erfolgt mit *sf\_ference.pro*. In dieser Funktion wird ein Tiefpassfilter — Butterworth erster Ordnung (Gl. 2.10) angewandt und das Ergebnis subtrahiert. Das Resultat wird mit einer Hanning-Fensterfunktion [54] (in der PV-WAVE<sup>®</sup>-Mathematikbibliothek enthalten) multipliziert, dieses setzt die Ränder auf null und vermeidet somit Artefakte in der Weiterverarbeitung. Als Ergebnis erhält man die Interferenzfunktion  $G_1(s) = I_{Pl}(s) - f_{1,x_c} [I_{Pl}(s)]$  [55].

$$f_{1,x_c} [I_{Pl}(s)] = \mathcal{F}^{-1} \left( \mathcal{F} [I_{Pl}(s)] (x) \frac{1}{(1 + x/x_c)^2} \right) \quad (2.10)$$

- Die CDF  $z(\mathbf{r})$  ist die negative Fouriertransformation von  $G(s)$ . Zur Berechnung werden die FFT (fast fourier transform) der Mathematikbibliothek von PV-WAVE<sup>®</sup> genutzt. Dies erfolgt über die Funktion *sf\_chord.pro*. Abb. 2.13 veranschaulicht einige Schritte von dem Rohbild bis zur CDF.

In Abb. 2.14 ist der Zusammenhang zwischen CDF und IDF (Gl. 2.11) dargestellt. Ein Schnitt in einer beliebigen Richtung, im Beispiel verdeutlicht durch den Meridian (also Richtung  $r_3$ ), ergibt die zugehörige IDF. Diese beschreibt die Struktur



**Abbildung 2.14.** Ein Schnitt durch die CDF in einer beliebigen Richtung resultiert in der IDF

des Werkstoffs in dieser Richtung. Die CDF enthält also die Information in alle Richtungen (Fasersymmetrie vorausgesetzt, ansonsten fehlt  $r_1$ ).

$$g_1(x) = -\mathcal{F}_1(4\pi s_3^2 I_1(s_3) - \lim_{s_3 \rightarrow \infty} 4\pi s_3^2 I_1(s_3)) \quad (2.11)$$

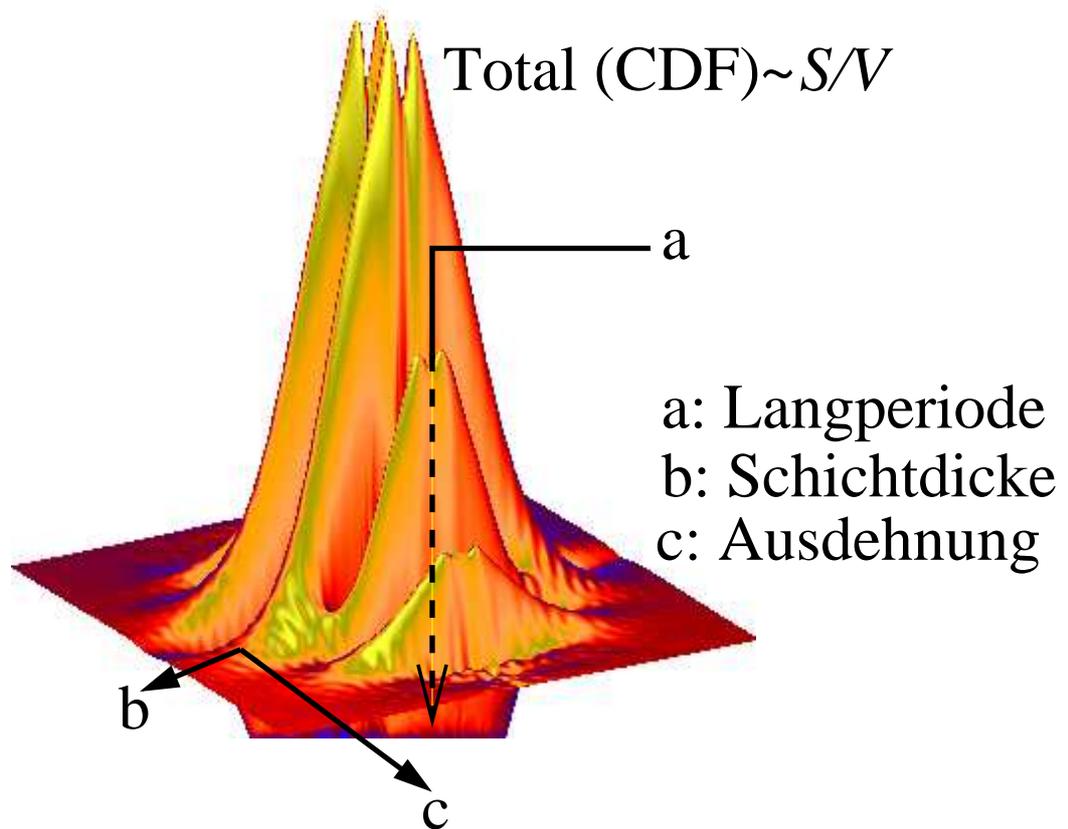
### 2.3.4 Der Informationsgehalt der CDF

Methoden, die zur Auswertung auf Modellierung zurückgreifen sind nicht immer vorteilhaft. Oft ist die Nanostruktur der Probe einfach zu komplex, um alles zu berücksichtigen. Modellfreie Methoden zur Strukturinterpretation im realen Raum sind die Korrelationsfunktion  $\gamma(\mathbf{r})$ , die Grenzflächenverteilungsfunktion IDF und die Segmentlängenverteilungsfunktion, die multidimensionale CDF.

Die CDF–Funktion hat eine positive Seite, die Form und Anordnung der Domänen beschreibt, und grundsätzlich eine negative Seite, die die Abstände zwischen Domänen bestimmt; gibt es keine negativen Werte, herrscht auch keine Korrelation zwischen den Strukturen. Einige Strukturparameter sind einfach aus der CDF zu bestimmen.

Das *Maximum* der CDF ist ein Indiz für die Anzahl der Lamellen, wenn sich die Lamellendicke nicht ändert (prozentuale Unterschiede sind auswertbar). Das *Integral* der kompletten CDF ist ein Maß für die interne Oberfläche im ausgeleuchteten Volumen. Das Integral wird mit  $S/V = \int z(r_{12}, r_3)$  bezeichnet. *Langperioden* sind durch die Positionen der negativen Peaks in der CDF gegeben. *Schichtdicke* und *laterale Ausdehnung* werden durch die positiven Peaks bestimmt. Abbildung 2.15 veranschaulicht die Bestimmung der Werte. Die Anzahl, Form und Anordnung der positiven Peaks gibt Information über die enthaltenen Strukturen. Dreieckige Peaks weisen auf Lamellen hin, die Richtung der Peaks auf die Lage in der Probe. Sind mehrere Peaks hintereinander angeordnet (wie in Abb. 2.15) deutet das auf ein gut korreliertes System hin. Nadelförmige Peaks sind ein Indiz für Mikrofasern (lange Strukturen aus kristalliner Phase) oder sog. soft–phase–needles (lange Strukturen aus amorpher Phase). Wellenförmige Modulationen auf den Peaks sind ein Indiz für Blöckchen (kleinere kristalline Strukturen) oder Nanoporen, deren Anordnung in der Probe der Richtung in der CDF folgt.

All diese Informationen zusammen liefern ein meist eindeutiges Bild der Nanostruktur, ohne Modellanpassungen zur Hilfe ziehen zu müssen. Nicht selten sind mehrere Strukturen (z.B. Lamellen und Mikrofasern) gleichzeitig vorhanden bzw. unterschiedlich orientiert und somit nur schwer modellierbar.



**Abbildung 2.15.** Bestimmung einiger Nanostrukturparameter aus der CDF

## 2.4 Tomographische Rekonstruktion

### 2.4.1 Allgemeine Tomographie

Das Verfahren der allgemeinen SAXS–Tomographie [56] wird im Folgenden basierend auf der Beschreibung von Bracewell ([57], S. 358) dargestellt. Gesucht wird eine Funktion  $I(s, \mathbf{x})$ , wobei  $s$  der Streuvektor ist und der Vektor  $\mathbf{x}$  zu dem Voxel (= Volumenelement) in der Probe zeigt, aus dem die Streuung kommt. Schrittweise wird die Probe im Röntgenstrahl gedreht und verschoben. So wird eine Scheibe<sup>10</sup> der Probe durchstrahlt. Gemessen werden Projektionen  $\{I(s, \mathbf{x})\}_{\mathbf{x}}$  bezüglich des  $\mathbf{x}$ -Raums – günstigenfalls in vielen kleinen und äquidistanten Translations- und Winkelschritten.

Sei  $\mathbf{u}$  der zu  $\mathbf{x}$  reziproke Raum, dann besagt der Projektions-Vertauschungssatz ([58], Gl. (2.38)), dass die *eindimensionalen* Fouriertransformierten der gemessenen Projektionen,  $[i(s, \mathbf{u})]_{\mathbf{u}} := i(s, \mathbf{u})$ , Schnitte im  $\mathbf{u}$ -Raum darstellen. Aus  $i(s, \mathbf{u})$  aber gewinnt man  $I(s, \mathbf{x})$  durch *zweidimensionale* Fouriertransformation.

Um diese Transformation aber technisch durchführen zu können, müssen die Schnitte  $i(s, \mathbf{u})$  aber zuerst von der Polardarstellung (in Winkel und Radius) auf ein quadratisches Raster (in  $(u_1, u_2)$ ) interpoliert werden. Diese Interpolation benötigt viel mehr Rechenzeit als die Fouriertransformation. Wir können die Interpolation vermeiden, wenn wir uns klar machen, dass die Schnitte  $i(s, \mathbf{u})$  auf regelmäßigen Speichen um den Drehpunkt<sup>11</sup> in der Probe liegen. Die *Dichte* der gemessenen Punkte im  $\mathbf{u}$ -Raum ist deshalb umgekehrt proportional zum Radius.

<sup>10</sup>Ohne Beschränkung der Allgemeingültigkeit kann man den Vektor  $\mathbf{x}$  also als einen *zweidimensionalen* Vektor definieren.

<sup>11</sup>Auch wenn wir gerade vom  $\mathbf{u}$ -Raum in den  $\mathbf{x}$ -Raum springen, ist das erlaubt solange wir den Raum als kartesisch begreifen. Genauso spiegelt sich die Faserachse  $r_3$  im Meridian  $s_3$ .

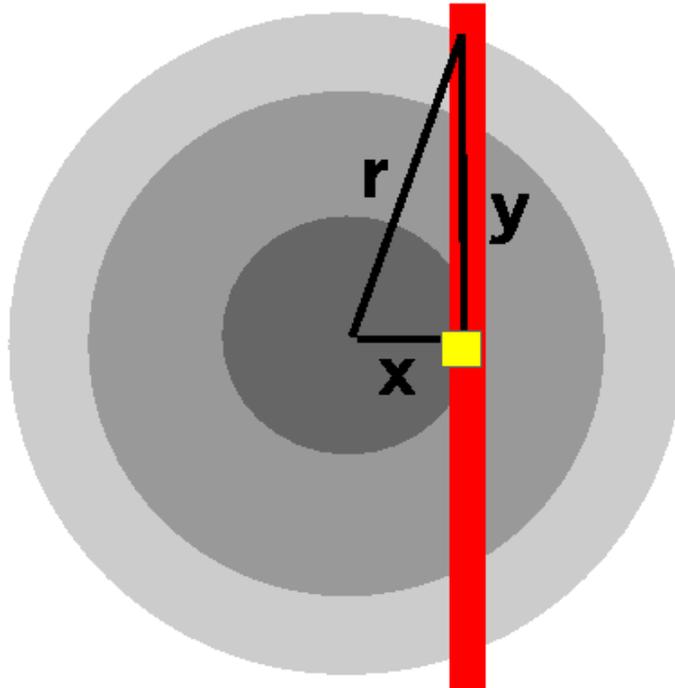
Diese ungleichmäßige Besetzung kann deshalb durch eine multiplikative Wichtung mit dem Abstand vom Zentrum der  $(u_1, u_2)$ -Ebene korrigiert werden (in PV-WAVE<sup>®</sup> bewerkstelligt dies die DIST-Funktion). Nach dieser *Multiplikation* im  $u$ -Raum liefert die zweidimensionale Fourier-**Rücktransformation** also die gesuchte Funktion  $I(s, x)$ .

Aber diese Multiplikation entspricht im Raum der gemessenen Projektionen einer Konvolution mit der Fouriertransformierten der Abstandsfunktion. Das besagt der Konvolutionssatz ([58], Gl. (2.49)). Eben diese Konvolution ist die **“Filterung”** bei der als “gefilterte Rückprojektion” [56, 57] bezeichneten Methode der topografischen Bildrekonstruktion.

### 2.4.2 Tomographie fasersymmetrischer Proben

Wenn eine Probe fasersymmetrisch ist, dann sind die Messergebnisse unabhängig vom Rotationswinkel  $\phi$ . Der experimentelle Aufwand ist also sehr viel niedriger als bei der Untersuchung einer Probe mit allgemeiner Topologie (ca. ein Hundertfaches). Fasersymmetrische Proben werden seit den Anfängen [1, 2, 59, 60] der Röntgenstreuung an Polymeren untersucht. Seit einigen Jahren wird mit der Mikrostrahl-Abtasttechnik (engl.: microbeam scanning technique) an Fasern Analyse betrieben [61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75]. Dabei wird quer zur Faserrichtung gescannt und die erhaltenen Streubilder werden analysiert, ohne die offensichtliche Verschmierung der Strukturinformation zu berücksichtigen (alle Schichten der Faser, die gerade durchleuchtet werden, tragen zum Streubild bei). Eine Skizze der Geometrie zeigt Abb. 2.16.

Die Information im Messsignal  $\{A\}_1(x)$  (Absorption) oder  $\{I\}_1(s, x)$  (projizierte Intensität) beschreibt nicht die gesuchte Information  $A(x)$  oder  $I(s, x)$  aus dem



**Abbildung 2.16.** Eine Faser wird an der Stelle  $x$  von einem Röntgenstrahl (senkrechter Balken) durchstrahlt. Die Struktur  $\rho(r)$  der Faser zeigt Fasersymmetrie. Das Ergebnis ist eine Überlagerung aller vom roten Balken durchleuchteten Strukturen.  $y$  ist die Integrationsvariable

kleinen Quadrat an der Stelle  $x$ , sondern ist in erster Näherung gegeben durch das Integral

$$\{I\}_1(\mathbf{s}, x) = 2 \int_x^\infty I\left(\mathbf{s}, \sqrt{x^2 + y^2}\right) dy \quad (2.12)$$

$$= 2 \int_x^\infty \frac{I(\mathbf{s}, r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (2.13)$$

Lediglich die kumulierte Schwächung des Primärstrahls durch Absorption innerhalb der Probe ist hier vernachlässigt. Anstelle der gesuchten Information erhalten wir also in einer gängigen Notation [58] der Streutheorie die Projektion  $\{ \}$  der zweidimensionalen Information aus dem Faserquerschnitt auf eine Dimension  $\{ \}_1$ . Für Materialien mit Fasersymmetrie reicht an Stelle der gefilterten Rückprojektion [56] die Inversion von Gl. (2.12):

$$I(\mathbf{s}, x) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\{I\}'_1\left(\mathbf{s}, \sqrt{x^2 + y^2}\right)}{\sqrt{x^2 + y^2}} dy \quad (2.14)$$

$$= -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{d\{I\}_1(\mathbf{s}, y)}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (2.15)$$

Die Algorithmen zur Berechnung der inversen Abel-Transformation werden in der Tomographie von fasersymmetrischen Objekten kontinuierlich weiterentwickelt [76, 77]. Derzeit am häufigsten angewendet wird das BASEX-Verfahren [77], welches schnell und präzise arbeitet.

### 2.4.3 Kombination von Röntgenstreuung und Tomographie

Ein tomographischer Aufbau am Synchrotron bietet nicht nur die Möglichkeit, Absorptions- und Intensitätswerte zu rekonstruieren. Auch die Streubilder können einzeln rekonstruiert werden. Ziel ist die Information über die Nanostruk-

tur aus jedem Volumenelement (Voxel) der Probe extrahieren zu können. Die erhaltenen Streubilder aus jeder Aufnahme sind über das ausgeleuchtete Volumen (durch den Primärstrahl) projiziert. Alle enthaltenen Strukturen sind überlagert. Durch tomographische Rekonstruktion werden die Beiträge getrennt und die lokale Nanostruktur aufgelöst. Die Kombination von Mikro-SAXS-Tomographie mit Streubildern ist im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden und lieferte bereits veröffentlichte Ergebnisse [78].

## 2.5 Parameter für die Streckexperimente

Klassische Streckexperimente werden anhand eines Zug-Dehnungs-Diagramms analysiert. In diesem Diagramm trägt man die **Spannung**  $\sigma$  als Funktion der Dehnung  $\varepsilon$  auf. Die Spannung ist definiert als die an der Probe anliegende Kraft dividiert durch die Querschnittsfläche der Probe an der untersuchten Stelle. Entsprechend wird die **Dehnung**, auch **Elongation**, durch die Längenänderung  $(l - l_0)$  bezogen auf die Ausgangslänge  $l_0$  definiert ( $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ ). An Stelle der Elongation wird oft auch der Streckgrad  $\lambda_s = \varepsilon + 1$  verwendet.

Die Spannung, der die Probe unterzogen ist, wird üblicherweise in Megapascal (1 MPa =  $10^6$  Pa) angegeben. Die Errechnung der Spannung erfolgt über die Kraft, die mit der Kraftmessdose der Streckapparatur gemessen wird. Ist die Probensektion bekannt, kann über die Relation  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$  die Spannung bestimmt werden. Variiert die Probensektion während des Streckversuchs stark, muss dieses berücksichtigt werden.

Da die Stabilität eines Werkstücks von der Geschwindigkeit abhängt, mit der es verformt wird, ist die **Streckgeschwindigkeit** (engl.: strain rate  $\dot{\varepsilon}$ ) ein technisch

wichtiger Parameter. In industriellen Herstellungsprozessen sind Geschwindigkeiten von  $\varepsilon = 10^{-1}[\text{s}^{-1}]$  üblich.

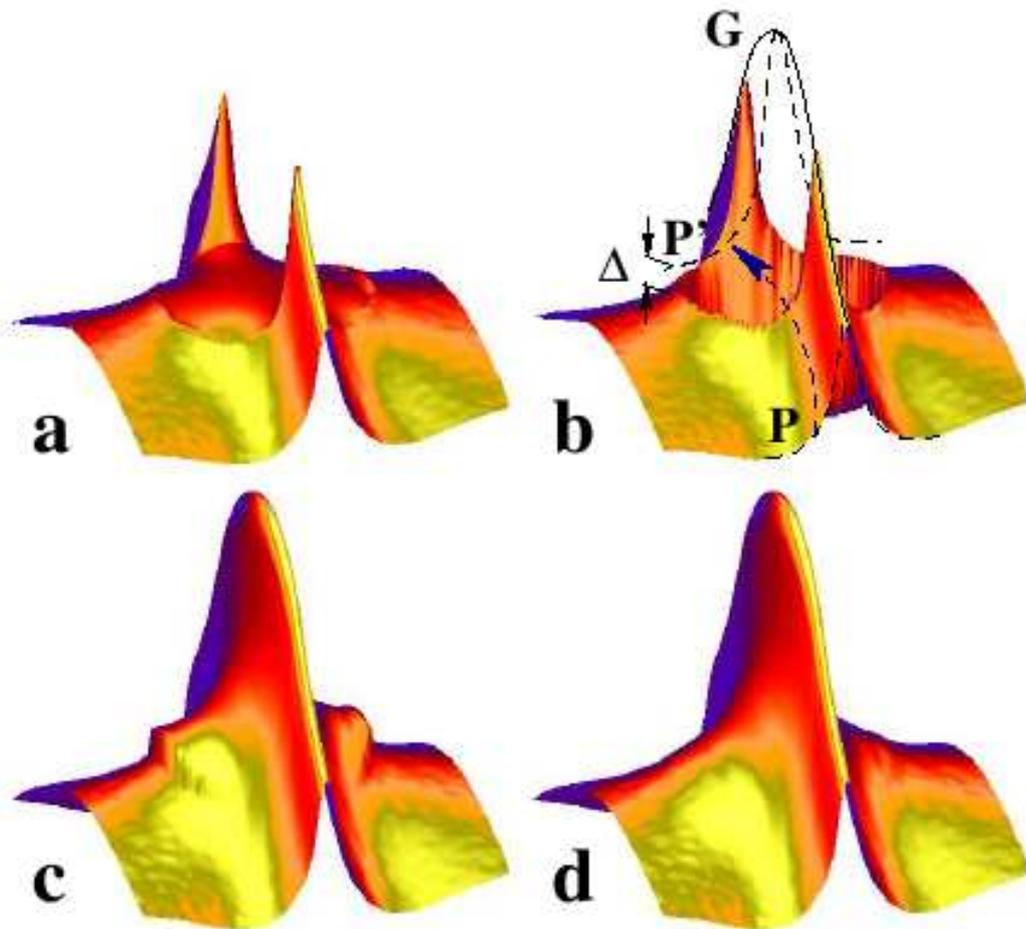
## 2.6 Datenauswertung

Ein zweidimensionales Streubild einer anisotropen Probe liefert Information über Anordnung, Größe und Verteilung der enthaltenen Domänen. Die Elektronendichtedifferenz zwischen den Phasen muss groß genug sein, um genügend Röntgenkontrast zu erzeugen. All diese Werte sollten extrahiert werden, doch ist dies nicht direkt aus dem Streubild möglich (Langperioden können meistens leicht ermittelt werden). In dieser Arbeit wird daher die Interpretation der CDF genutzt. Die Bearbeitung der Streubilder findet unter PV-WAVE<sup>®</sup> [79] statt. Alle selbstgeschriebenen Prozeduren, die während der Arbeit benutzt worden und im Text angesprochen werden sind frei verfügbar. Ihr Quellcode steht auf der Website [http://www.chemie.uni-hamburg.de/tmc/stribeck/dl/index\\_e.html](http://www.chemie.uni-hamburg.de/tmc/stribeck/dl/index_e.html) unter `sf_package.zip` zur Verfügung [80].

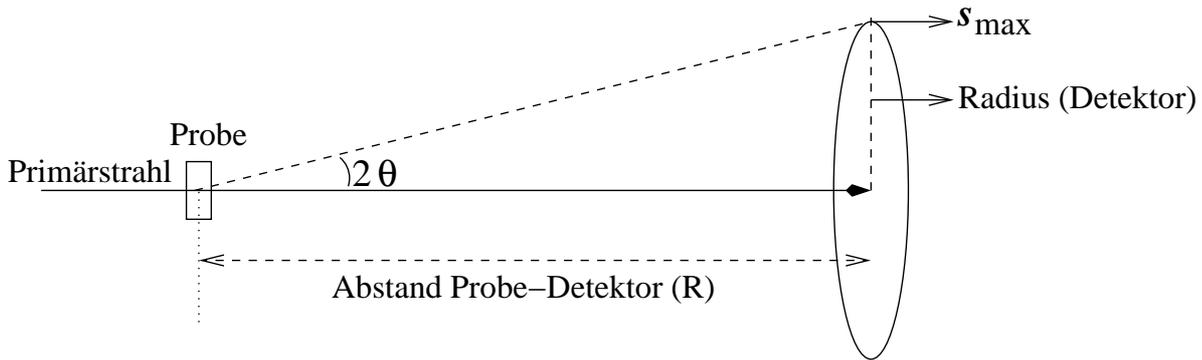
**Datenvorbereitung.** Die gewonnenen Streubilder werden vor der eigentlichen Auswertung noch aufbereitet. Eine Leerstreuung, gewichtet mit dem zugehörigen Absorptionsfaktor und auf die Belichtungszeit normiert, wird abgezogen. Hiermit wird der Einfluss des Maschinenhintergrundes und des Setups (Kaptonfenster, Alufolien usw.) aus dem jeweiligen Streubild eliminiert. Ungültige Regionen, wie Primärstrahlfänger/Halter (engl.: Beamstop) und Außenbereiche des Detektors (quadratische Bildmatrix enthält rundes Detektorbild) werden maskiert. Das heißt, deren Werte werden auf Null gesetzt. Dann wird das Bild zentriert und auf die Hauptachse (Faserachse) gedreht.

Da die Streuung zum Zentrum hin nach der Guiniernäherung [81] zunimmt, wurde eine Prozedur geschrieben, die eine solche Extrapolation vornimmt (*sf\_iOestimate.pro*). Die Funktionsweise ist simpel. Mit einem Polynom vierten Grades wird die Steigung auf beiden Seiten eines radialen Schnittes (erst in Richtung  $r_3$ , dann in Richtung  $r_{1,2}$ ) gefittet, so als wenn man eine Zeltstange einpassen würde. Sind beide Zeltstangen eingefügt, wird ermittelt, welche im Maximum höher liegt. Diese wird als Haupt-Zeltstange bestimmt. Abbildung 2.17 veranschaulicht den Mechanismus. Bild **a** ist nur mit einem 'Gummituch' gefüllt (radiale Basisfunktion), das das Loch im Zentrum nur schließt, aber nicht den wahren Verlauf der Intensität wiedergibt. Bild **b** zeigt die angefitteten Zeltstangen. Diese werden als Muss-Datenpunkte mit dem Streubild an die radiale Basisfunktion übergeben. Es kann vorkommen, dass sehr unterschiedliche Zeltstangen eine Stufe hervorrufen (Bild **c**), die dann geglättet werden muss (Bild **d**). Diese Art des Füllens des Zentrums ist deutlich wahrheitsgemäßer als nur das Verwenden des 'Gummituches'.

Die Halterung des Primärstrahlfängers, die auch einen Schatten auf dem Streubild verursacht und auch ausmaskiert wird, kann durch die Vierquadrantenmittelung (harmonisieren) rekonstruiert werden. Unter der Annahme von Fasersymmetrie geht bei diesem Vorgang keine Information verloren. Die äußeren Bereiche (out of detector) können bei Bedarf ebenfalls extrapoliert werden, wobei die Kantenwerte Null erreichen sollten (dies kann eine Vergrößerung des Bildes zur Folge haben). Ein so vorbearbeitetes Streubild (Abb. 2.13-**b**) dient als Ursprung für die Auswertungen. Die Auflösungsgrenze eines Streubildes im physikalischen Raum ist durch den Kehrwert des maximal gemessenen  $s$ -Wertes zu errechnen ( $1/s_{max}$ ). Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abb. 2.18 zu sehen.



**Abbildung 2.17.** Funktionsweise des Füllens der zentralen Region mit der *Zeltstangenmethode*



**Abbildung 2.18.** Schematische Darstellung der Streugeometrie mit Probe und Detektor

Zur Bestimmung von  $s_{max}$  gilt

$$s_{max} = r_d / \lambda \times R \quad (2.16)$$

$r_d$  ist der Radius des Detektors,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $R$  der Abstand zwischen Probe und Detektor. So ergibt sich z.B. für den MARCCD-Detektor ( $r_d = 82.5$  mm) bei  $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$  und 3 m Abstand:  $s_{max} = 8.25 \times 10^7 / (0.15 \times 3 \times 10^9) \cong 0.183 \text{ nm}^{-1}$ . Dies entspricht einer unteren Auflösungsgrenze von  $1/s_{max} \cong 5.55 \text{ nm}$  im realen Raum. Für die untere Grenze im reziproken Raum gilt die Größe des Primärstrahlfängers. So kann  $s_{min} = r_{beamstop} / \lambda \times R$  definiert werden.  $r_{beamstop}$  ist der Radius des Primärstrahlfängers (engl.: beamstop). Wenn dieser keine Information versteckt (diskrete Streuung) und nach Guinier ins Zentrum extrapoliert wird, kann man  $s_{min}$  als nichtig ansehen. Die obere Auflösungsgrenze wäre dann unendlich.

Die so vorverarbeiteten Streubilder werden in einer Datei (*sfa\_structure*) gespeichert, die die komplette Bildmatrix und zusätzliche Parameter enthält. Diese Parameter sind Pixelanzahl und ihre Größe (*boxlen* in  $\text{nm}^{-1}$ ), die Zeit der Aufnahme und experimentelle Daten. So werden bei Kristallisationsexperimenten die Temperatur und bei Streckexperimenten die Elongation abgespeichert. Das Abrufen dieser Parameter ist somit sehr einfach.

**Entschmierung der Streubilder.** Der Primärstrahl ist kein infinitesimal kleiner Punkt, sondern kann durchaus Breiten und Höhen von einigen Millimetern aufweisen. Das kann zu einer Verschmierung des aufgenommenen Streubildes führen. Die Form des Primärstrahls funktioniert als eine Punktspreizfunktion (engl.: point spread function, PSF). Das so erhaltene Streubild ist mit der PSF des Primärstrahls überlappt, also gefaltet (mathematischer Operator der Faltung). Bei großen Primärstrahlprofilen ist der Effekt bedeutend, dies wurde in der Arbeit [82] abgehandelt und eine Methode zur Entschmierung (engl.: deconvolution) vorgestellt. Man kann sich dieses Phänomen wie bei einer Fotokamera vorstellen, deren Objektiv wie eine PSF fungiert und die Aufnahme verschmiert. Auch bei optischen Mikroskopen begrenzt die PSF die Auflösung. Moderne Software zur Fotobearbeitung beinhaltet oft Funktionen zur Entschmierung von Bildern [83].

Arbeiten zur Entschmierung von Streukurven (1D-Fall) sind nicht neu [18, 84, 34, 85, 86, 87]. Auf ähnliche Weise wurden Prozeduren zur Entschmierung der Streubilder geschrieben (*sf\_deconv.pro* und *sf\_desmear.pro*). Mit diesen ist es möglich, das Streubild von der Punktspreizfunktion des Primärstrahls zu entfalten, wenn das Profil gemessen wurde. Ist das Profil des Strahls nicht bekannt oder messbar, lassen sich Streubilder entfalten, wenn ein Streubild an einer nicht-verschmierenden Messstrecke zum Vergleich vorliegt. Aus dem unverschmierten und dem verschmierten Bild lässt sich die PSF ermitteln. Diese Methode wird als *semi-blind-deconvolution* bezeichnet. Größenangaben der Primärstrahlprofile an den genutzten Messstrecken sind in den Abschnitten 3.2.2 bis 3.2.4 zu finden. Die größte PSF ist danach an der A2 (HASYLAB) vorzufinden und macht somit die Entschmierung notwendig. An den anderen Messstrecken ist das Primärstrahlprofil klein genug, um den Einfluss vernachlässigen zu können.

**Zusammenfügen von SAXS und USAXS.** Wenn Materialien über einen breiten  $s$ -Bereich streuen, und somit eine größere Bandbreite abdecken, als sie mit einem einzigen Aufbau (SAXS oder USAXS) zu erfassen ist, erhält man die komplette Information über die Nanostruktur erst wenn das komplette Spektrum gemessen ist. Man kann die einzelnen Serien separat auswerten oder diese zusammenfügen um eine einzige Serie zu erhalten, die dann SAXS und USAXS abdeckt. Diese Methode wird veröffentlicht [88], sie basiert auf der Entschmierung, weil beide Serien nur zusammengefügt werden können, wenn sie mit dem gleichen Primärstrahlprofil belichtet wurden. Da dies nur selten möglich ist (selbst an der gleichen Messstrecke ändert sich das Profil bei jeder Justierung), kann man beide Serien auf einen idealen Punktfokus entschmieren und dann zusammenfügen. Ebenso ist es möglich, die unverschmierte Serie mit der PSF der verschmierten zu falten, beide Serien zusammenzufügen und das Ergebnis zu entschmieren. Die Prozeduren zur Verschmierung (Faltung) und Entschmierung (Entfaltung) sowie die Prozedur die die Bilder kombiniert sind: *sf\_convolve.pro*, *sf\_deconvolve.pro* und *sf\_mergesmeared.pro*. Der Quellcode steht wie oben angesprochen zu Verfügung [80].



## 3 Experimenteller Teil

Es werden in diesem Teil sowohl die untersuchten Polymere als auch die eingesetzte Instrumentation abgehandelt. Die Streckapparaturen und Heizöfen werden ebenso wie die verwendeten Messstrecken beschrieben. Die eingesetzten Detektoren wurden in Abschnitt 2.2.2 abgehandelt.

### 3.1 Materialien

In folgendem Abschnitt werden die untersuchten Polymerwerkstoffe beschrieben, an denen Kristallisationsexperimente und Streckversuche durchgeführt wurden. Alle Materialien sind kommerziell erhältlich und durch ihren Herstellungsprozess vororientiert. Der Vorteil von anisotropen Proben ist, dass deutlich mehr Information aus den Streubildern gewonnen wird, als es der isotrope Fall zulässt. Wie schon in Abschnitt 2.6 beschrieben, erhält man zusätzliche Informationen über laterale Domänenanordnung und Langperioden.

#### 3.1.1 Polypropylen

Es handelt sich um das kommerzielle hart-elastische CelGard-PP, Lot #884, das in Form von 25  $\mu\text{m}$  dicken Folien vorliegt. Es ist ein Vormaterial der Membranfo-

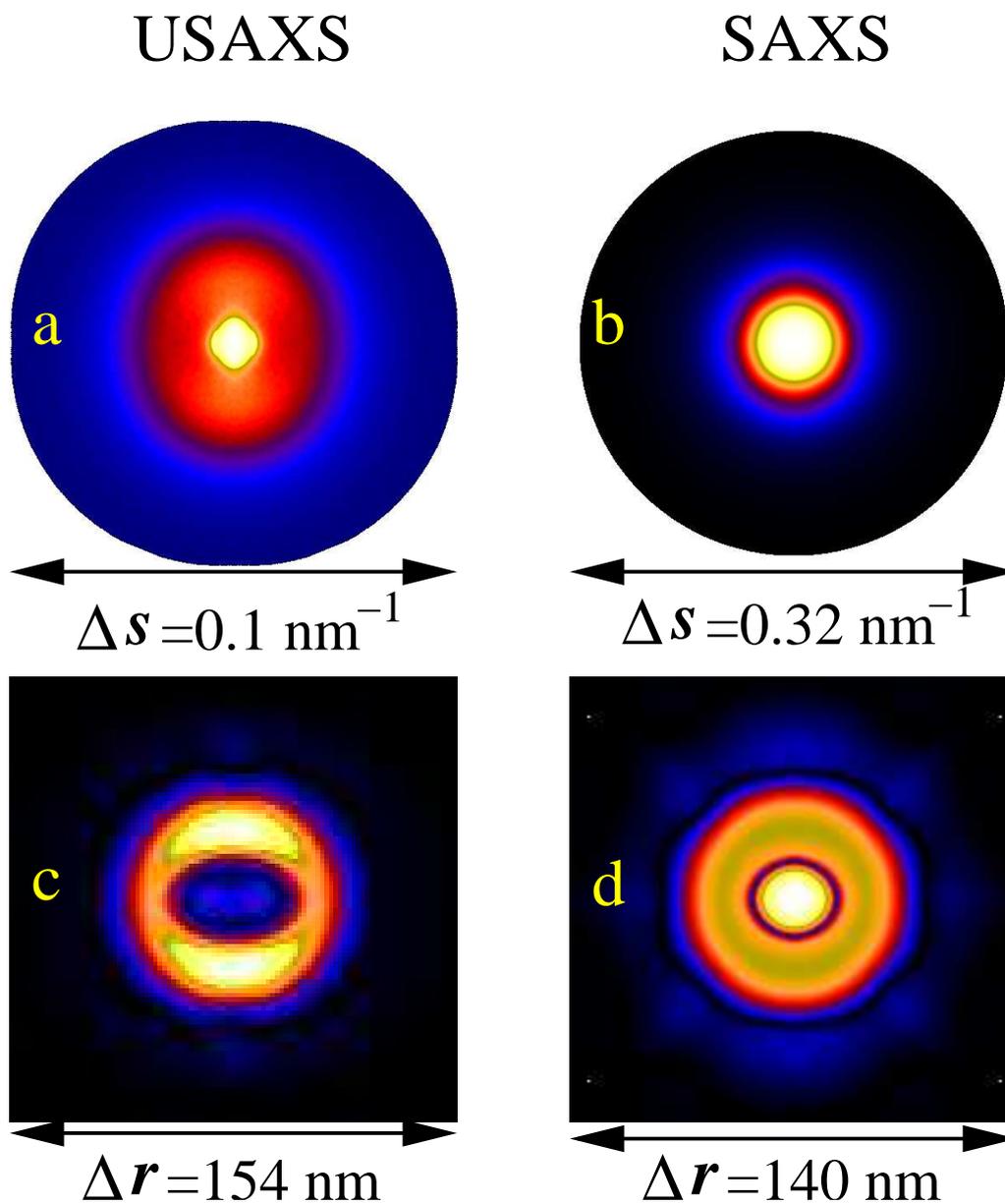
**Tabelle 3.1.** Herkules-Profax 6301

Eigenschaft	MFI	Mittl. Molmasse	Polydispersität	Norm
Wert	15.0 (230 °C)	$M_w = 128000$ g/mol	$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4$	ASTM-D-1238

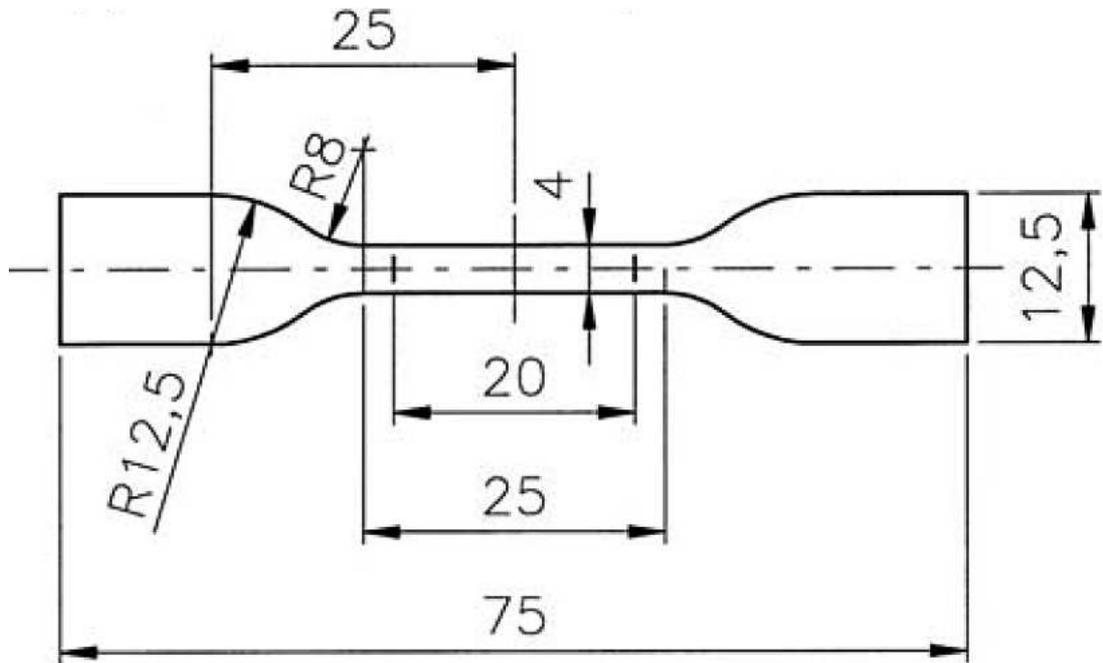
lie CelGard-2400, die u.a. als Batterieseparator eingesetzt wird. Das Vormaterial wird aus Herkules-Profax 6301, ein isotaktisches Polypropylen mit  $\alpha$ -Modifikation, durch Extrudieren und zeitgleichem uniaxialem Verstrecken gewonnen [89]. Der Prozess findet unter sehr hohen Temperatur- und Druckgradienten statt, welche erst die hart-elastischen Eigenschaften ermöglichen. Tabelle 3.1 beschreibt das iPP. Es werden sowohl Kristallisationsstudien als auch Zug-Dehnungsversuche an diesem iPP durchgeführt. Für die Streckexperimente werden DIN-konforme Teststäbe (Abb. 3.2) mit einer Kniehebelpresse (Modell-ZCP020) der Firma Zwick-Roell (Ulm) gestanzt.

### 3.1.2 UHMWPE

Es ist ein Polyethylen mit sehr hoher mittlerer Molmasse (ultra-high-molecular-weight-PE),  $\bar{M}_w = 4600000$  g/mol. Auch hier handelt es sich um ein kommerzielles Produkt (ISOSPEED IS-7200), hergestellt von ISOSPORT, Österreich. Es liegt in Form von sog. Schälfolien vor mit einer Stärke von 0.76 mm. Schälfolie, weil einige Materialien nicht extrudiert werden können (u.a. PTFE und UHMWPE). Es wird also ein dicker Zylinder gegossen und dann abgeschält zwecks Foliengewinnung. Dieses Material wurde schon Kristallisationsstudien unterzogen [90] und ist uniaxial anisotrop. Diese Anisotropie wird im unveränderten Zustand aber erst unter USAXS-Bedingungen sichtbar, denn die großen Domänen liegen bei kleinen  $s$ -Werten (reziproker Raum). Abbildung 3.1 veranschaulicht dieses. Das USAXS-Streubild (a) erfasst einen reziproken Bereich von  $\Delta s = 0.1$  nm<sup>-1</sup>. Das



**Abbildung 3.1.** USAXS- und SAXS-Aufnahmen des UHMWPE. Das Entscheidende ist der Unterschied im  $s$ -Bereich (a und b). Die CDFs (c und d) entsprechen ähnlichen Größen, aber nur die aus USAXS gerechnete CDF zeigt Anisotropie



**Abbildung 3.2.** DIN 53504–konformer Teststab. Die Maße sind in Millimetern angegeben

SAXS-Bild **(b)** überspannt  $\Delta s = 0.32 \text{ nm}^{-1}$ . Dieser Unterschied in der Auflösung 'versteckt' die Anisotropie bei den SAXS-Aufnahmen im ungestreckten Zustand. Sobald gestreckt wird, ist die SAXS-Auflösung aber wichtig, damit alle Informationen auf den Detektor passen.

Hier wird mit Zug-Dehnungsversuchen unter SAXS-Bedingungen gearbeitet. Dazu werden DIN 53504–konforme Teststäbe (sog. Knochen) mit einer Kniehebel-Schneidpresse (Modell-ZCP020 der Firma Zwick, Ulm) gestanzt. Abbildung 3.2 zeigt die Skizze eines solchen Teststabes.

### 3.1.3 Polyethylen-Spritzgussstäbe

Es handelt sich um Spritzgussstäbe aus kommerziellem Niederdruckpolyethylen, somit ein HDPE, das wenig verzweigt ist. Ausgangsmaterial für den Spritzguss

**Tabelle 3.2.** Lupolen 6021 D

Eigenschaft	Mittl. Molmasse	Polydispersität	MFI	Dichte
Wert	$\bar{M}_w = 182000$ g/mol	$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 7.3$	0.2 (160 °C)	$\rho = 0.962$ g/cc

**Tabelle 3.3.** Materialstärke und Volumen

Material	Anfangsstärke [ $\mu\text{m}$ ]	Volumen (konstant) [ $\text{mm}^3$ ]
UHMWPE	761	91.32
PP	25	3.00
PET	500	60.00

ist das Lupolen 6021 D von BASF, das mit einem Ziegler–Natta–Katalysator hergestellt wird. Die Stäbe haben einen Durchmesser von 6 mm und weisen Kern–Schale–Struktur auf. Verwendet wurden sie schon in früheren Studien [91] und wiesen durch die hohe Orientierung eine komplexe Nanostruktur auf. Ihr Einsatzgebiet in dieser Arbeit ist die SAXS–Mikrotomographie (SAXS– $\mu\text{CT}$ ).

### 3.1.4 Material-Dickenänderung

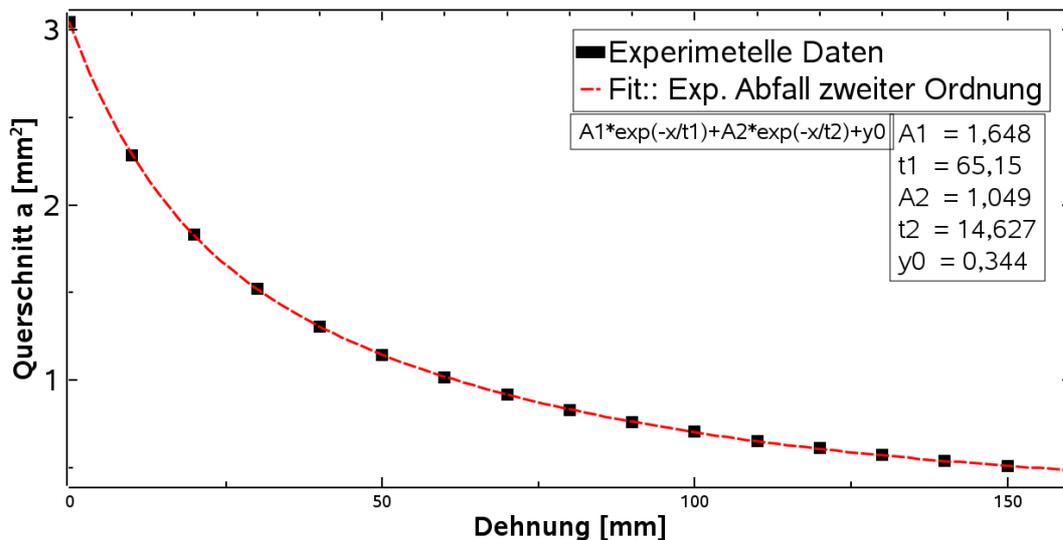
Die Materialstärke  $d_m$  wird *in situ*, also im eingespannten Zustand während des Streckens, an der laboreigenen Streckmaschine gemessen. Die Streckgeschwindigkeit wird auf 2 mm/min, wie an der Synchrotron–Messstrecke, gesetzt. Messwerkzeug ist eine Mikrometerschraube mit einer Genauigkeit von 0.001 mm. Die Einspannlänge ist 30 mm, also der schmale Bereich des normierten Knochens. Der Anfangswert der Breite ist  $b_i = 4$  mm. Unter der Annahme, dass das Gesamtvolumen in der 30 mm langen Sektion konstant bleibt, errechnet sich die jeweilige Breite einfach aus  $b = V/d_m \times h$ . Die Materialien unterscheiden sich nur in ihrer Anfangsstärke (Tab. 3.3. Das jeweilige Volumen der Probe  $V$  ist konstant und errechnet sich z.B. aus den Anfangswerten  $V_i = d_{m_i} \times b_i \times h_i$ .

**Tabelle 3.4.** Änderung der Stärke während des Streckens von UHMWPE (Mittelwerte aus drei Messungen)

Dehnung (mm)	Stärke ( $\mu\text{m}$ )	Breite (mm)	Elongation ( $\epsilon$ )
0	761	4.00	0
10	654	3.49	0.33
20	586	3.22	0.66
30	501	3.04	1.00
40	458	2.85	1.33
50	428	2.67	1.66
60	398	2.55	2.00
70	381	2.40	2.33
80	364	2.28	2.66
90	352	2.16	3.00
100	341	2.06	3.33
110	331	1.97	3.66
120	324	1.88	4.00
130	319	1.79	4.33
140	313	1.72	4.66
150	308	1.65	5.00
160	305	1.58	5.33

Das UHMWPE wird bis zum Riss gezogen, dies passiert kurz nach 160 mm Streckweg. Ergebnisse sind in Tab. 3.4 zusammengefasst. In Abb. 3.3 ist der Fit mit einem exponentiellen Abfall zweiter Ordnung an der Querschnittsabnahme dargestellt. Aus der erhaltenen Funktion (Gl. 3.1) berechnet sich der Querschnitt  $a$  für jeden beliebigen Streckgrad  $\lambda_s$ . Dieser dient zur Berechnung der Spannung  $\sigma$  in MPa ( $1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2$ ) bei dem jeweiligen Streckgrad:  $\lambda_s = l/l_0$ .  $l_0$  ist die Einspannlänge,  $l$  ist die Dehnung (dieser wird von der HASYLAB-Streckmaschine angegeben und kann, bei gleicher Einspannlänge, direkt verwendet werden).

$$a = 1.65e^{-1/65.15} + 1.05e^{-1/14.63} + 0.34 \quad (3.1)$$



**Abbildung 3.3.** Querschnittsabnahme und exponentieller Fit für UHMWPE. Die Dehnung in mm ist  $l$ . Streckgrad  $\lambda_s = (l + l_0)/l$

Somit ist  $\sigma(\text{MPa}) = F(\text{N})/a(\text{mm}^2)$  der schnellste Weg um die wahre Spannung zu errechnen.

Für die sehr dünnen Polypropylenfolien ( $25 \mu\text{m}$ ) ist die Bestimmung des Dickenwerts mit einer Mikrometerschraube sehr ungenau (anfangs  $25 \pm 1 \mu\text{m}$  sind 4% Fehler). Die Breite kann nicht gemessen werden, da bei leichtestem Druck sich die Folie verformt. Der Abfall der Breite erweist sich (optisch) als gering und der Querschnitt kann als konstant angenommen werden. Somit ist die Spannung  $\sigma(\text{MPa}) = F(\text{N})/0.2 (\text{mm}^2)$ .

Für das PET stellt sich ein zusätzliches Problem dar. Es verformt sich nicht gleichmäßig, sondern verstreckt über Schulter–Hals (engl.: necking) sobald eine Spannung von ca. 40 MPa überschritten wird. Daher ist keine Korrelierung möglich und das Material wird anders studiert (siehe Abschnitt 4.2.2.3)

## 3.2 Die Synchrotronstrahlquellen

Die Universität Hamburg hat den Vorzug, dass ihr unmittelbar eine Synchrotronstrahlquelle zur Verfügung steht. Das Deutsche Elektronen Synchrotron (DESY) bietet mit dem HASYLAB mehr als 35 Messstrecken in verschiedenen EM-Bereichen, von harter Röntgenstrahlung (HX) bis hin zum Infrarot (IR). Für weiche kondensierte Materie, in unserem Falle die Polymere, kommen zwei sog. *Beamlines* zum Einsatz, die mit Wellenlängen von rund 1.5 Å arbeiten, die *A2* und die *BW4*.

### 3.2.1 DORIS III

Diese Messstrecken beziehen Synchrotronstrahlung aus dem Speicherring *DORIS III*, dessen Name von **Double-Ring-Storage** kommt, also ursprünglich ein Doppelringspeicher war (DORIS-I). Später wurde dieser nur als Synchrotronquelle eingesetzt (Umbaustufen bis auf DORIS-III). Mit einem Umfang von 289 m können Elektronen (oder Positronen) mit einer Energie von bis zu 4.45 GeV gespeichert werden. Abbildung 3.4 stellt ein Schema des Speicherrings mit den Messstrecken dar (Bildquelle [92]). Synchrotronstrahlung wird in krummen Bereichen erzeugt, in denen in der Regel *Verstärker* angebracht sind, die sog. *insertion devices* (ID). Es kann sich hier um Undulatoren (engl.: undulator), Beugemagneten (engl.: bending magnet) oder komplex hintereinandergeschaltete Undulatoren (sog. wiggler) handeln.

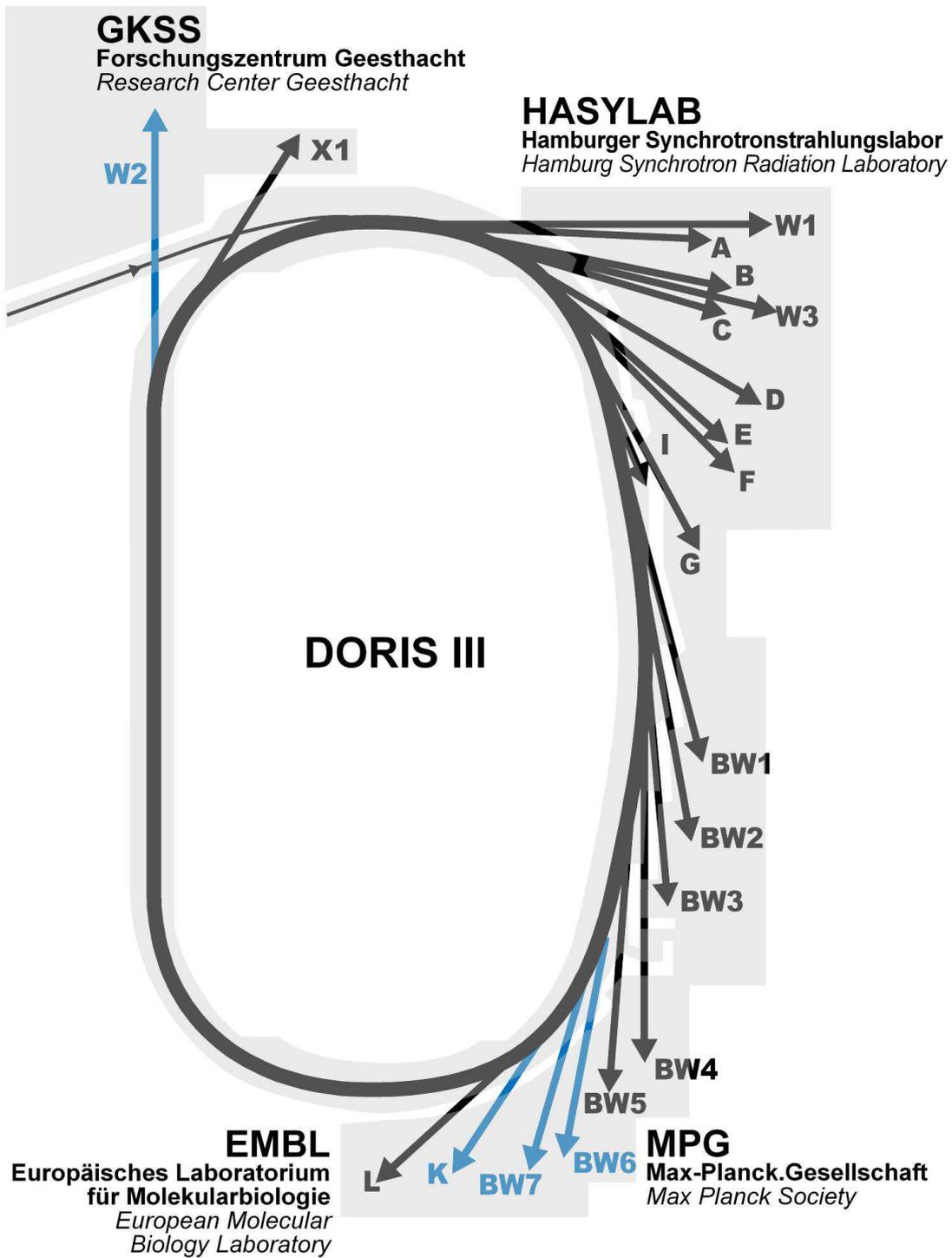


Abbildung 3.4. Speicherring DORIS III mit Messstrecken (Beamlines)

**Tabelle 3.5.** Parameter der Messstrecke A2

Quelle DORIS III (4.5 GeV)	Beugemagnet, $E_c = 16.6$ keV
Monochromator und Hor. Fokus	Dreieckiger Ge (111)-Kristall
Wellenlänge	0.15 nm
Ver. Fokus	8-Segmente Quarzspiegel
Strahlgröße an Probe	rund $2 \times 3$ mm
Photonenfluss	rund $10^8$ phot./s
Probe-Detektorabstand	0.1 - 3.0 m
Streuwinkel	0.1 - $50^\circ$ (je nach Abstand)
Maximale Auflösung	80 nm (bis 150 nm bei Intensitätsverlust)
Benutzter Detektor	MAR-CCD 165 ( $2048 \times 2048$ Pixel, 1 CCD)

### 3.2.2 Messstrecke A2

Die A2 ist eine doppelt fokussierende (horizontal und vertikal) Messstrecke, die für Röntgenklein- und Weitwinkelstreuung ausgelegt ist. Es wird mit einer fixen Wellenlänge von 0.15 nm ( $1.5 \text{ \AA}$ ) gearbeitet und ein Beugemagnet eingesetzt, der eine Strahlenergie von 16.6 keV liefert. Weitere Parameter können aus Tab. 3.5 entnommen werden. Literatur zur Instrumentation stammt von *ELSNER* et al. [93].

### 3.2.3 Messstrecke BW4

Die BW4 sitzt hinter einem sog. *wiggler*, einer 2.7 m langen Magnetstruktur, in der die Elektronen zusätzlich hin und her geschlingert werden. Dies erzeugt zusätzliche Brillanz des Synchrotronstrahls auch aufgrund der neuen Optik [94]. Eine der Besonderheiten dieser Beamline ist, dass der Abstand Probe-Detektor bis zu 13 m betragen kann und man somit USAXS-Experimente durchführen kann. Die Wichtigkeit dieser Methode ist schon in Unterabschnitt 3.1.2 erläutert worden (die Orientierung des Materials wurde sichtbar). Zusätzlich nutz-

**Tabelle 3.6.** Parameter der Messstrecke BW4

Quelle DORIS-III (4.7 GeV)	Wiggler
Monochromator	Doppelkristall mit Si (111)
Hor. Fokus	Platinbeschichteter Si-Spiegel (Zylindrisch)
Ver. Fokus	Platinbeschichtete Al-Mg Legierung
Wellenlänge	0.135 nm
Strahlgröße an Probe	2×1 mm (30×20 µm mit Be-Linsen)
Photonenfluss	Bis zu 10 <sup>10</sup> phot./s
Probe-Detektorabstand	0.1 - 14 m
Streuwinkel	0.005 - 50° (je nach Abstand)
Maximale Auflösung	300 nm
Benutzter Detektor	MAR-CCD 165 (2048×2048 Pixel, 1 CCD)

ten wir die niedrige Divergenz, um mittels Einsatz von Beryllium-Linsen SAXS–Mikrotomographie an Fasern durchzuführen. Bei den Beryllium-Linsen handelt es sich um eine Anordnung von hintereinander geschalteten Linsen<sup>1</sup>, die den Synchrotronstrahl auf eine Größe von bis zu 30×20 µm reduzieren. Tabelle 3.6 listet einige Parameter der Messstrecke auf.

### 3.2.4 Messstrecke ID2

Diese Beamline befindet sich nicht, wie die vorigen, am HASYLAB. Sie ist Teil des ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble (Frankreich). In dem Speicherring (884 m Umfang) des ESRFs werden Elektronen mit einer Energie von bis zu 6 GeV gespeichert und rund 50 Messstrecken bedient. Der Name ID2 leitet daher, dass es die zweite Strecke mit einem Insertion Device ist, genauer gesagt einem Undulator (ähnelt dem wiggler). Tabelle 3.7 listet einige Parameter der Beamline auf.

<sup>1</sup>Geometrie und Anzahl der Linsen tragen zur Strahlreduktion bei.

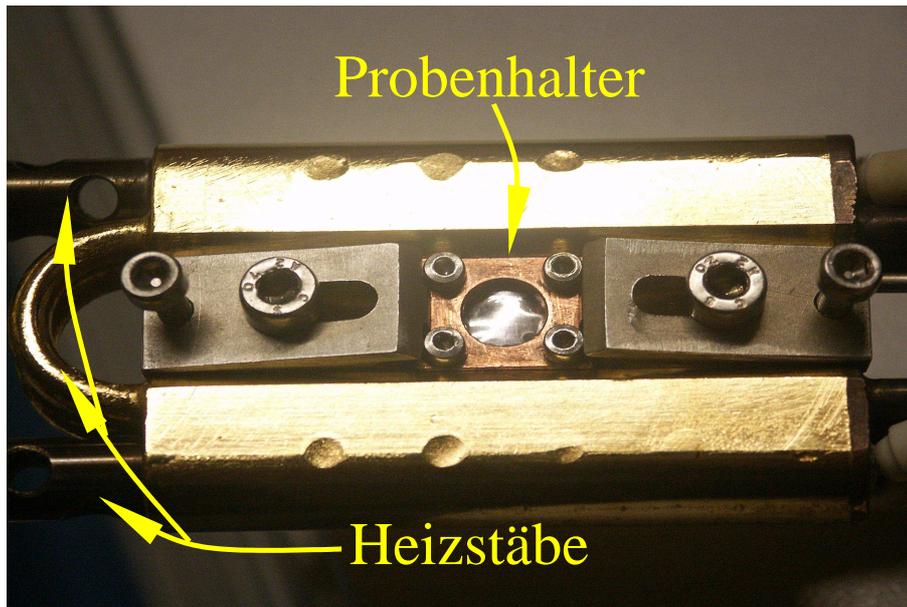
**Tabelle 3.7.** Parameter der Messstrecke ID2

Quelle (6 GeV)	3 Undulatoren (U24, U26 und U42)
Monochromator	Si (111)-Kristall (doppelt)
Hor. Fokus	Rhodium beschichteter Toroidspiegel
Ver. Fokus	Rhodium beschichteter Toroidspiegel
Wellenlänge	0.073 - 0.16 nm
Strahlgröße an Probe	0.2×0.4 mm (bis 10×10 µm)
Photonenfluss	$3.0 \times 10^{13}$
Probe-Detektorabstand	0.1 - 11 m
Maximale Auflösung	1 µm
Benutzter Detektor	FReLoN Kodak CCD

### 3.2.5 Heizofen und Streckmaschine

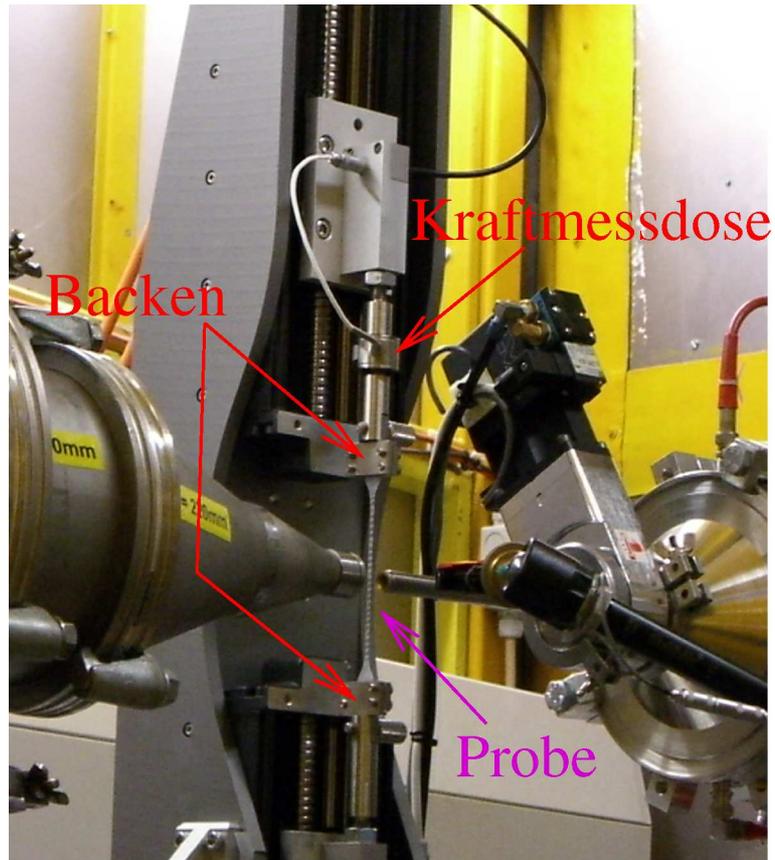
Für die Kristallisationsexperimente an dem isotaktischen Polypropylen benötigt man nicht nur die gute Zeitauflösung der Synchrotron-Messstrecke, sondern auch einen sehr genau regelbaren Ofen, der mit hohen Temperaturgradienten arbeiten kann (Heizen und Kühlen). Zu diesem Zweck wird ein Ofen mit JUMO-Kontroller (Fehler  $\simeq 0.093$  °C) eingesetzt, der unter Vakuum arbeitet und mit Stickstoff gekühlt werden kann. Abbildung 3.5 zeigt den inneren Teil des Ofens mit den Heizstäben und dem kupfernen Probenhalter. Die Probe an sich ist zusätzlich in eine Lage Aluminiumfolie eingeschlossen, dieses dient der besseren Wärmeleitung und verhindert das Wegfließen der geschmolzenen Probe. Das Programm für den Ofen wird in eine Bildschirmmaske eingegeben und zeitgleich mit dem Streuexperiment gestartet (ein Beispielpogramm ist in Abb. 4.1 zu sehen).

Die Streckmaschine, die am HASYLAB eingesetzt wird, ist eine Eigenentwicklung und speziell auf die Messstrecken adaptiert. Die Einspannbacken, in denen die Probenenden befestigt werden, ziehen symmetrisch auseinander und halten die Probenmitte immer auf gleicher Position (Strahlposition). Die Zuggeschwindigkeit ist zwischen 0.2 und 100 mm/min frei einstellbar. Zur Verfügung stehen



**Abbildung 3.5.** Innenleben des Ofens mit Probenhalter. Die Probe ist in Aluminiumfolie gehüllt und sitzt im Kupfer-Probenhalter

auch zwei Kraftmessdosen, eine, die bis zu 100 N ausgelegt ist (Fehler  $\pm 1\%$  des Messwertes), und eine bis zu 500 N (Fehler  $\pm 1\%$  des Messwertes). Die Steuerung der Streckmaschine erfolgt über Software, die mit LABVIEW erstellt wurde. Das gewünschte Programm lässt sich zeitgleich mit den Streumessungen starten. Im Labor steht eine kommerzielle Streckmaschine (Zwicki Z1.0/TH1S, Zwick GmbH, Ulm) zur Verfügung. Sie dient für alle Vormessungen (Bestimmung von  $F_{max}$  und  $\lambda_{s,max}$ ) und Zusatzmessungen (Kraftrelaxation, Probenstärkenänderung usw.). Die Maschine verfügt über eine Kraftmessdose von bis zu 500 N (Fehler  $\pm 1\%$  des Messwertes) und wird über kommerzielle Software (TestExpert v1.1) gesteuert. Für die Probenpräparation steht im Labor eine Kniehebelpresse (Zwick-Roell) zur Verfügung (Abb. 3.7), sie ist mit einem Schneidewerkzeug für DIN-53504-konforme Teststäbe ausgestattet (Abb. 3.2).



**Abbildung 3.6.** Streckmaschine im HASYLAB. Die eingespannte Probe im Synchrotronstrahl wird mit der TV-Kamera beobachtet



**Abbildung 3.7.** Kniehebel-Stanzwerkzeug der Firma Zwick GmbH, Ulm

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Folgende Abschnitte stellen die drei verschiedenen Experimenttypen separat dar. Die Kristallisationsexperimente wurden nur an isotaktischem Polypropylen durchgeführt. Streckexperimente fanden an verschiedenen Polymeren statt. Die SAXS–Mikrotomographie wurde an Polyethylen–Spritzgussstäben vollzogen.

### 4.1 Kristallisation von iPP

Ausgangsmaterial ist eine kommerzielle uniaxial verstreckte Folie aus hartelastischem isotaktischem Polypropylen, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Um bei isothermer Rekristallisation Orientierung zu erhalten, darf das Orientierungsgedächtnis nicht gelöscht werden [95, 96, 97]. Hierfür benötigt man den maximal einsetzbaren Temperaturwert ( $T_{max}$ ). Zur Bestimmung dieses Wertes werden Wärmerampen bis zu verschiedenen  $T_i = 168, 170.5, 171.5, 174, 176$  und  $178$  °C gefahren. Dort angekommen, beobachtet man die Streuung als Funktion der Zeit. Die Proben werden bis zu 4 min in der Schmelze gehalten. Ab  $171$  °C ist keine diskrete Streuung mehr sichtbar, nur noch diffuse. Dieses bedeutet, dass die Kristallite geschmolzen sind. Die darauf folgende Abkühlung (engl.: quench) auf  $T =$

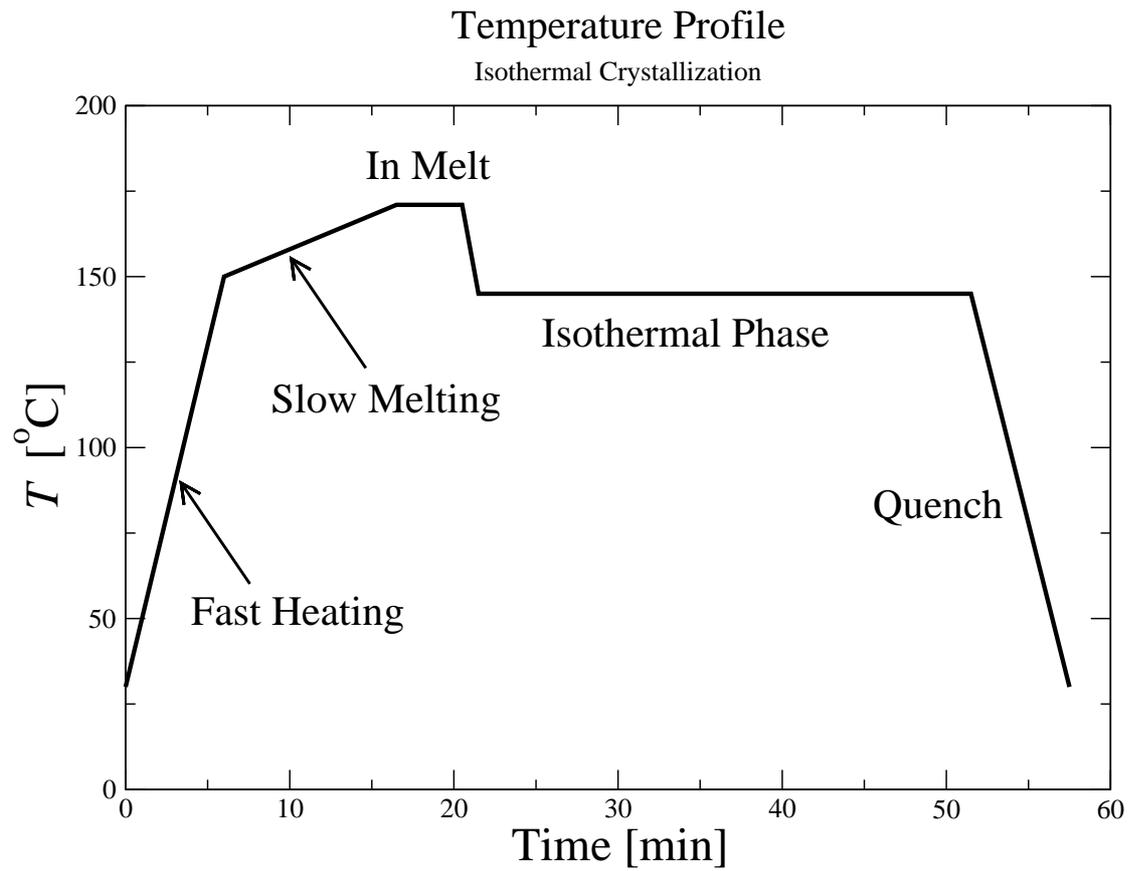
150 °C zeichnet den Unterschied zwischen Verlust oder Behalten des Orientierungsgedächtnisses aus. Hierdurch macht sich bemerkbar, dass ab  $T = 176$  °C in der Schmelze nur noch isotrope Kristallisation stattfindet. Maximal einsetzbarer Wert ist somit  $T_{max} = 175$  °C. Dennoch unterscheiden sich die Stärken der Orientierungen, als bester Schmelztemperaturwert entpuppt sich  $T_{opt} = 171.5$  °C. Dieser wird für die darauf folgenden Kristallisationen eingesetzt. Die Zykluszeit für die Aufnahme der Streubilder wird auf 30 s gesetzt. Hiermit wird ein hohes Signal/Rauschen-Verhältnis (engl.: S/N-ratio) erlangt, welches das quantitative Auswerten ermöglicht.

Oben genannte isotherme Kristallisationen werden bei verschiedenen Temperaturen von  $T = 130$  °C bis  $T = 155$  °C durchgeführt, um auf unterschiedliche Mechanismen schließen zu können. Abbildung 4.1 veranschaulicht ein typisches Profil.

Die unteren und oberen Grenzen, zwischen denen signifikante Unterschiede bemerkbar sind, liegen bei  $T_{min} = 140$  °C und  $T_{max} = 155$  °C. Zwischentemperaturen wurden bei  $T = 145$  und  $150$  °C gewählt. Es werden also Versuche bei vier Kristallisationstemperaturen durchgeführt.

### 4.1.1 Nanostrukturevolution während des Schmelzens

Das zeitaufgelöste Schmelzen des Materials, insbesondere der Bereich ab 150 °C, offenbart im Prinzip das zu erwartende Verhalten. Wie allein die direkte Beobachtung der Streubilder zeigt (Abb. 4.2), wird die mittlere Langperiode mit steigender Temperatur immer größer bis zu einem Grenzwert von 42 nm. Das heißt, dünne Lamellen schmelzen nach Größe (logisch) und der so hinterlassene Zwi-

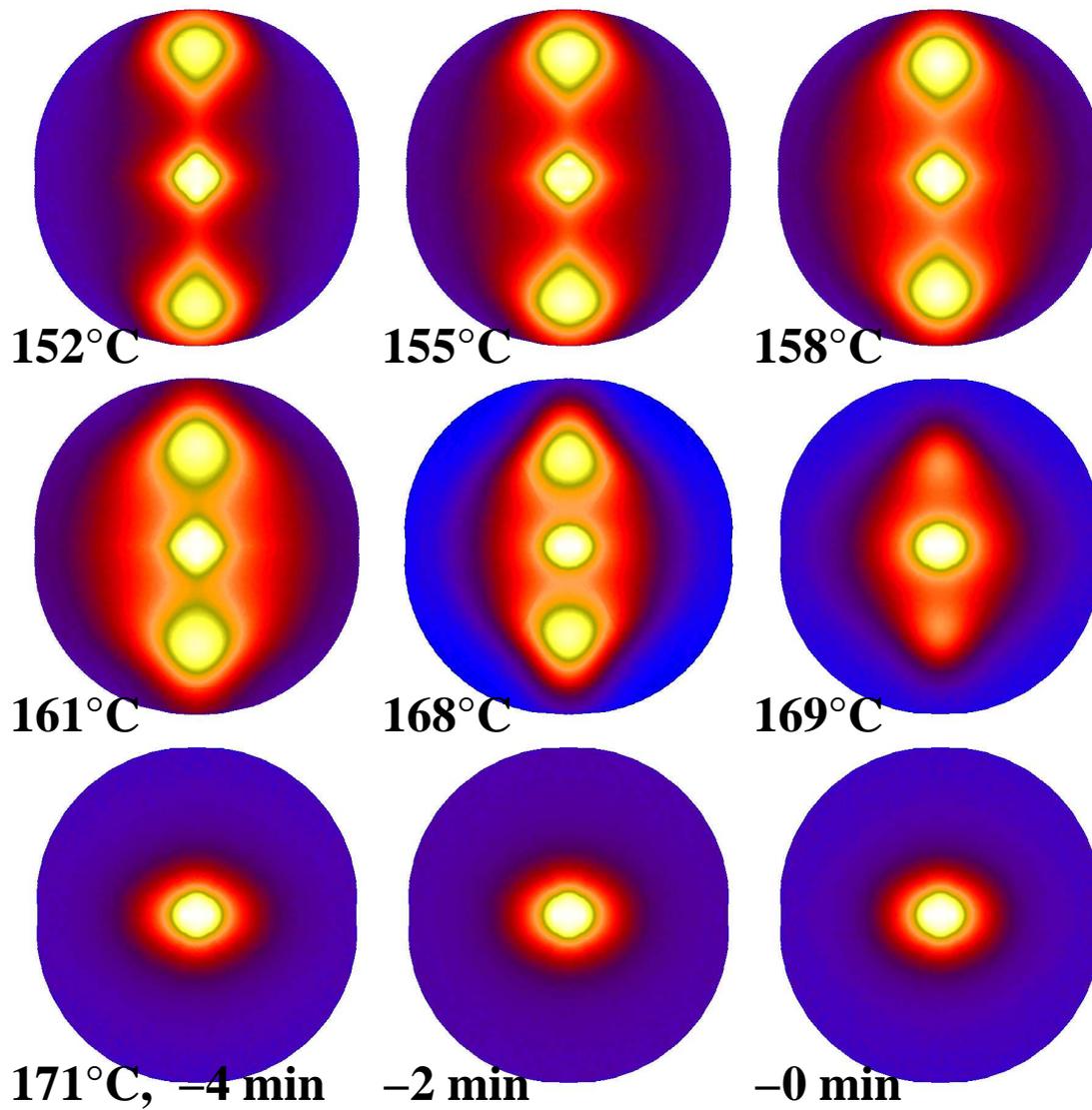


**Abbildung 4.1.** Temperaturprofil der isothermen Kristallisationen

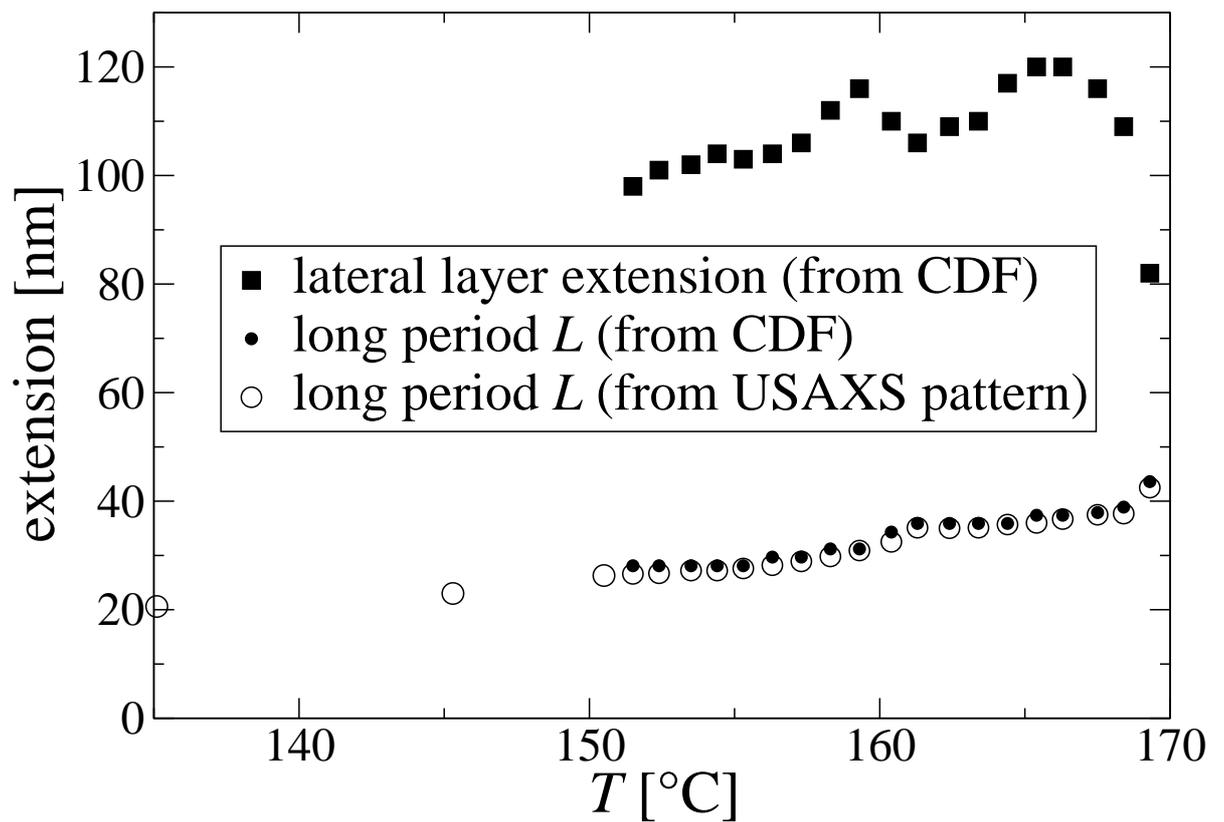
schenraum manifestiert sich in einer Zunahme der Langperiode. Wenn die dicksten und letzten Lamellen schmelzen, verschwindet diese gänzlich.

Information über laterale Ausdehnung und Stärke liefert die Auswertung der CDF-Bilder. Wie in Abb. 4.3 zu sehen ist, sind die ermittelten Langperioden aus Streubild und CDF fast gleich. Zwei Singularitäten fallen auf: Bei 162 °C ein stärkerer Anstieg der Langperiode und bei 169 °C die ultimative Steigung. Dies deutet auf zwei grundsätzlich verschiedene Arten von Kristalliten hin. Nehmen wir jetzt die laterale Ausdehnung dazu, sie enthält ebenfalls zwei Bereiche mit stärkerer Steigung und anschließendem Abfall, ergibt sich folgende Schlussfolgerung:

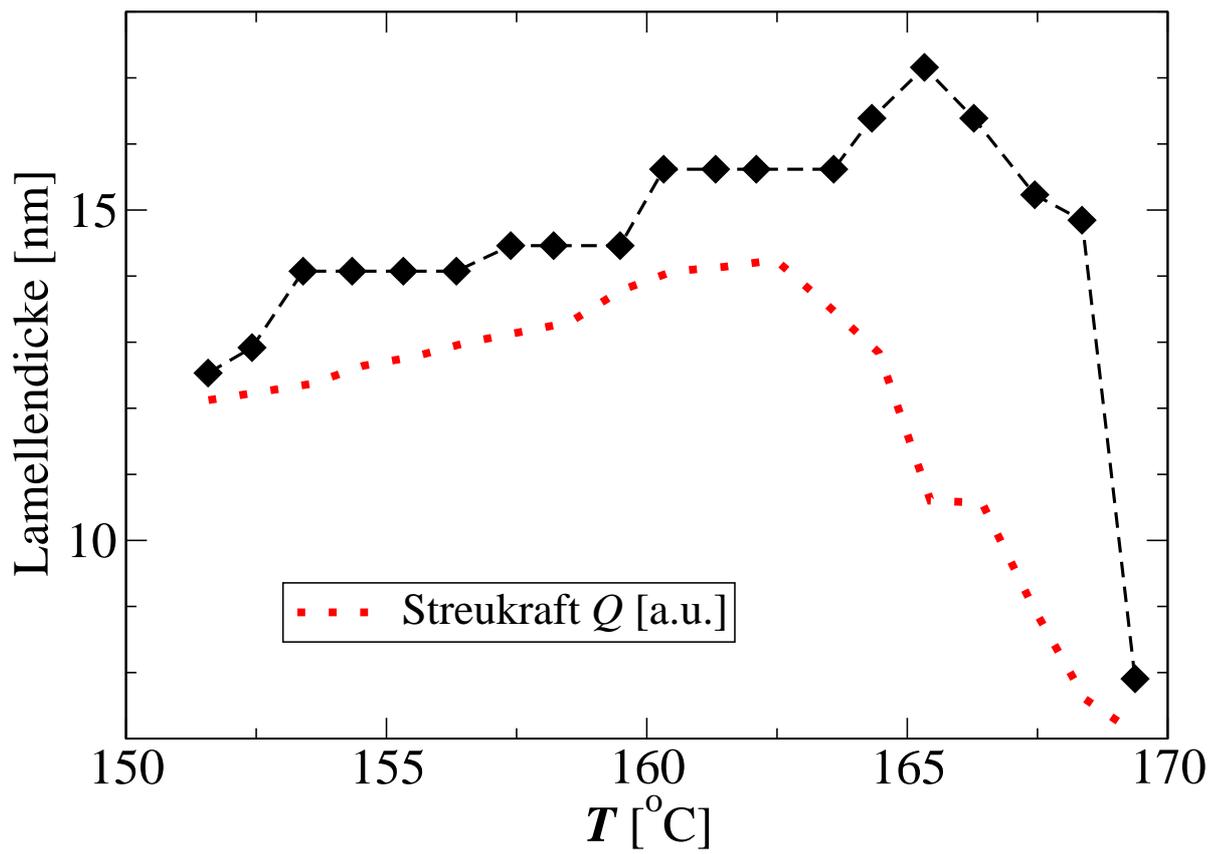
Bis 158 °C schmelzen sekundäre (schmale) Lamellen und bewirken eine Zunahme der mittleren Ausdehnung (die breiten sind noch da) bei nur leichtem Anstieg der Langperiode. Zwischen 158 und 162 °C schmelzen die ausgedehnten sekundären Lamellen und verursachen somit eine Abnahme der lateralen Ausdehnung, denn es sind noch primäre Lamellen vorhanden. Die so hinterlassenen Lücken resultieren in einer größeren Langperiode. Ähnliches vollzieht sich noch einmal ab 162 °C. Starke Zunahme der Ausdehnung bei leichtem Anstieg der Langperiode bis 167 °C ergibt sich aus dem Schmelzen schmaler primärer Lamellen. Ausdehnungsabsturz und Langperiodenwachstum ab 167 °C charakterisieren das Auflösen der dicksten primären Lamellen. Abbildung 4.4 zeigt die Entwicklung der mittleren Lamellendicken während des Schmelzens. An der abrupten Zunahme bei  $T \simeq 160$  °C ist zu sehen, dass es sich bei den schmelzenden sekundären Lamellen um dünnere als die primären handelt. Ein zweiter Anstieg ist von 163 bis 166 °C zu beobachten, ein Hinweis auf einen weiteren Lamellentyp, der stabiler als der vorige ist. Die primären Lamellen schmelzen bei höheren Temperaturen (ab 166 °C) und haben eine durchschnittliche Dicke von 17 nm (diese Behauptung



**Abbildung 4.2.** Streubilder während des Schmelzens sowie in der Schmelze bei 171 °C. Die Intensität ist in logarithmischer Skala dargestellt



**Abbildung 4.3.** Strukturparametervariation während des Schmelzens. Aufgetragen sind Langperioden (aus der CDF und direkt aus den Streubildern ermittelt) sowie die mittlere Ausdehnung der Kristalllamellen



**Abbildung 4.4.** Entwicklung der Lamellendicken während des Schmelzens und Streukraft  $Q$ .

ist tragbar, denn bei 166 °C sind nur noch die dicken primären Lamellen vorhanden). Ab 163 °C nimmt auch die Streukraft  $Q$  deutlich ab, da jetzt die letzten kristallinen Strukturen schmelzen.

Die Tatsache, dass die Streukraft während des Schmelzens (bis 163 °C) leicht zunimmt, kann zuerst verwirrend sein. Bedenkt man aber, dass die amorphe Phase aufgrund der Erwärmung an Dichte verliert<sup>1</sup>, ist das Verhalten logisch. Der Röntgenkontrast (Elektronendichtedifferenz) steigt und so tut es auch die Streukraft (trotz des Schmelzens einiger dünner Lamellen). Aussagen über Kristallitbevölkerung sind daher schwierig. Der deutliche Abfall ab 163 °C lässt aber auf einen Vorteil (größter Anteil) für Primäre dicke Lamellen schließen.

### 4.1.2 Die orientierte Schmelze

Ab einer Schmelztemperatur von 170 °C, die für 4 min gehalten wird, zeigen die Streubilder keine diskrete Streuung mehr. Auch die CDFs enthüllen keine Nanostruktur mehr. Das bedeutet, das Material ist komplett aufgeschmolzen. Das nachträgliche Kristallisieren findet isotrop statt sobald eine Schmelztemperatur von 176 °C überschritten wird, somit ist das Orientierungsgedächtnis gelöscht. Bis zu diesen 176 °C kristallisiert es mit hoher uniaxialer Orientierung. Man bemerkt, dass der Bereich der Schmelztemperatur, aus dem anisotrope Kristallisation studiert werden kann, 6 °C groß ist. Dieses Fenster ist deutlich breiter als das für Polyethylen, welches in früheren Studien untersucht wurde [98, 95], es beträgt dort nur 2 °C. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Information über die Orientierung nicht allein in dem Schlaufen–Netzwerk beziehungsweise in den nicht verschlauften Segmenten der Ketten [99] gespeichert

---

<sup>1</sup>Die thermische Expansion der kristallinen Phase ist zu vernachlässigen.

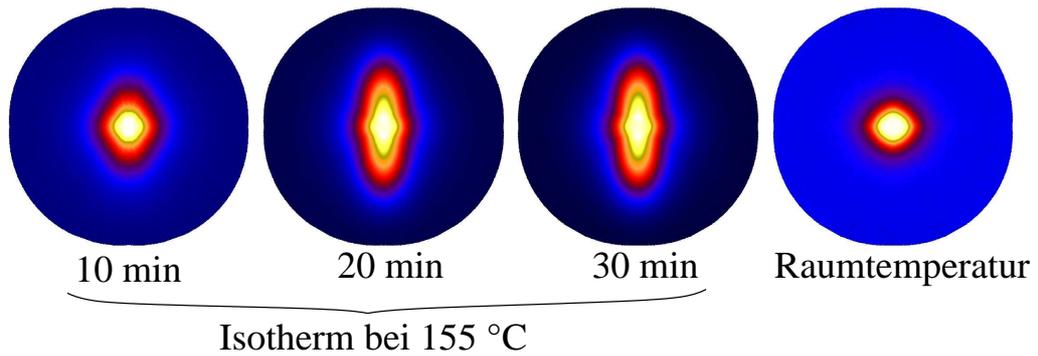
wird, sondern zusätzlich durch die nadelförmigen Aggregate der Nukleierungsmittel im Gedächtnis gehalten wird. Nukleierungsmittel sind in allen kommerziellen Polypropylenprodukten enthalten [100].

In den folgenden Abschnitten wird die Entwicklung der Nanostruktur im anisotropen Material beschrieben. Isotrope Kristallisation aus der ruhenden Schmelze wurde schon zuvor von RYAN [10] untersucht (hier zeigte sich SAXS vor WAXS als Beweis für eine Mesophase vor der Kristallisation) und von HSIAO [101] (er studierte eine Mischung aus iPP und aPP. Die Daten sind sehr verrauscht. Streukraft  $Q$  aus SAXS und Kristallinität  $x_c$  aus WAXS verhalten sich gleich).

### 4.1.3 Isotherme Kristallisation bei 155 °C

Bei dieser höchsten Kristallisationstemperatur vergeht die längste Zeit, bis diskrete Streuung auftritt, knapp 20 Minuten. Die Entwicklung der Streubilder zeigt einen sich formierenden meridionalen Strich, der mit der Zeit an Länge gewinnt. Dies lässt auf eine breite Langperiodenverteilung schließen. Der Mittelwert der Langperiode nimmt mit der Zeit ab. Die quantitative Analyse der CDFs zeigt die Entwicklung von unkorrelierten Lamellen [102], erstmals in der Polymerphysik von SCHULTZ [103] beschrieben. Der Mechanismus heißt *Random Car Parking Process* [104, 105] und beschreibt genau diese zufällige Besetzung freier Positionen. Dieses Verhalten findet über die gesamten 30 min der isothermen Phase statt. Die Besetzung des Volumens mit Kristallen bleibt dennoch niedrig, und zwar unter dem so genannten *jamming limit* [104], welches einer Kristallinität von 70% entspricht.

Für Polypropylen ist 155 °C eine leicht unterkühlte Schmelze, das heißt es ist gerade kühl genug, um die größtmöglichen Lamellen stabil zu halten. In dieser



**Abbildung 4.5.** Isotherme Kristallisation bei 155 °C und Endstruktur bei Raumtemperatur. Die Streubilder im reziproken Raum zeigen einen Bereich von  $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$  in logarithmischer Darstellung

Phase der isothermen Kristallisation entwickeln sich die Lamellen via Nukleierung/Wachstum [106], dem klassischen Modell der Kristallisation. Es gibt keine Evidenz für STROBL's Blockstruktur [107], die der Lamellenformation vorausgehen würde. Andererseits kann aus dem SAXS-Experiment alleine nicht die Mesostruktur, der Vorläufer von rein lamellaren Domänen, hergeleitet werden. Hierzu sind SAXS/WAXS-Messungen mit hoher Zykluszeit notwendig, die den Anfangsbereich der Kristallisation (vielleicht die ersten Sekunden) zeitlich auflösen. Diese Art von Experimenten wurden schon erfolgreich mit isotropen Polypropylen durchgeführt [108, 10]. Hier zeigte sich ein großer zeitlicher Unterschied zwischen dem Auftreten von SAXS-Streuung (die Modulationen der Elektronendichte werden mit spinoidaler Entmischung erklärt) und dem Auftreten von WAXS-Streuung (Kristallwachstum) bei hohen Temperaturen<sup>2</sup> (mehrere Minuten). Dieser Unterschied wird bei niedrigen Temperaturen kleiner bzw. ist nicht mehr vorhanden. Hochorientiertes Polyethylen wurde bereits von unserer Arbeitsgruppe erfolgreich mit dieser Methode untersucht [111]. Ein erster Versuch, dieses auch an Polypropylen durchzuführen, führte zu einem Misserfolg, da das Material bei

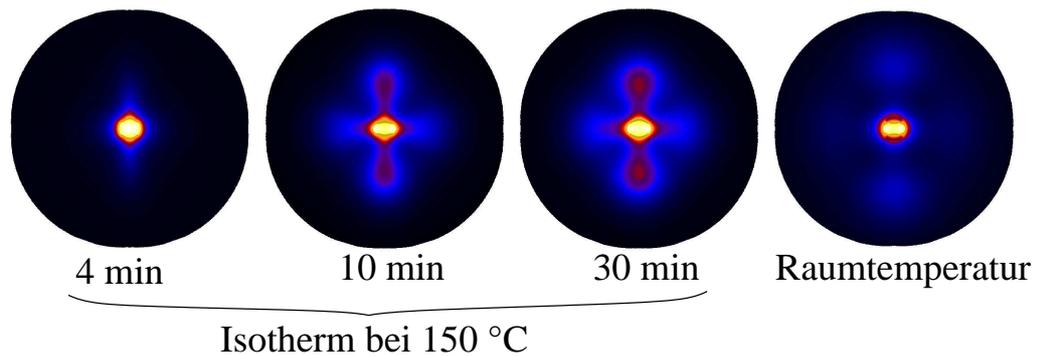
<sup>2</sup>Absolute Werte sind darum nicht angegeben, weil es nicht der gleiche Polypropylentyp ist wie der, der in dieser Arbeit verwendet wird. Bei 20 °C Unterkühlung zur  $T_s$  (spinoidale Temperatur nach Cahn-Hilliard [109, 110]) zeigte sich aber kein Zeitunterschied mehr.

hohen Temperaturen von dem hochbrillanten Synchrotronstrahl der Messstrecke ID2 (ESRF, Grenoble) durchlöchert wurde. An unseren üblichen Messstrecken, der A2 und der BW4 am HASYLAB (DESY, Hamburg) passiert das zwar nicht, aber es stehen keine zweidimensionalen Detektoren für schnelle simultane SAXS/WAXS-Messungen zur Verfügung (Stand 2007).

Zurück zu den Ergebnissen der SAXS-Experimente (Isotherm 155 °C). Nach 30 Minuten der Kristallisation wird die Probe mit 20 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt (30 °C). Das rechte Bild in Abb.4.5 zeigt nur isotrope Streuung. Dies ist typisch für zufällige Orientierung der Kristallite (in diesem Falle aller, die unter 155 °C nicht stabil waren). Die orientierten Lamellen, die bei 155 °C kristallisiert sind, machen nur einen sehr kleinen Anteil aller Kristalle aus und sind nicht mehr in der Streuung sichtbar (die erzeugte Streuintensität ist im Verhältnis zu klein). Das Phänomen der stochastischen isotropen Kristallisation (bei dem Quench bis Raumtemperatur) sehen wir auch, wenn eine höhere Schmelztemperatur (174 °C) eingesetzt wird. Dann vollzieht sie sich schon bei einer isothermen Kristallisationstemperatur von 150 °C. Diese zufällig orientierte Kristallisation fängt bei ca. 110 °C an. Da wir mit 20 °C/min kühlen und eine Zykluszeit von 30 s haben, ist dieser Zeitpunkt nicht genau bestimmbar ( $\pm 10$  °C).

#### 4.1.4 Isotherme Kristallisation bei 150 °C

Ausgangspunkt ist wieder die Schmelztemperatur von 171 °C, um das Orientierungsgedächtnis bestmöglich zu erhalten. Die Kristallisation beginnt hier deutlich früher, ist schneller als im vorigen Fall. Abbildung 4.6 veranschaulicht dies. Ab 4 min ist schon der meridionale Strich vorhanden, und zwar sogar stärker als bei 30 min bei 155 °C. Der primäre Mechanismus bleibt somit die Bildung

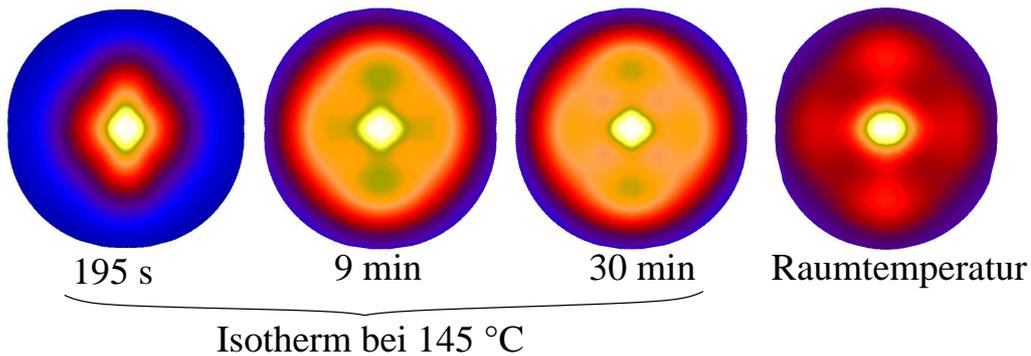


**Abbildung 4.6.** Isotherme Kristallisation bei 150 °C und Endstruktur bei Raumtemperatur. Die Streubilder im reziproken Raum zeigen einen Bereich von  $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$  in nicht logarithmischer Darstellung

von großen, gleichmäßigen Lamellen mit unterschiedlichen Abständen. Daher ist auch noch kein Langperiodenpeak vorhanden.

Nach 10 min in der isothermen Phase beginnt sich ein zweiter Kristallisationsmechanismus zu manifestieren. Das erste Bild mit einem Kreuz, durch zusätzliche äquatoriale Komponente, ist zu erkennen. Nach 30 min, also am Ende der isothermen Phase, ist der äquatoriale Strich deutlich gewachsen (Abb. 4.6). Die äquatoriale Komponente bleibt selbst nach dem Kühlen auf Raumtemperatur erhalten, denn ihr Anteil ist deutlich größer und bleibt somit sichtbar.

Wie die CDF-Analyse zeigt (Abschnitt 4.1.7), können diese Kreuzbilder von zwei möglichen Strukturen hervorgerufen werden: Erstens STROBL's Blockstruktur [107], in der sekundäre Lamellen aus Blöckchen zusammenwachsen, zweitens KELLER's cross-hatched-Struktur [112], in der sekundäre kleine Lamellen (Tochter-Lamellen) an den vorhandenen primären anwachsen.



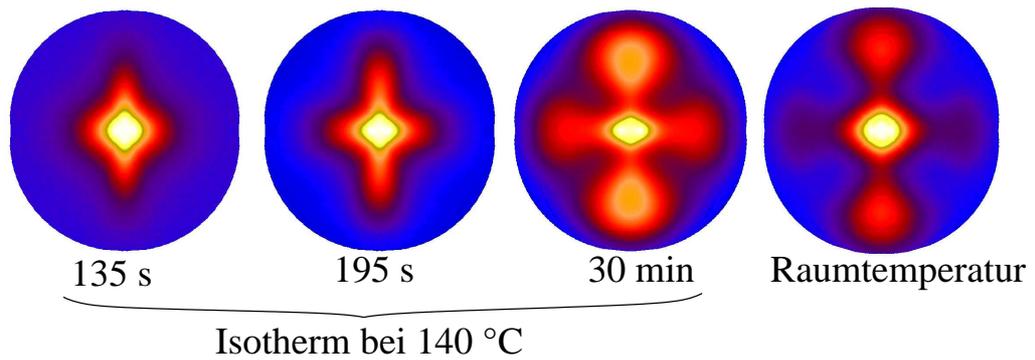
**Abbildung 4.7.** Isotherme Kristallisation bei 145 °C und Endstruktur bei Raumtemperatur. Die Streubilder im reziproken Raum zeigen einen Bereich von  $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$  in logarithmischer Darstellung

#### 4.1.5 Isotherme Kristallisation bei 145 °C und 140 °C

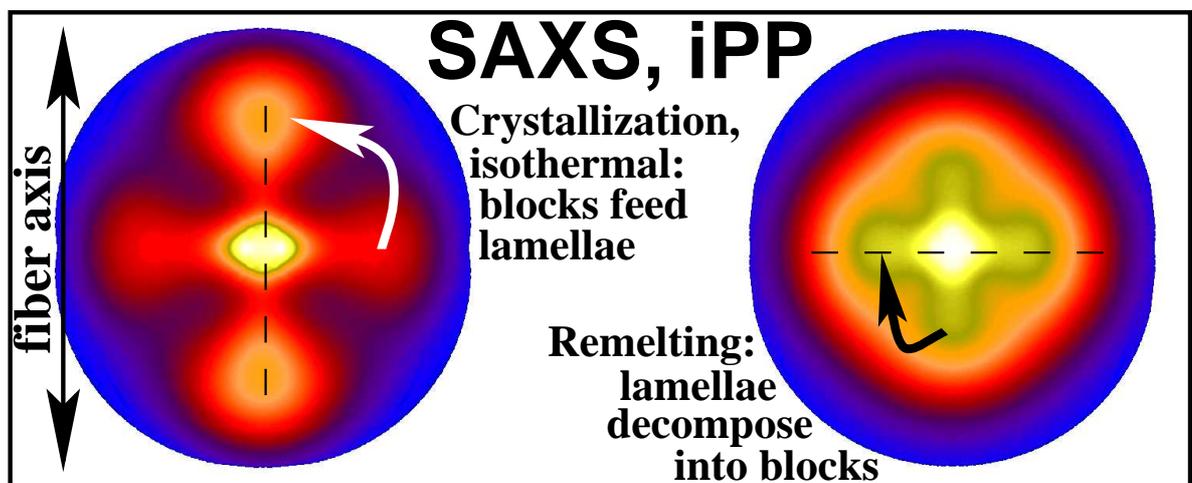
In diesem Unterabschnitt werden zwei Temperaturen zusammengefasst, weil sie sich fast identisch verhalten. Kleine Abweichungen werden angesprochen.

Mit zunehmend kühlerer isothermer Kristallisationstemperatur nimmt die Geschwindigkeit der Kristallbildung deutlich zu. Außerdem ist unter 145 °C nicht mehr das alleinige Wachstum des meridionalen Strichs sichtbar. Es beginnen beide Komponenten (Meridian und Äquator) sich simultan zu entwickeln. Wie in Abb. 4.7 und 4.8 zu sehen ist, sind schon die ersten Bilder, die diskrete Streuung zeigen, als Kreuzbilder zu identifizieren.

Mit zunehmender Kristallisationszeit nimmt die Streuintensität auf dem Meridian zu. Dieses geschieht auf Kosten der äquatorialen Intensität, die abnimmt. Das bedeutet, dass die äquatoriale Komponente (Blöckchen oder Tochter-Lamellen) die meridionale nährt. Wie schon veranschaulicht, wird das Experiment nicht nur isotherm, sondern auch in der ruhenden Schmelze durchgeführt. Das bedeutet, dass keine Scherkräfte auf die Probe einwirken. Unter diesen Konditionen ist es schwer vorstellbar, dass Tochter-Lamellen (*cross-hatched*) schmelzen oder zer-



**Abbildung 4.8.** Isotherme Kristallisation bei 140 °C und Endstruktur bei Raumtemperatur. Die Streubilder im reziproken Raum zeigen einen Bereich von  $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$  in logarithmischer Darstellung



**Abbildung 4.9.** Wachstum und zweites Aufschmelzen des hartelastischen Polypropylens. Wachstum nach STROBL's Blöckchen-Mesostruktur

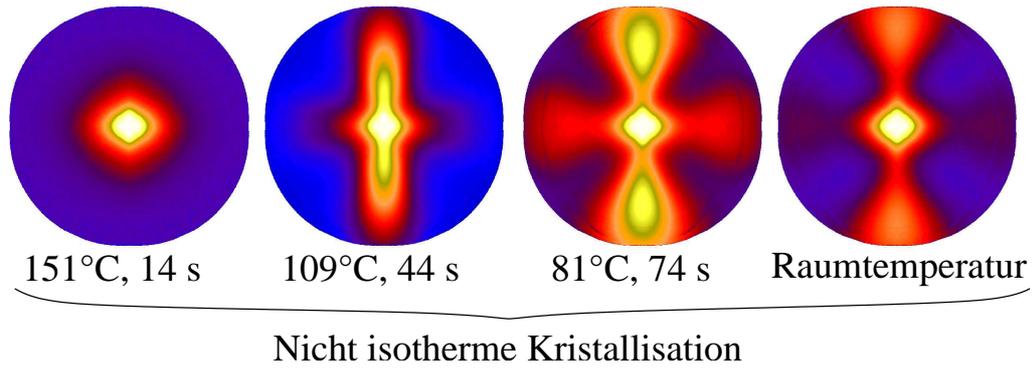
reißen. Die Möglichkeit der Blöckchen-Mesophase nach STROBL [107, 113], die zusammenwachsen und Lamellen bilden, klingt durchaus plausibel. Die äquatoriale Streuung würde zugunsten der meridionalen abnehmen. Abbildung 4.9 veranschaulicht das Verhalten. Genaueres über die Blöckchenstruktur wird in Abschnitt 4.1.7 behandelt.

### 4.1.6 Nicht isotherme Kristallisation

Zum Vergleich mit den vorhergehenden isothermen Kristallisationen wird von einer Schmelztemperatur von 171.5 °C direkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kühlrate beträgt rund 100 °C/min (durch die Ofenkühlung bedingte Verminderung der Kühlrate bei niederen Temperaturen). Bei dieser schnellen Kühlrate ist bei 151 °C (Abb.4.10 links) noch keine diskrete Streuung zu sehen. Das Bild rechts daneben zeigt einen starke meridionalen Strich und wenig äquatoriale Intensität. Es bilden sich also primäre orientierte Lamellen mit zufälligen Abständen. Das dritte Bild von links in Abb. 4.10 zeigt die Situation nach 74 Sekunden mit Langperioden-Maxima auf Meridian und Äquator. Es gibt also Vorzugsabstände sowohl der Lamellen (der sekundären, die erst jetzt dazugekommen sind) als auch der Blöckchen. In meridionaler Richtung findet also zuerst der *Random Car Parking Process* statt, danach müssen die verbliebenen Lücken besetzt werden und so werden Vorzugsabstände geschaffen.

Im Vergleich zu der isothermen erzeugt die nicht isotherme Kristallisation Strukturen, die einen größeren reziproken Bereich ausfüllen. Das rechte Bild in Abb. 4.10 (Raumtemperatur) ähnelt dem Ausgangsmaterial, zumindest in meridionaler Richtung. Die dazugekommenen Blöckchen (stabil und sichtbar bei Raumtemperatur) sind im ursprünglichen Material nicht zu sehen, aber auch sie nehmen einen größeren  $s$ -Bereich ein als die, die aus den isothermen Experimenten stammen. Um aber genaue Größenberechnungen zu machen, benötigt man einen kürzeren Abstand zum Detektor. Die reine Extrapolation kann bei so großen fehlenden Bereichen zu erheblichen Fehlern führen.

Hierfür wurde ein SAXS-Aufbau mit rotierender Anode (A.K. Förster, physikalische Chemie) genutzt. Ursprungsmaterial und nicht-isotherm kristallisiertes

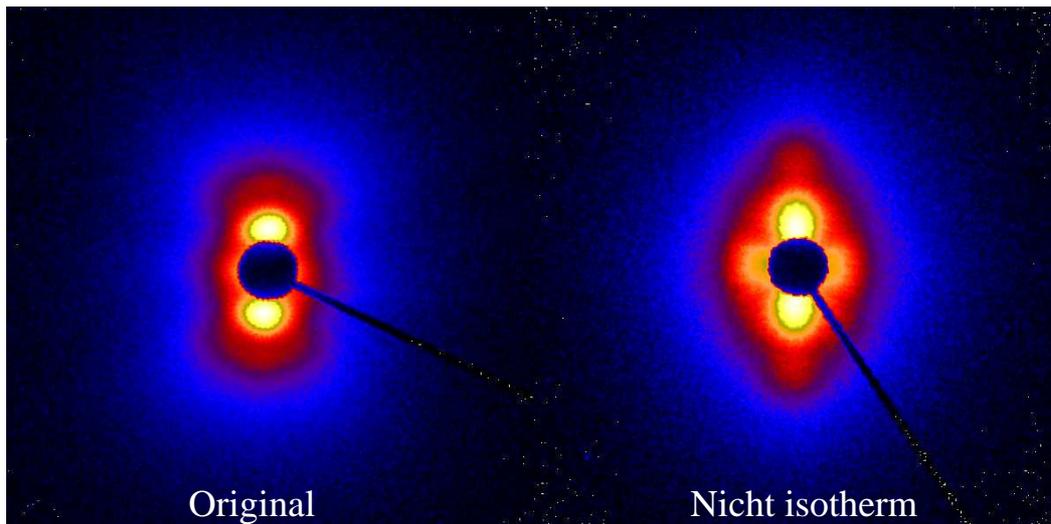


**Abbildung 4.10.** Nicht isotherme Kristallisation mit ca. 100 °C/min an hartelastischem iPP. Temperatur und Kristallisationszeit sind angegeben. Die Streubilder zeigen einen Bereich von  $-0.2 < s(\text{nm}^{-1}) < 0.2$

wurden mit jeweils 30 min Belichtungszeit untersucht. Mit einem Abstand von nur 1 m wird ein sehr großer  $s$ -Bereich dargestellt, die Bilder in Abb. 4.11 zeigen einen kleinen (den relevanten) Ausschnitt dieser Aufnahmen. Hier sind die Unterschiede noch deutlicher, die stabile Blockstruktur sowie eine zweite Langperiode sind in dem rekristallisierten Material gut zu erkennen. Für genaue quantitative Auswertung ist das Signal/Rauschen-Verhältnis ein wenig hoch, dennoch werden die Domänengrößen mit der CDF berechnet. Näheres in Unterabschnitt 4.1.7.

#### 4.1.7 Die CDF-Analyse der Kreuzbilder

Wie schon in Abschnitt 2.6 beschrieben, werden die vorbereiteten Streubilder mittels Fouriertransformation in den realen Raum zurückgerechnet. Das Ergebnis ist die CDF (Chord Distribution Function), die Segmentverteilungsfunktion. Diese beschreibt Domänengrößen (die positive Seite der Funktion) und ihre Abstände (die negative Seite) in meridionaler und äquatorialer Richtung. Abbildung 4.12 zeigt den relevanten Ausschnitt der CDF am Anfang der isothermen Kristallisation bei 145 °C. Absichtlich, zur klareren Veranschaulichung, werden positive und



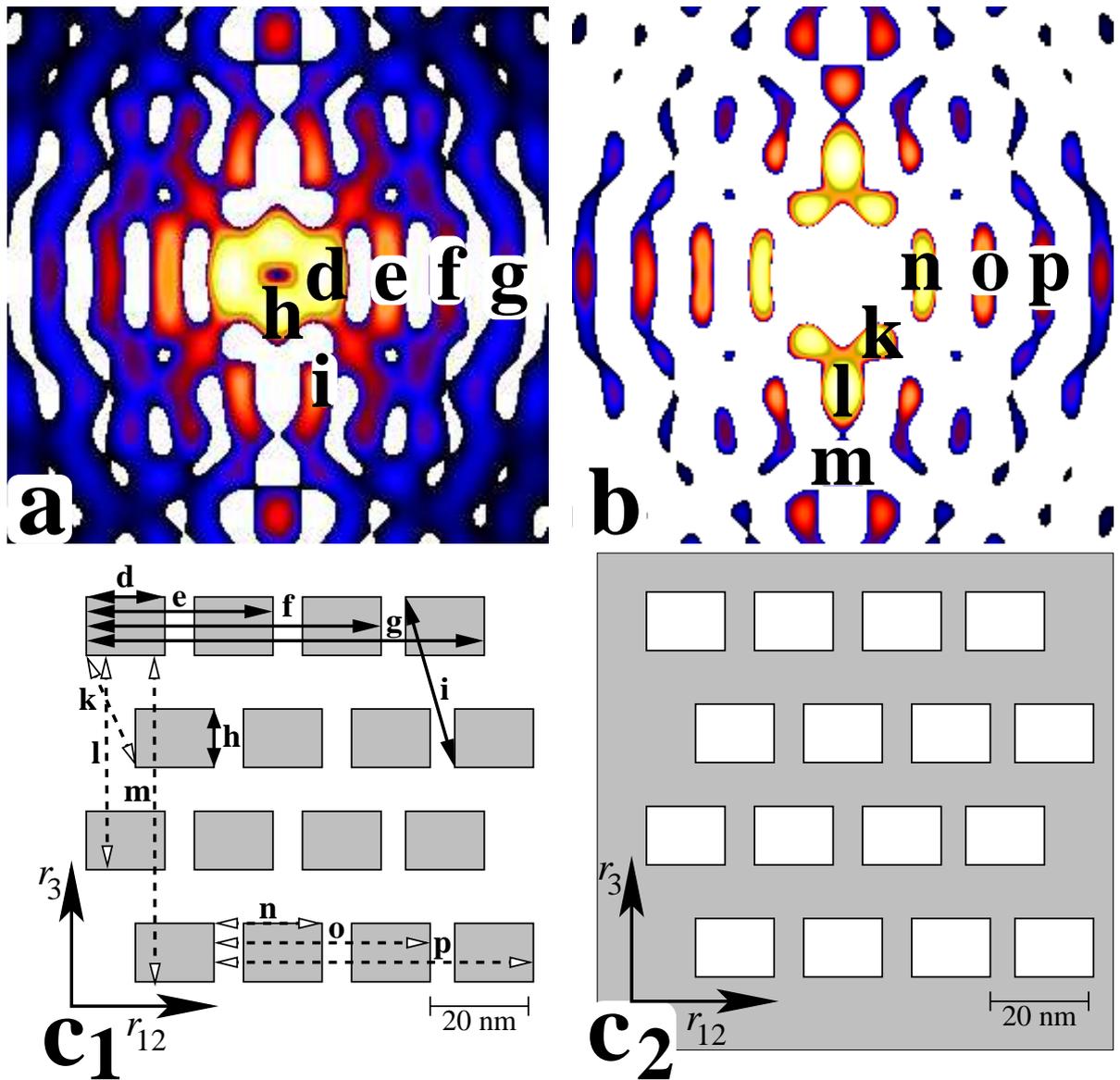
**Abbildung 4.11.** SAXS-Aufnahmen der hartelastischen Polypropylenprobe an der rotierenden Anode. Beide Aufnahmen sind bei Raumtemperatur entstanden

negative Seite getrennt dargestellt. Die CDF ist ganz am Anfang der Kristallisation gewählt, da hier die Blöckchen am deutlichsten sind.

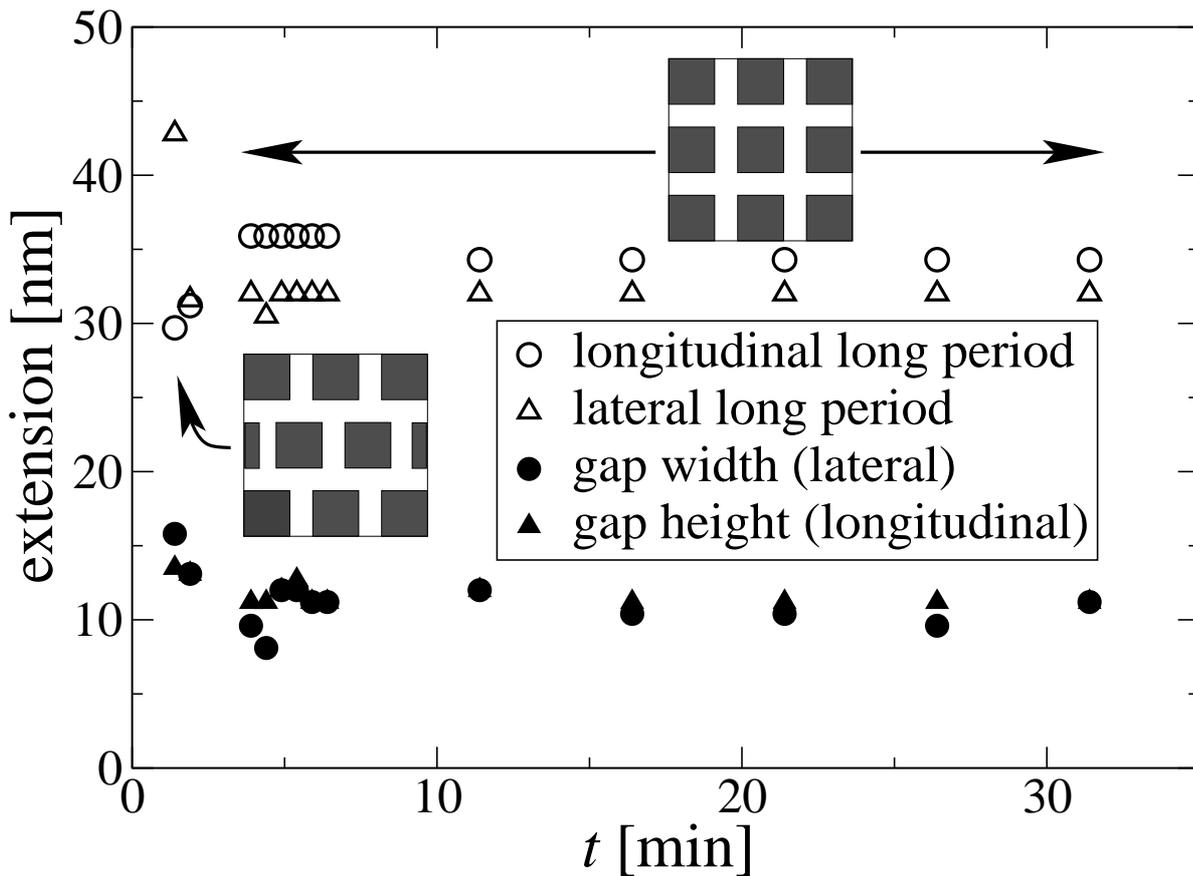
Die beiden Möglichkeiten der Interpretation (**c1** und **c2**) gehören zur Blockstruktur (graue Bereiche wären kristallin und weiße amorph) und zur cross-hatched-Struktur (auch hier ist grau kristallin). Sie sind durch Phaseninversion zueinander reziprok und laut dem Babinetschen Theorem (1837) durch SAXS nicht zu unterscheiden.

Mit der CDF werden also die Werte über die gesamte Kristallisationszeit berechnet.

**Entwicklung der Blöckchen bei 140 °C.** In Abb. 4.13 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst. Große Variationen sind nur in den ersten 3 min der Kristallisation bemerkbar. Diese Zeitspanne beinhaltet 1 min Kühlzeit, von 171 °C kommend. Insgesamt sind die ersten 3 min nicht komplett isotherm, denn es findet eine Temperaturstabilisierung innerhalb der Probe statt. Ab der 3ten Minute sind die Blöcke anders organisiert. Die Reihen,



**Abbildung 4.12.** Aus SAXS-Bild gerechnete CDF am Anfang der isothermen Kristallisation bei 145 °C. (a) repräsentiert die positive Seite (also Domänengrößen), (b) die negative Seite (somit die Langperioden der Domänen). (c1) und (c2) sind zwei mögliche Interpretationen



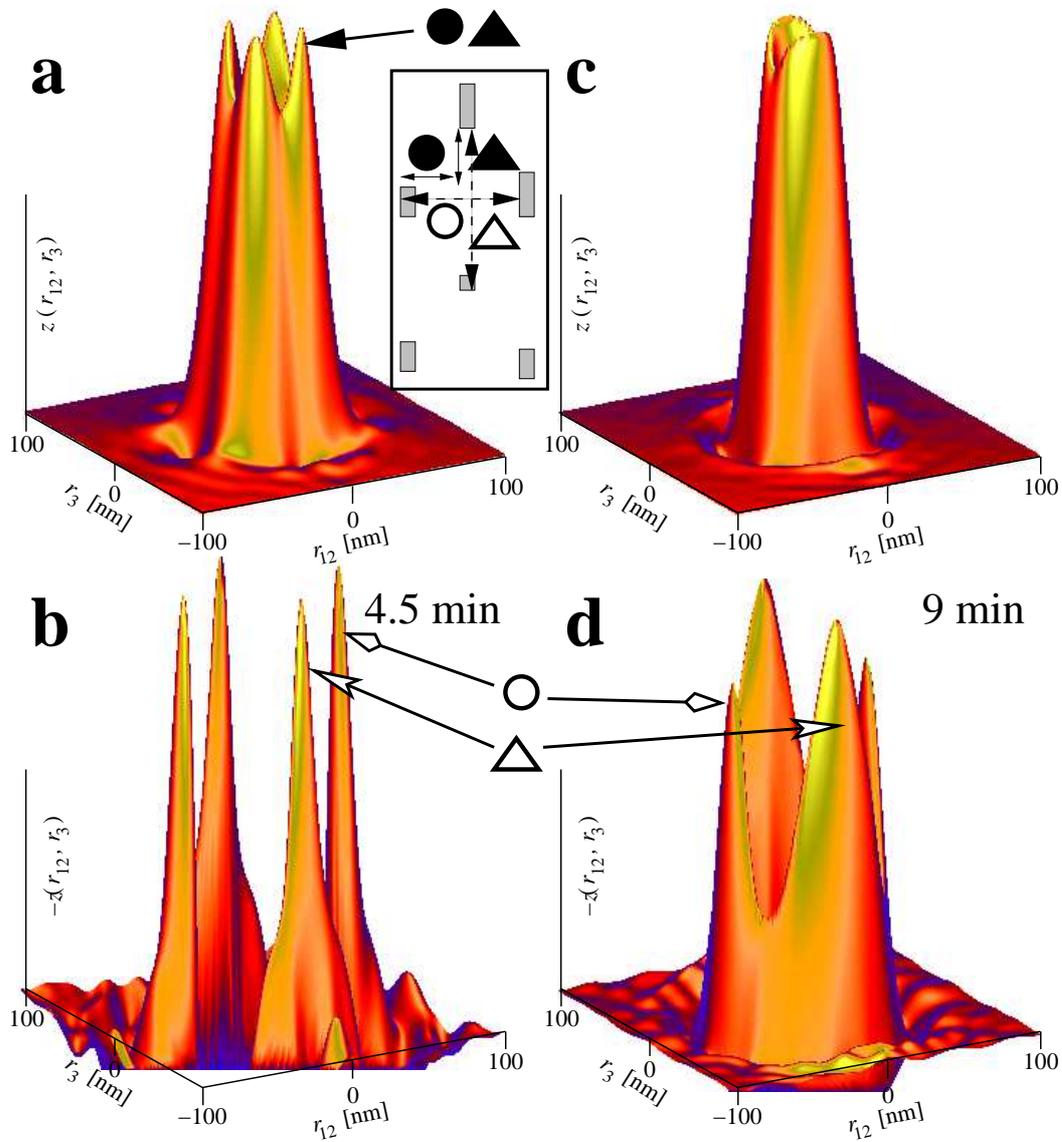
**Abbildung 4.13.** Nanostrukturevolution bei 140 °C

auf denen sie sitzen, sind nicht mehr so stark verschoben. Die Skizzen in Abb. 4.13 sind natürlich stark idealisiert, es handelt sich nicht wirklich um ein Gitter, denn die Blöckchen weisen nur kurzreichende Korrelation auf. Während des Restes der isothermen Phase zeigt sich wieder das Wachstum des meridionalen Strichs (Lamellenwachstum) bei konstantem äquatorialem Strich. Die CDF-Analyse (Abb. 4.13) zeigt gleichbleibende Blockgröße. Beides deutet darauf hin, dass Blöckchen zu Lamellen verschmelzen und sich neue Blöckchen bilden. Es herrscht also ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Blockneubildung und dem Verschmelzen zu Lamellen.

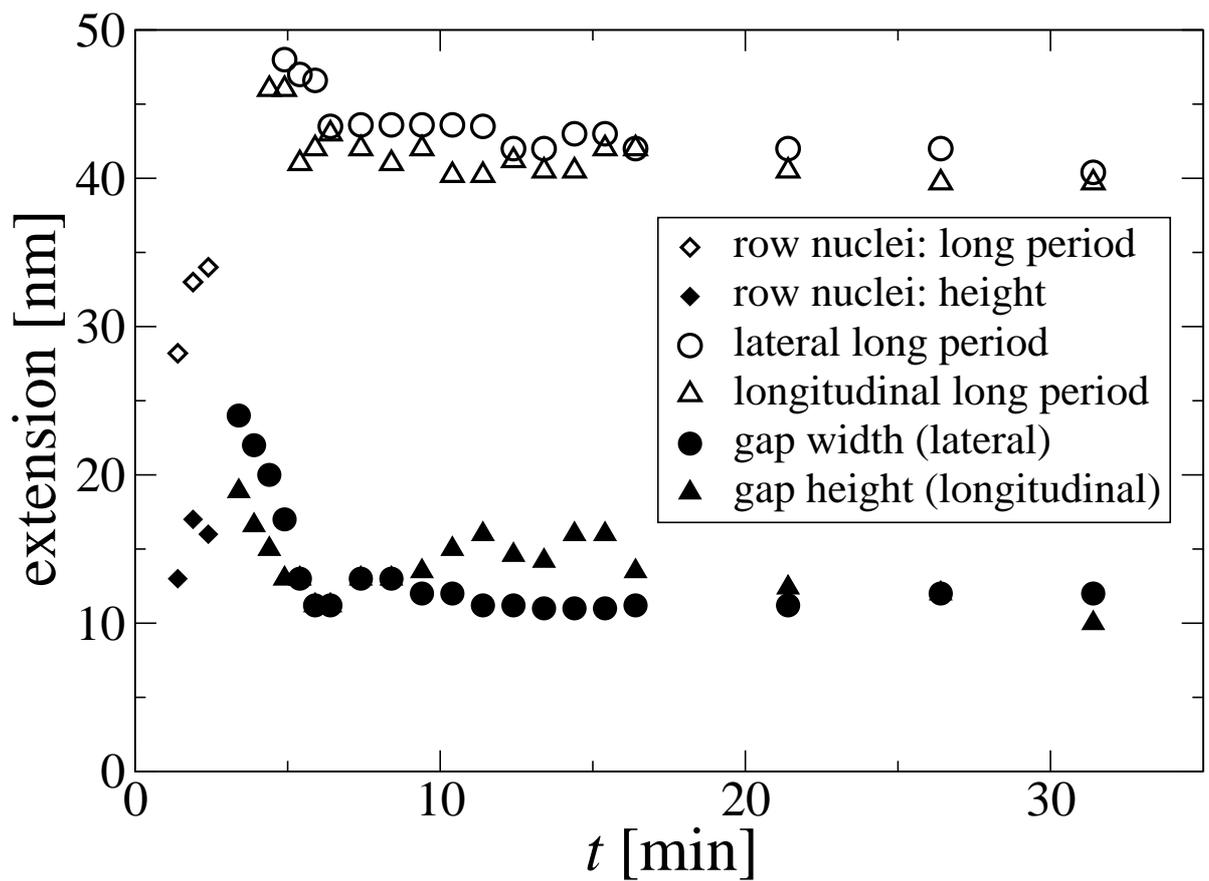
**Entwicklung der Blöckchen bei 145 °C.** Wie in dem vorigen Fall sind die ersten 3 min leicht problematisch und können als noch nicht isotherm eingestuft

werden. Die Domänen, deren Größenwerte wir in dieser Zeit erhalten, scheinen eher eine Art Keime zu sein. Die Größenunterschiede zu den Blöckchen sind sehr groß, dennoch werden sie aufgetragen und als *row-nuclei* bezeichnet. Ähnliche Vorgänger (*row-nuclei*) wurden schon an Polyethylen nachgewiesen [114]. Danach haben die Blöckchen die Vorherrschaft. Abbildung 4.14 veranschaulicht die Aussage der CDF mit 3D-Plots bei 4.5 min und 9 min. Bei 4.5 min ist die Korrelation der Blöckchen kurzreichend, wie die Langperioden (**b**) in beiden Richtungen ( $r_3$  und  $r_{1,2}$ ) zeigen. Die Domänenpeaks (**a**) deuten auch überwiegend auf Blöckchen hin. Bei 9 min ist ein deutlicher Unterschied in den Langperioden (**d**) entstanden. Zwar ist der Wert der longitudinalen Langperiode gleichgeblieben, aber die Verteilung ist deutlich breiter geworden. Die laterale Langperiode nimmt in dieser Zeit ab, ein laterales Wachstum der Blöckchen kann dies erklären. Außerdem sind die Domänenpeaks (**c**) eher dreieckig, deuten somit auf Lamellen hin. Beide Systeme (Blöcke und Lamellen) wären nur noch durch Fits an ein Multikomponentensystem trennbar. Dies ist momentan nur für den 1D-Fall machbar (Fits auf der IDF). Abbildung 4.15 fasst die Auswertung zusammen. Zwischen 10 und 16 min zeigt sich eine Zunahme der amorphen Dicke (*gap height*) in meridionaler Richtung. Bei ungefähr gleichbleibender Langperiode in gleicher Richtung muss danach die mittlere kristalline Schichtdicke der Blöcke abnehmen. Das heißt, dass entweder nur die dicken Blöcke zu Lamellen verschmelzen oder sich die Schichten perfektionieren, also einheitlicher werden, indem dünne Schichten dicker werden.

**Entwicklung der Nanostruktur bei 150 °C und 155 °C.** Bewusst wird hier nicht mehr nur von Blöckchen gesprochen, da, wenn auch vorhanden, die Lamellen das vorherrschende System sind. Wie schon bei der Interpretation der



**Abbildung 4.14.** CDFs der isothermen Kristallisation bei 145 °C. Oben sind positive Seiten aufgetragen (a und c). Unten sind negative Seiten der CDF, also die Langperioden, dargestellt (b und d)

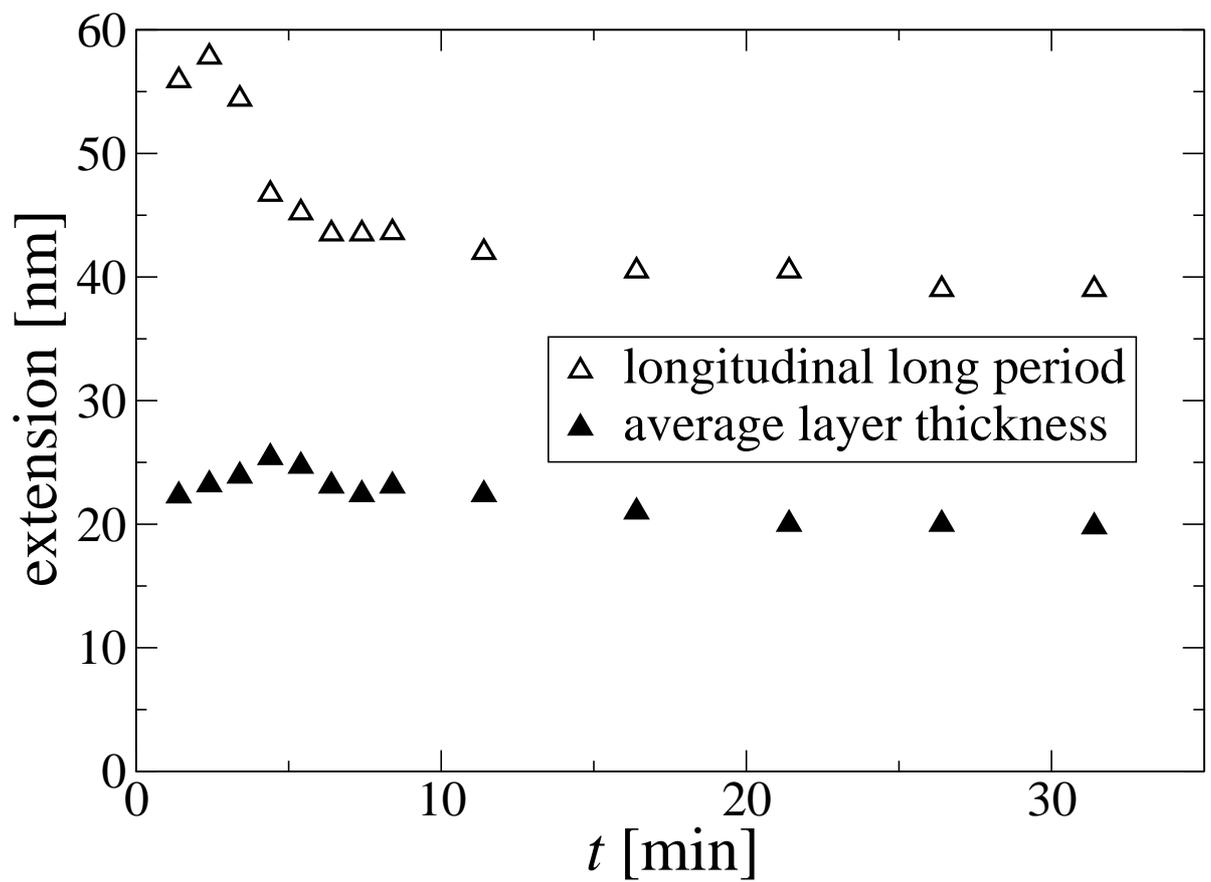


**Abbildung 4.15.** Domänengrößen aus der CDF während der isothermen Kristallisation bei 145 °C. Die ersten 3 min werden aus genannten Gründen als *row-nuclei* interpretiert

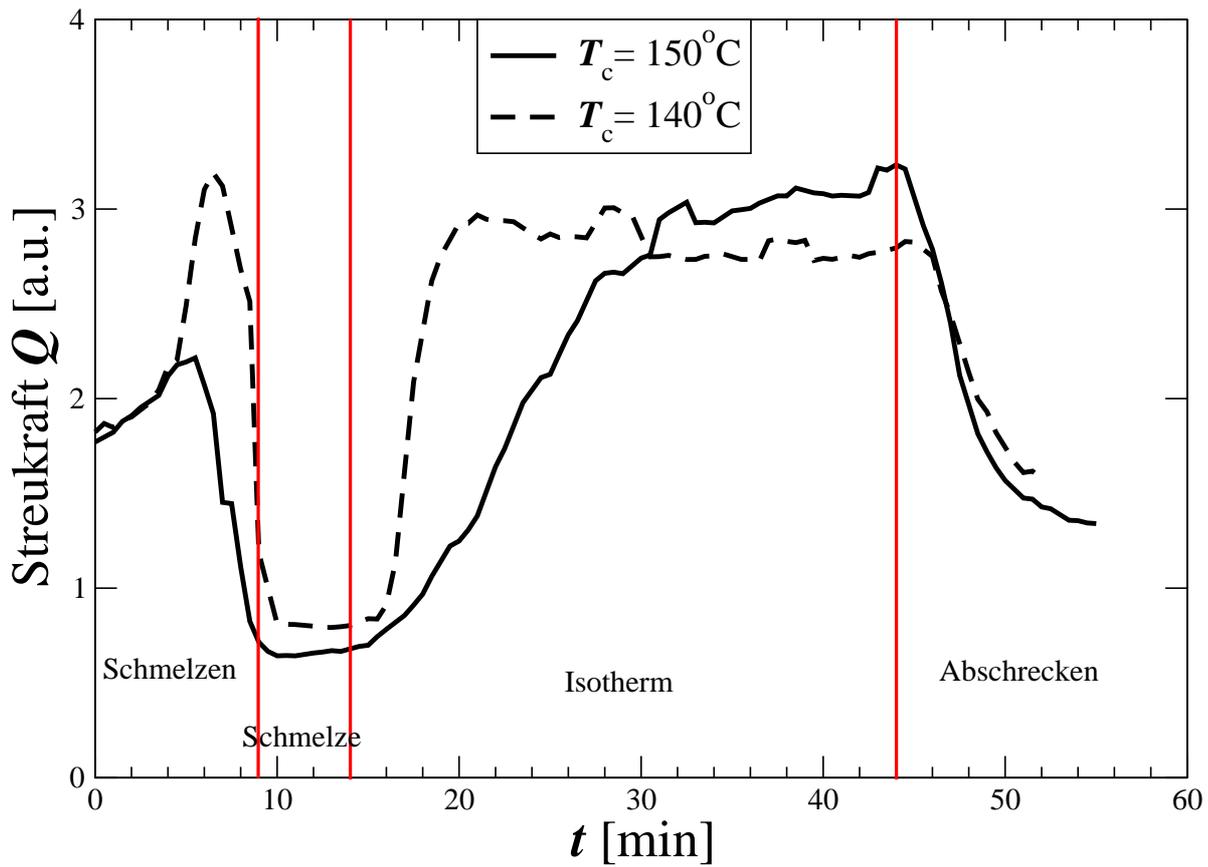
Streubilder erwähnt, bilden sich von Anfang an primäre dicke Lamellen. Das Blockwachstum und die Verschmelzung zu Lamellen beginnen erst später. In der CDF sind diese Werte der Blockgrößen ohne Multisystemfits nicht mehr auswertbar und nur noch in einigen CDFs leicht sichtbar. Aus diesem Grund werden in Abb. 4.16 nur die Schichtdicken (der Lamellen) und ihre Langperioden aufgetragen.

Die Kristallisation bei 155 °C verhält sich ähnlich, ist aber, wie schon zuvor angesprochen, deutlich langsamer. Abbildung 4.16 zeigt wieder zwei Verhaltensweisen. Bis zur dritten Minute, der thermischen Stabilisierungsphase, ist eine hohe Langperiode (rund 58 nm) bei zunehmender Schichtdicke (bis 26 nm) zu beobachten. Ab der dritten Minute nimmt die Langperiode erst stark, dann seichter ab. Die Schichtdicke stabilisiert sich bei ungefähr 20 nm. Dies ist mit zusätzlichem Lamellenwachstum zu erklären. Die sich formenden Lamellen nähren sich aus der amorphen Schicht und die Langperiode nimmt somit ab. Abbildung 4.17 zeigt den Vergleich der aus den harmonisierten Streubildern ermittelte Streukraft für zwei isotherme Kristallisationsexperimente (die kontrastreichsten). Der Verzögerung des Auftretens und Wachstums der Kristallite wird sehr deutlich. Wird bei 140 °C kristallisiert, ist die volle Intensität schnell erreicht (nach 6 min in der isothermen Phase). Bei 150 °C nimmt die Intensität kontinuierlich zu (bis zur 18ten Minute in der isothermen Phase).

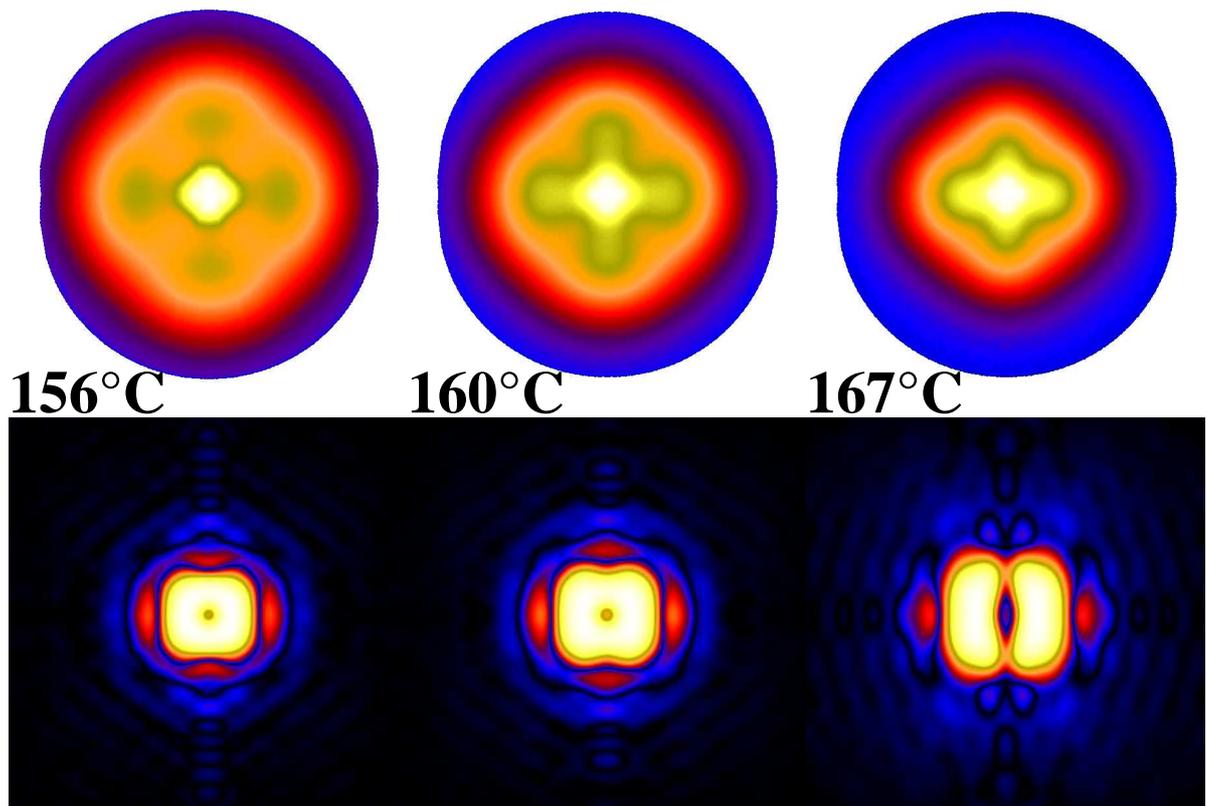
**Zweites Aufschmelzen der kristallisierten Probe** Das Aufschmelzen des Originalmaterials wurde schon behandelt. Gleichmäßige Lamellen schmelzen von den Seiten und nach Größe auf (Abb. 4.2). Dieses Material wurde nicht isotherm unter extremen Temperatur- und Druckgradienten hergestellt [115, 116, 117]. Das Ergebnis der isothermen, unterkühlten und ruhenden Re-



**Abbildung 4.16.** Nanostrukturentwicklung während der isothermen Kristallisation bei 150 °C



**Abbildung 4.17.** Vergleich der Streukraft bei zwei isothermen Experimenten

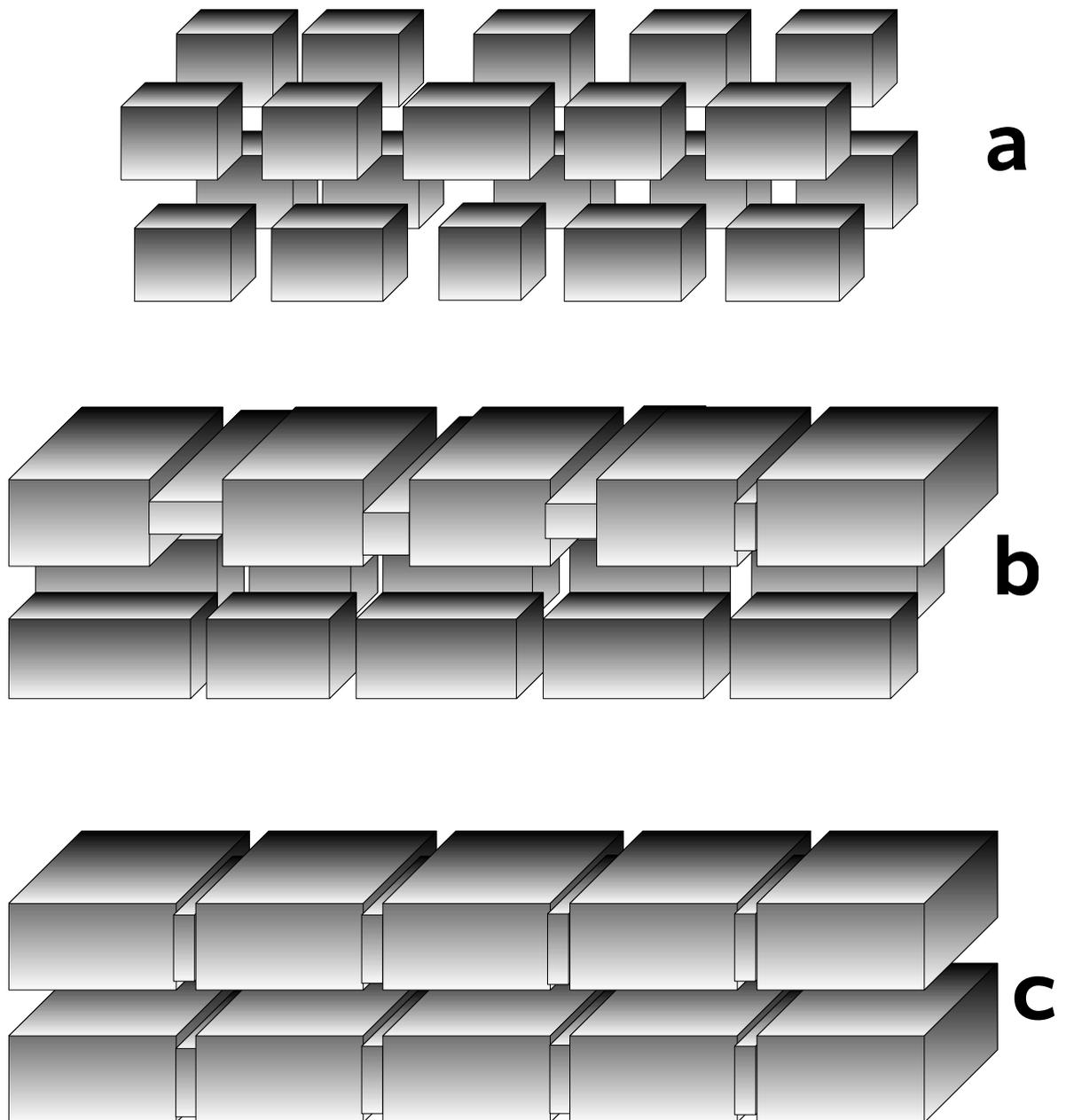


**Abbildung 4.18.** Zweites Aufschmelzen der bei 145 °C kristallisierten Probe. Obere Reihe zeigt die Streubilder, die untere Reihe die dazugehörigen CDFs. Deutlich ist die Dominanz der äquatorialen Komponente, die beim ersten Aufschmelzen nicht zu sehen ist

kristallisation hingegen ergibt kein perfektes Schichtensystem. Genau aus diesem Grund ist ein Aufschmelzen dieses Systems sehr interessant. Die isotherm erzeugten sekundären Lamellen, die aus Blöckchen zusammengewachsen sind, lassen sich als eine Art Schokoladentafel vorstellen. In diesem System gibt es also Schwachstellen, die beim Aufschmelzen zuerst beeinträchtigt sein sollten. Abbildung 4.18 zeigt Streubilder und CDFs bei drei relevanten Temperaturen. Deutlich ist hier die starke äquatoriale Komponente, ganz im Gegensatz zum ersten Aufschmelzen (Abb. 4.2), wo nur der Meridian besetzt war.

Es zerfallen also die Lamellen mit den angesprochenen Schwachstellen in Blöckchen. Diese schmelzen dann auch auf, und zwar nach ihrer Dicke. An-

hand der Streubilder leicht sichtbar, nähren die schwachen Lamellen die Blöckchen, deren Streuintensität zunimmt. Bei 167 °C sind laut CDF fast nur noch Blöcke (die dicksten) und dicke Lamellen (primäre) vorhanden. Wären die Kreuzbilder durch die *cross-hatched*-Struktur hervorgerufen, müsste die äquatoriale Komponente bei steigender Temperatur verschwinden, denn die Tochter-Lamellen sind kleiner und thermisch weniger stabil. Sie würden zuerst schmelzen und ein rein lamellares System hinterlassen. Dieses würde sich in Form des gewohnten Zweipunktdiagramms manifestieren. Auch dies ist ein eindeutiger Beweis für die Lamellenbildung via Blöckchen. Eine graphische Veranschaulichung ist in Abb. 4.19 dargestellt. Während der isothermen Phase verschmilzt ein Großteil der Blöckchen zu Lamellen mit Schwachstellen, die dann beim zweiten Aufschmelzen wieder in Blöckchen zerfallen.



**Abbildung 4.19.** Schematische Darstellung des Verschmelzens von Blöckchen zu 'Schoкотafel'-Lamellen (stark idealisiert). **a** stellt den Anfang der Kristallisation dar (überwiegend Blöckchen). **b** zeigt das laterale Wachsen und Verschmelzen der Blöckchen während der Kristallisation. **c** ist das Resultat bei Raumtemperatur, Lamellen mit Schwachstellen

## 4.2 Streckexperimente an polymeren Werkstoffen

Der Grund des Einsatzes von Kleinwinkelstreuung während des Streckexperimentes liegt in der Tatsache, dass die Änderung der Nanostruktur, die auf makroskopische Belastungen antwortet, *in situ* verfolgt werden kann. Erste Studien von Streckversuchen an Polymeren stammen aus den frühen 60ern [118, 119]. Orientierte Polymere wurden schon damals mit Zug-Dehnungsversuchen von Zhur studiert [120] (Einfluss der Kraft auf die supramolekulare Struktur), später wurden von Pick Studien mit WAXS eingeführt [121]. Polyethylen wurde auch relativ früh mit SAXS von Meinel untersucht [122]. Neuere simultane SAXS/WAXS-Studien stammen von Grubb an LLDPE [123].

Polypropylen-Streckstudien (ohne Streuung) stammen von Shinozaki [124], der Stressrelaxtion untersuchte, und von Read [125], in denen das Altern als Funktion der Spannung untersucht wird. SAXS/WAXS-Studien an Polypropylen während des Streckens sind erst später vorzufinden, z.B. Arbeiten von Li [126] ( $\beta$ -modifiziertes PP konvertiert in  $\alpha$ -PP in der *neck-region*) und Kammer [127] (erfindet zwei Deformationsprozesse: Spheruliten werden zu Fibrillen, danach deformieren sich diese). Unter den Bedingungen, die heutzutage an Synchrotronen vorzufinden sind, können die Materialproben mit viel kürzeren Belichtungszeiten observiert werden als noch vor 5 Jahren. Somit sind neue Experimente möglich, wie z.B. dynamisches Strecken mit *in situ*-Aufnahmen. Aber auch schon durchgeführte Versuche mit höherer Zeitauflösung zu wiederholen kann lohnenswert sein.

### 4.2.1 Stufenweises und kontinuierliches Strecken im Vergleich

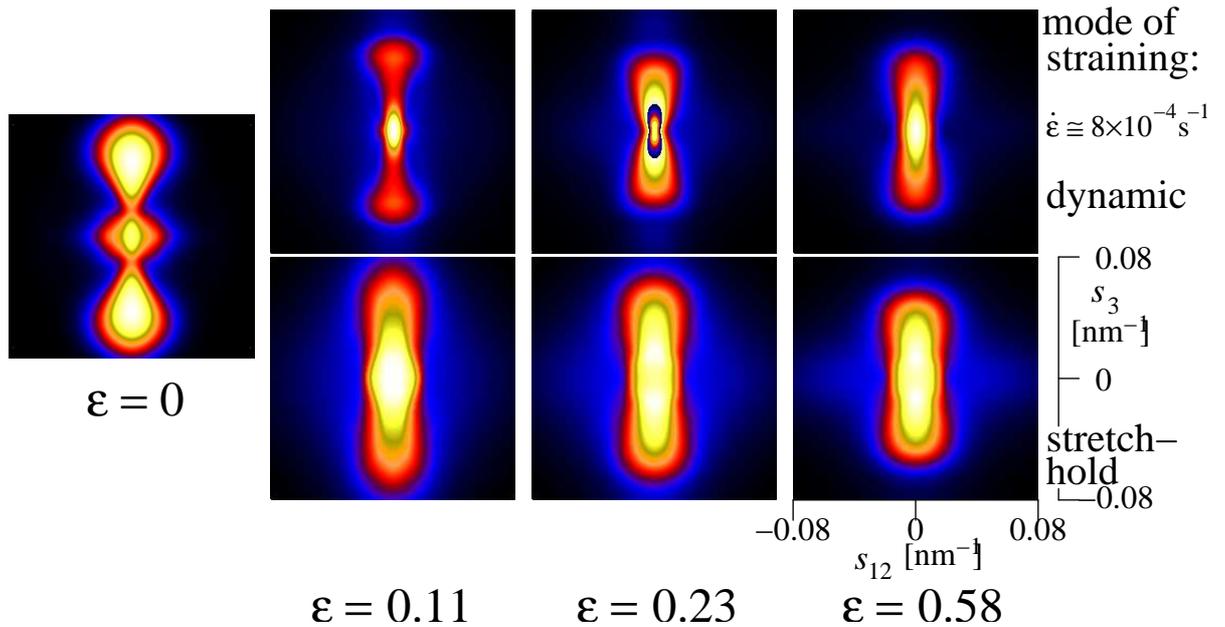
Aufgrund der kurzen Belichtungszeit ergibt sich die Möglichkeit des dynamischen Experimentes, im Gegensatz zu dem statischen. Das heißt, die Probe wird kontinuierlich gezogen während Streubilder aufgenommen werden (natürlich mittelt man die Struktur somit über einen gewissen Bereich, dazu später mehr). Bei statischen Messungen hingegen wird die Probe gestreckt, auf der gewünschten Position gehalten und gemessen. Dann wird weiter gestreckt, gehalten und gemessen usw. Deswegen wird sie auch als *stretch–hold–technique* [128] bezeichnet. Dies war notwendig aufgrund der langen Belichtungszeiten (mehrere Minuten pro Streubild). Lösungen sind langsames Ziehen mit der Folge, dass die Struktur über einen sehr großen Bereich gemittelt wird (die Information an Wert verliert) oder die Belichtungszeit so zu verkürzen, dass die Streubilder nicht mehr quantitativ auswertbar sind. Wie schon in dem Kristallisationsteil erwähnt, liegt der Fokus auch hier auf einem hohen Signal/Rauschen–Verhältnis (*engl.: signal to noise*, S/N) der Streubilder, die der Ausgangspunkt für die Weiterverarbeitung zur CDF sind. Daher erschien es notwendig die dynamischen Messungen mit kurzer Zykluszeit **und** guten Streubildern durchzuführen.

Erste Studien im dynamischen Modus wurden in den Neunzigern am SRS, Daresbury (England), durchgeführt [129]. Hierbei entstanden Streubilder, die einer qualitativen Analyse genügen [130], mit einer Streckrate von  $\dot{\epsilon} = 10^{-1}\text{s}^{-1}$ , die durchaus industriellen Herstellungsprozessen entspricht. Erste veröffentlichte Studien mit hohem S/N-Verhältnis [131] beschreiben eine Zykluszeit von 30 s (bei 15 s Belichtungszeit). Zwecks Aufspürung der Unterschiede zwischen der dynamischen und der statischen Version werden einfache Streck–Dehnexperimente

unter beiden Bedingungen durchgeführt. Das Dual-Experiment wird an zwei Materialien ausgeführt, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

**Isotaktisches Polypropylen** Bei teilkristallinen Werkstoffen ist das Verhalten beider Phasen (der amorphen und der kristallinen) auf die Spannung der Zug-Dehnungsversuche unterschiedlich. Die kristalline Phase gilt als perfekt elastisch, ihr Anteil verstärkt das E-Modul. Die amorphe Phase gilt als heterogenes viskoelastisches Netzwerk. Arbeiten über mechanische Eigenschaften von hartelastischen Materialien stammen von Noether [132] (1975). Boger [133] führte Untersuchungen an Metallozen-katalysiertem PP mit niedriger Kristallinität ( $x_c < 0.6$ ) durch, also elastisches Material, im dynamischen Modus mit SAXS/WAXS. Dabei fokussierte er sich auf die Eigenschaften der amorphen Phase unter Last und fand, dass diese sich mikrostrukturiert. Die amorphe Phase wurde von Lai modelliert [134] und als nicht linear viskoelastisch befunden. In den hier vorliegenden Studien wird auf die Veränderung der Anordnung der kristallinen Phase eingegangen.

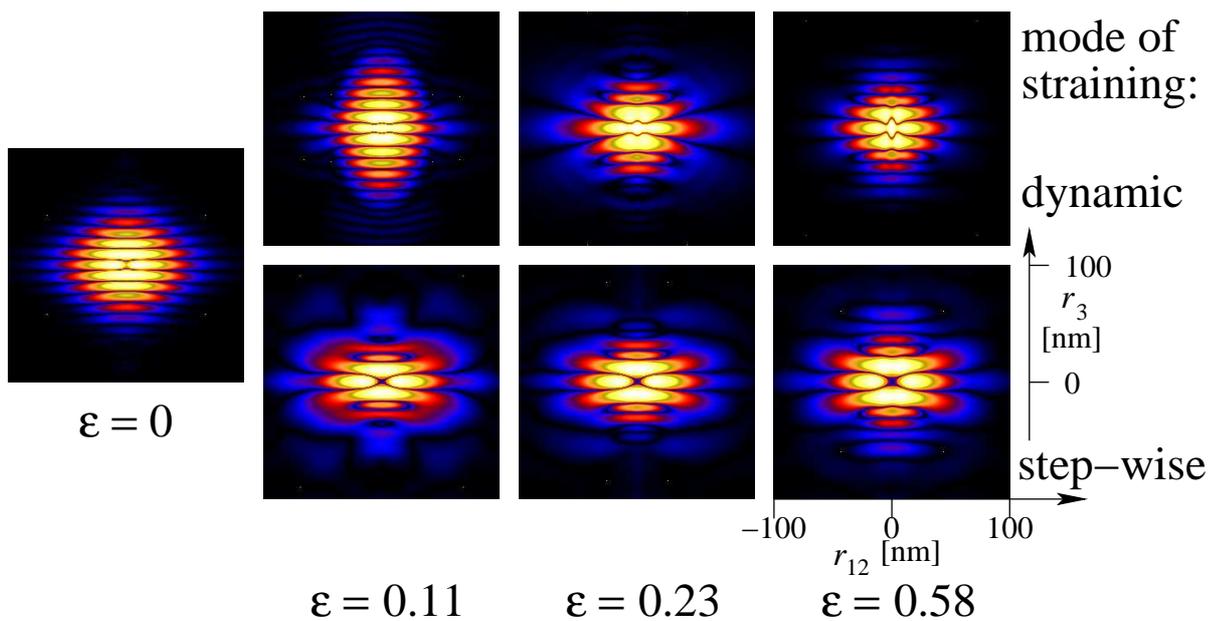
Das untersuchte Polypropylen ist in Abschnitt 3.1.1 beschrieben und als Standard-Prüfkörper gestanzt. Die Unterschiede der Strukturen, die mit der dynamischen und der *stretch-hold*-Version entstehen, sind deutlich in Abb. 4.20 sichtbar. Das linke Einzelbild zeigt das Originalmaterial ( $\varepsilon = 0$ ). Die obere Reihe zeigt drei ausgewählte Streubilder der dynamischen Messung. Mittelwerte der Elongation  $\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2$  sind unten angegeben. Die zu diesen Positionen passenden Streubilder der *stretch-hold*-Messung (untere Reihe) zeigen viel breitere Reflexe als die der dynamischen Serie, obwohl hier über einen gewissen Bereich (ca. 5%) die Struktur gemittelt wird (gezogen wird mit einer Streckrate von  $\dot{\varepsilon} \cong 8 * 10^{-4} s^{-1}$ ).



**Abbildung 4.20.** Streubilder der dynamischen (oben) und statischen (unten) Messungen an isotaktischem Polypropylen. Darstellung ist in logarithmischer Skala. Streckrichtung ist  $r_3$

Die Verbreiterung der Reflexe deutet auf einen Relaxationseffekt der Nanostruktur durch Anhalten des Streckvorgangs hin.

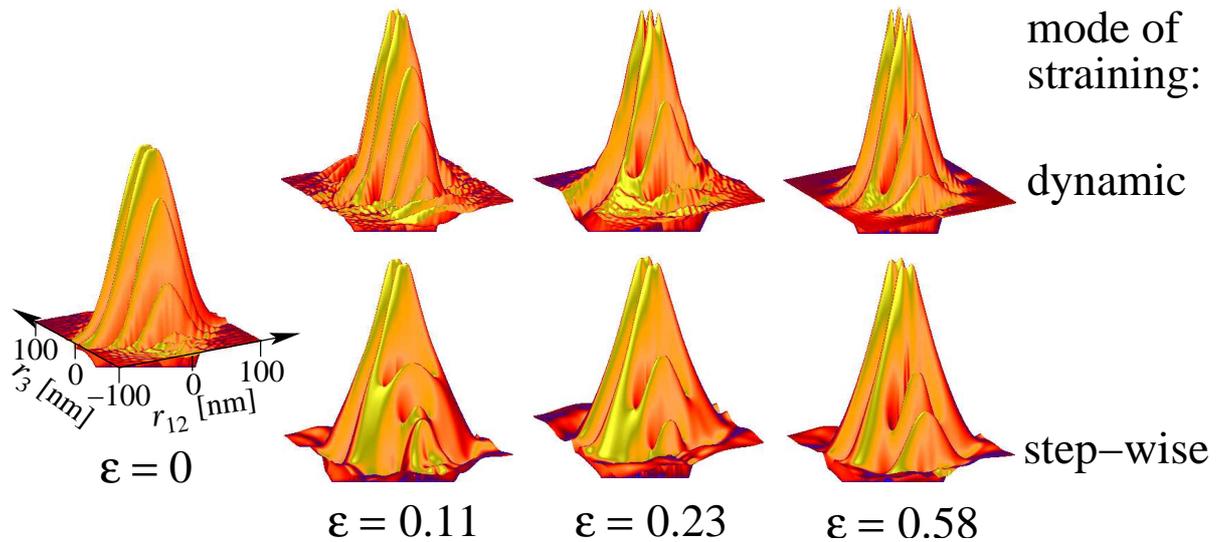
Die dazugehörigen CDFs sind in Abb. 4.21 zu betrachten. Es werden absolute Werte dargestellt und somit die Domänengrößen und dazugehörige Langperioden angezeigt. Das linke Bild repräsentiert die Nanostruktur des nicht gestreckten Originalmaterials ( $\varepsilon = 0$ ). Es zeigt mehrere parallele dreieckförmige Peaks, die auf einen Lamellenstapel hindeuten. Die dynamische Messung (obere Reihe in Abb. 4.21) zeigt schon bei einer Elongation von  $\varepsilon = 0.11$ , dass die Peaks viel schmaler geworden sind. Das heißt, dass die mittleren lateralen Ausdehnungen der Lamellen kleiner sind, hervorgerufen entweder durch Zerbrechen von Lamellen oder zusätzliches Wachstum von schmalen Lamellen. Ein Blick auf die Entwicklung der Kristallinität hilft weiter (Zunahme = Wachstum, Abnahme = Zerstörung). Da keine WAXS-Messungen vorliegen, aus denen man den Kristal-



**Abbildung 4.21.** CDFs der dynamischen (oben) und statischen (unten) Messungen. Dargestellt sind absolute Werte in logarithmischer Skala. Streckrichtung ist  $r_3$

linitätsindex  $x_c$  berechnen kann, bleibt nur die Beobachtung der Streukraft  $Q$  oder des Integrals der CDF ( $S/V$ ), meistens ist ihr Verhalten mit dem von  $x_c$  parallel [50]. Eine genaue Beschreibung findet sich in Abschnitt 4.2.2.

Die Korrelation in Streckrichtung ist dennoch stark geblieben, denn die Anzahl der Peaks in Streckrichtung ist unverändert geblieben und reicht bestimmt bis zum dritten Nachbarn. Bei zunehmenden Elongationen, also bei den Positionen  $\varepsilon = 0.23$  und  $0.58$ , nimmt diese Korrelation ab. Auch die Lamellendickenverteilung wird breiter und somit uneinheitlicher. Die statische Messung (untere Reihe in Abb. 4.21) zeigt deutliche Dickenverbreiterung schon bei  $\varepsilon = 0.11$  und kaum noch Korrelation der Domänen in Streckrichtung (nur bis zum nächsten Nachbarn). Die Breitenverteilung zeigt sich in dem statischen Versuch deutlich größer als bei der dynamischen Methode (relaxationsinduzierte Kristallisation könnte diese erklären). Eine dreidimensionale Darstellung der Domänengrößenverteilungen (positive Seite der CDF) verdeutlicht diese Beobachtungen



**Abbildung 4.22.** Dreidimensionale Darstellung der positiven Seite der CDFs für den dynamischen (oben) und statischen (unten) Versuch in logarithmischer Skala. Streckrichtung ist  $r_3$

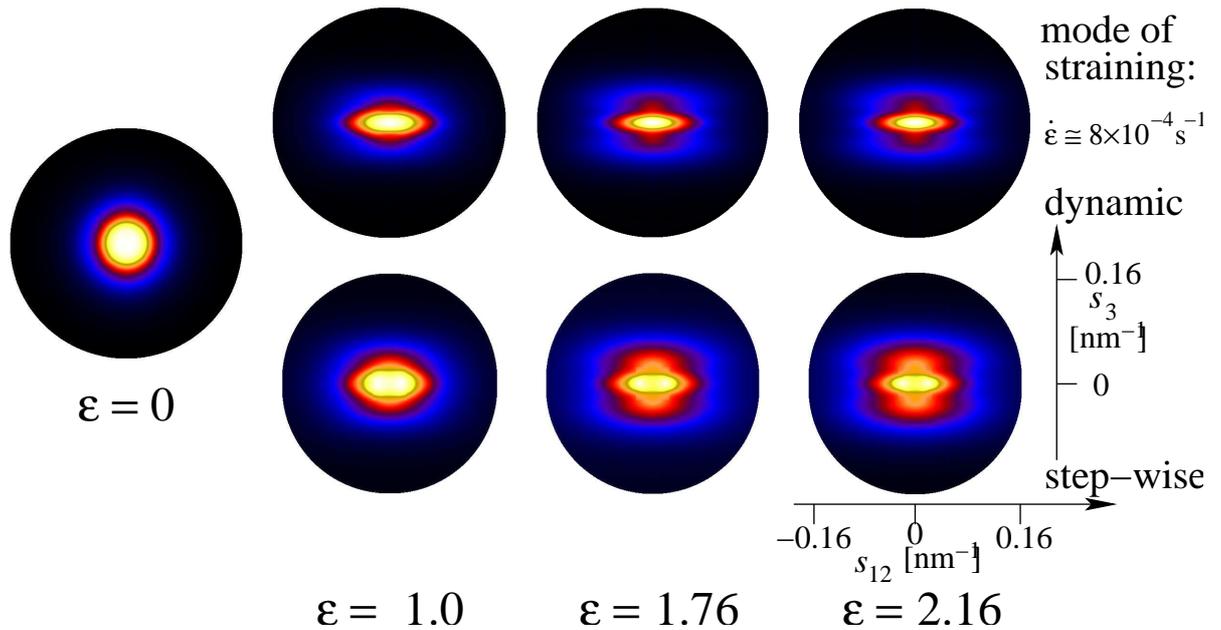
(Abb. 4.22). Hieraus kann man schließen, dass der geminderte Wert der Breitenverteilung (dynamisch) durch das Stoppen des Streckvorgangs (statisch) schnell durch relaxationsinduzierte Kristallisation kompensiert wird. Durch das Parallelegen der Ketten während des Streckens können bei der Relaxation vorhandene Lamellen (in Dicke und Breite) weiterwachsen. Zusätzlich können sich auch neue Lamellen bilden, diese dann mit unterschiedlicher Stärke und Ausdehnung. Durch diese Relaxationskristallisation werden die Verteilungswerte verbreitert. Aufgrund der zusätzlichen Lamellen (verschiedene Dicken) nimmt die Korrelation in Streckrichtung ab, sie begrenzt sich fast nur auf den nächsten Nachbarn.

Die äquatoriale Komponente der Streubilder (Richtung  $s_{12}$ ) in Abb. 4.20 weist ebenfalls Unterschiede auf. Sie ist da stärker, wo sich in der CDF (gut zu sehen in Abb. 4.22) Brücken zwischen Domänen bilden (Richtung  $r_3$ ). Äquatorialer Strich und Brücken sind in den dynamischen Versuchen schwächer bzw. gar nicht sichtbar. Diese Brücken können durch sog. *cross-hatched*-Lamellen verur-

sacht werden, sie sind ein sekundärer Kristalltyp und in isotaktischem Polypropylen durchaus vertreten [135]. Eine ausführliche Auswertung des dynamischen Zugversuchs ist in Abschnitt 4.2.2.2 zu finden.

**Ultrahochmolekulares Polyethylen** Polypropylen ist nicht das einzige Material, an dem diese Unterschiede zwischen statischen und dynamischen Messungen festgestellt werden. Auch an ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) ist diese Vergleichsstudie durchgeführt worden. Streckstudien mit SAXS/WAXS an orientiertem UHMWPE wurden schon von Boontongkong [136] durchgeführt, in diesem Fall als Vergleichsstudie zu HDPE, es zeigte höheren E-Modul und stärkere Wiederherstellung der Spannung als das HDPE, was dem komplexeren Schlaufennetzwerk der amorphen Phase attribuiert wurde. Shcherbina et al. [137] finden in einer Streckstudie an UHMWPE, dass sich langkettige Fibrillen bilden, an denen epitaktisch Kristalle wachsen, die von dem Schlaufennetzwerk (amorph) umgeben sind. Hier wurde allerdings im statischen Modus gemessen.

Die Antwort des hier untersuchten UHMWPEs (Materialbeschreibung in Abschnitt 3.1.2) auf dynamisches oder statisches Strecken ähnelt der des Polypropylens. Die Reflexe auf den Streubildern der statischen Messung (Abb. 4.23 unten) erscheinen deutlich verbreitert. Das Ausgangsmaterial scheint in diesem Fall isotrop (Abb. 4.23, bei  $\varepsilon = 0$ ). Dies liegt daran, dass in dem Originalmaterial die Orientierung nur unter USAXS sichtbar ist (wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert), denn die Domänen sind zu groß. Erst durch den Streckvorgang wird Orientierung sichtbar, und zwar legen sich die Lamellen in die Streckrichtung (im Originalmaterial waren sie noch quer dazu). Dies wird in Abb. 4.25 mittels eines 3D-Plots

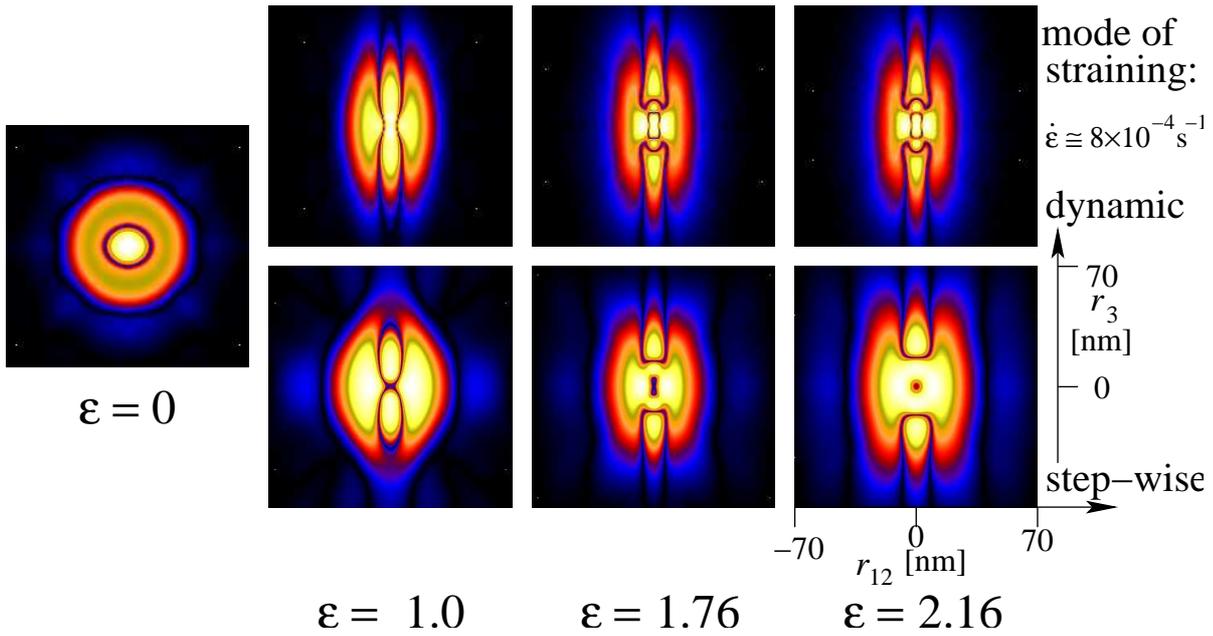


**Abbildung 4.23.** Streubilder der dynamischen (oben) und statischen (unten) Messungen an UHMWPE. Darstellung ist in logarithmischer Skala. Streckrichtung ist  $r_3$

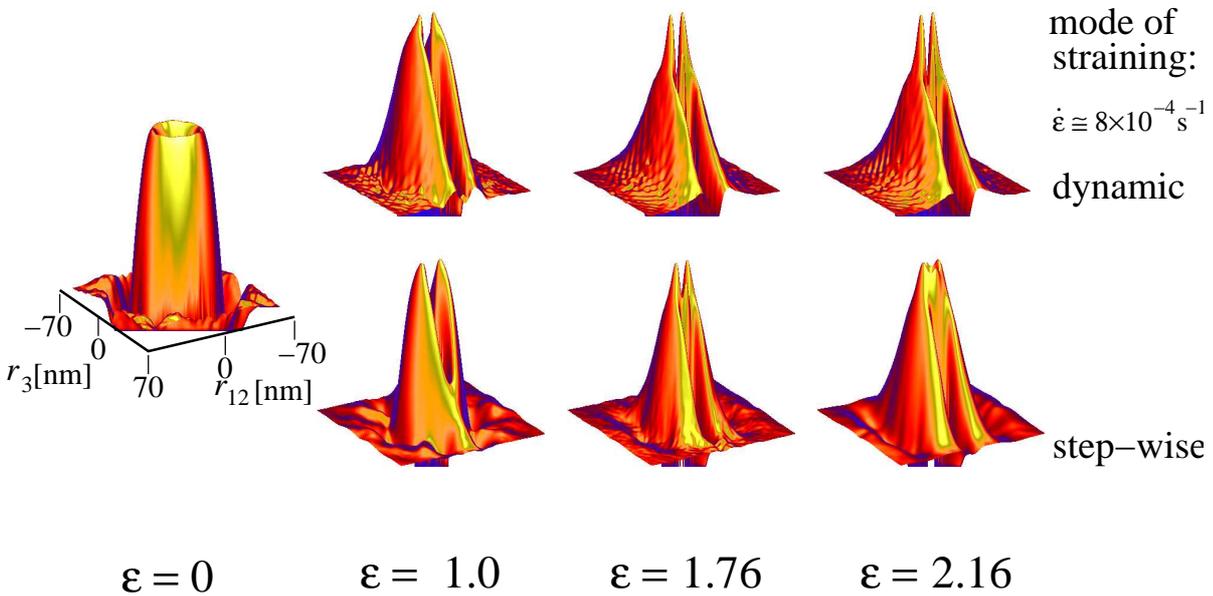
der CDF visualisiert. Hier sind starke Unterschiede zwischen beiden Streckmodalitäten sichtbar.

An der dynamischen Serie scheint sich eine Art Zweikomponenten-Peak zu bilden, der eine breitere dreieckige Komponente hat (repräsentativ für Lamellen) und eine sehr schmale Komponente, die zentral auf dem Lamellenpeak sitzt. Diese Komponente könnte durch epitaktisch auf die senkrecht stehenden Lamellen seitlich aufgewachsene Domänen hervorgerufen sein. Sie scheinen sich erst durch das Strecken bilden zu können, also ein Fall von dehnungsinduzierter Kristallisation zu sein.

Bei der statischen Serie ist dieses Verhalten nicht bemerkbar (bzw. weniger stark ausgeprägt bei  $\varepsilon = 1.76$ ). Das heißt, dass durch die Relaxation die kristallisierten Domänen entweder wieder schmelzen oder wie von Shcherebina gefunden epitaktisch auf die vorhandenen Domänen neue Lamellen (in Streckrichtung) aufwachsen und die Domänen unsichtbar machen (sie in Streuung übertönen). Die



**Abbildung 4.24.** CDFs der dynamischen (oben) und statischen (unten) Messungen. Dargestellt sind absolute Werte in logarithmischer Skala. Streckrichtung ist  $r_3$



**Abbildung 4.25.** Dreidimensionale Darstellung der positiven Seite der CDFs für den dynamischen (oben) und statischen (unten) Versuch in logarithmischer Skala. Streckrichtung ist  $r_3$

Auswertung des dynamischen Zugversuchs und eine Beschreibung des Verhaltens der Mikrofibrillen und des Lamellensystems siehe Abschnitt 4.2.2.1.

Wie also in beiden vorigen Studien zu sehen war, ist es wichtig zu unterscheiden, welche Strukturen man untersucht. Wenn ein Prozess studiert werden soll, der dynamisch stattfindet (z.B. Verstrecken von Fasern oder Materialermüdung bei kontinuierlichem Lastwechsel) sollte auch das Experiment unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, da sonst falsche Schlussfolgerungen gezogen werden können. Ist der zu untersuchende Vorgang hingegen statischer Natur, sollte man die *stretch-hold-technique* verwenden.

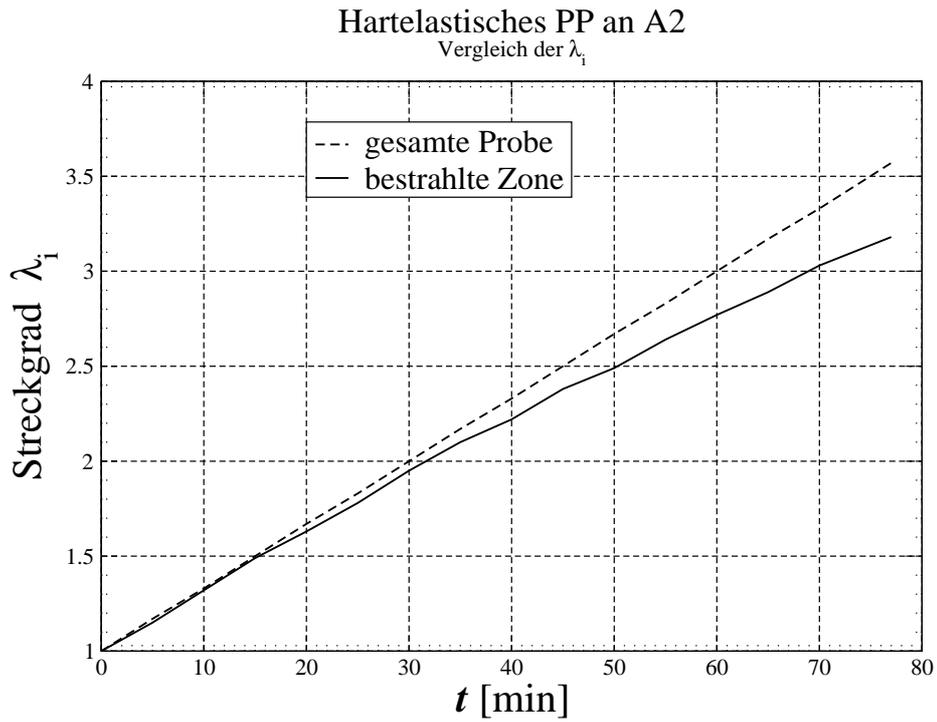
### 4.2.2 Dynamische Zug-Dehnungsversuche

Die meisten Zug-Dehnungsprozesse, denen ein Werkstoff unterzogen wird, finden unter dynamischen Bedingungen statt. Daher erschien es wichtig, Polymere mit dieser Technik zu untersuchen, die unter hoher Geschwindigkeit mit kurzen Belichtungszeiten und gutem S/N-Verhältnis noch in den Kinderschuhen steckt<sup>3</sup>. Zu diesem Zweck wurde die HASYLAB-eigene Streckmaschine verwendet und mit einer Zuggeschwindigkeit von 2 mm/min betrieben. Die Zykluszeit beträgt 60 s. Für die Bestimmung des wahren Streckgrades an dem Teil der Probe, der auch ausgeleuchtet (bestrahlt) wird, dient ein Tintenstempel. Der Stempel hat ein genaues 1-mm-Raster, das auf jede beliebige Polymerprobe aufgetragen werden kann (selbst auf PVDF!).

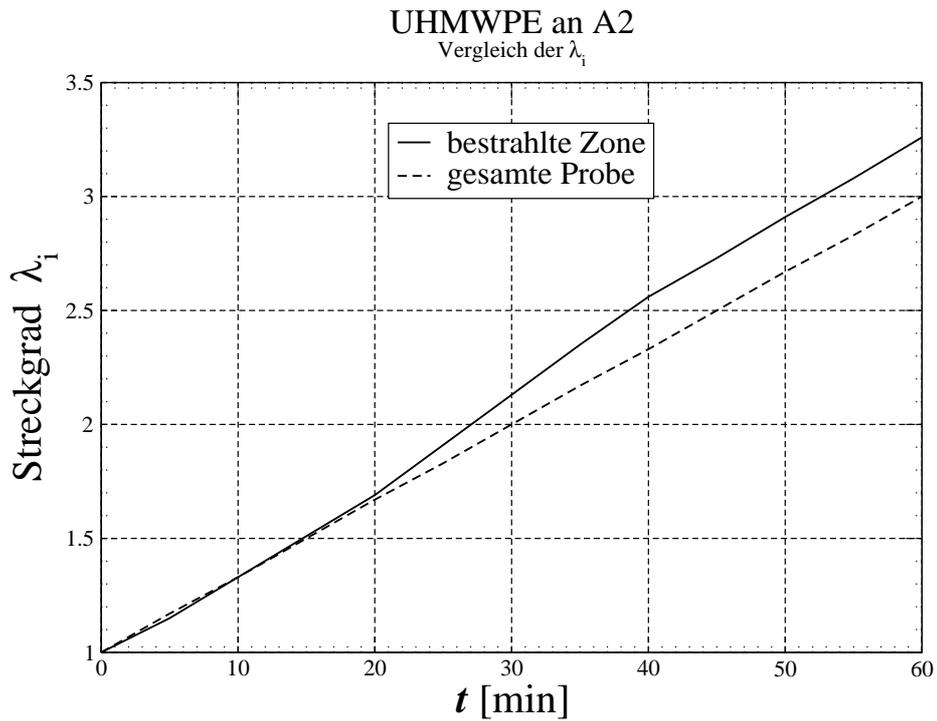
Durch die erwähnte Monitorisierung mittels Videokamera wird während des Versuchs zu jedem Zeitpunkt der Streckgrad an der Strahlposition berechenbar. Um

---

<sup>3</sup>Dies beruht auf den noch relativ großen Zykluszeiten der Röntgenmessung. Zug-Dehnungsversuche allein sind immer mit beliebigen Geschwindigkeiten durchführbar.



**Abbildung 4.26.** Dynamischer Zugversuch an Polypropylen. Echter Streckgrad an der Strahlposition und Messung der gesamten Probe



**Abbildung 4.27.** Dynamischer Zugversuch an Polyethylen. Echter Streckgrad an der Strahlposition und Messung der gesamten Probe

**Tabelle 4.1.** Polynom dritten Grades aus Fit des wahren Streckgrades ( $\lambda$ ) gegen Zeit ( $t$ ) für UHMWPE

$\lambda =$	$a_0 + a_1 * t + a_2 * t^2 + a_3 * t^3$
$a_0$	$9,988 \times 10^{-1}$
$a_1$	$2,829 \times 10^{-2}$
$a_2$	$4,644 \times 10^{-4}$
$a_3$	$-5,198 \times 10^{-6}$
$r^2$	0,99974

**Tabelle 4.2.** Polynom dritten Grades aus Fit des wahren Streckgrades ( $\lambda$ ) gegen Zeit ( $t$ ) für PP

$\lambda =$	$a_0 + a_1 \times t + a_2 \times t^2 + a_3 \times t^3$
$a_0$	$9,938 \times 10^{-1}$
$a_1$	$3,338 \times 10^{-2}$
$a_2$	$-6,006 \times 10^{-5}$
$a_3$	$-5,249 \times 10^{-8}$
$r^2$	0,99982

Wertzuweisungen zu vereinfachen, wird der wahre Streckgrad gegen die Zeit mit einem Polynom dritten Grades gefittet. Die Resultate für ultrahochmolekulares Polyethylen und isotaktisches Polypropylen sind in Tab. 4.1 und 4.2 aufgelistet. Jetzt muss nur noch eine zusätzliche Zeile Quellcode in jedes beliebige Auswertprogramm eingefügt werden und man erhält Domänengrößen- und Langperiodenverteilungen als Funktion des wahren Streckgrades. Eine eingespannte Probe mit diesen Markierungen ist in Abb. 4.28 zu sehen. Deutlich sind auch, zwecks Vereinfachung des Ablesens, kleinere Marken alle 5 Positionen (im nicht gestreckten Zustand alle 10 mm). Die Messung der Elongation wird am Bildschirm durchgeführt. Daher existiert ein Vergrößerungsfaktor und der Fehler der Bestimmung kann auf 0.5% geschätzt werden. Das Ergebnis sind teilweise sehr unterschiedliche Werte für lokale und globale Streckgrade. Dies ist in Abb. 4.26 und 4.27 verdeutlicht. Höhere Abweichungen sind bei höheren Streckgraden zu beobachten.



**Abbildung 4.28.** Stempelmarkierungen an eingespannter PP-Probe. Die Position des Synchrotronstrahls ist angedeutet

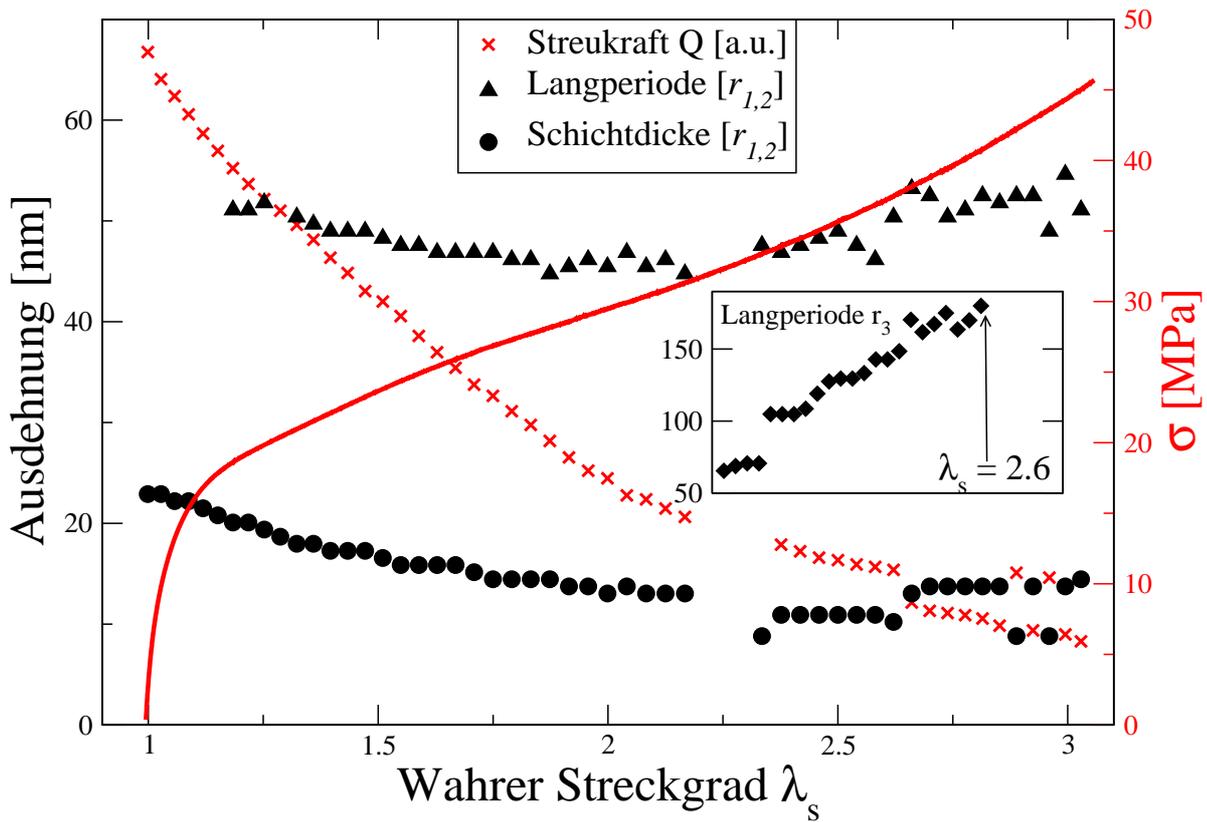
#### 4.2.2.1 UHMWPE – Dynamisch

Ultrahochmolekulares Polyethylen wird im dynamischen Modus bis zum Riss gezogen und es werden *in situ* Streubilder aufgenommen. Das Experiment wird an der Messstrecke A2 mit einem Probe–Detektorabstand von 3045 mm durchgeführt. Die Streckgeschwindigkeit beträgt 1 mm/min ( $\dot{\epsilon} = 5.56 \times 10^{-4}$ ) und die Zykluszeit der Aufnahmen 70 s. Es muss vorweg gesagt werden, dass nicht alle Domänengrößen aufgelöst werden. Dies liegt daran, dass der Primärstrahlfänger die Information verdeckt. Genau wie die untere Auflösungsgrenze aus  $1/s_{max}$  errechnet werden kann, erhält man eine obere Grenze aus  $1/s_{min}$ . Der Radius (im realen Raum) wird aus der Maske, die für die Datenauswertung benutzt wird, gewonnen. Dieser Radius ist geringfügig größer als der Primärstrahlfänger. Es ergibt sich:

$$s_{min} = \frac{r_{mask}}{R \times \lambda} = \frac{8.065 \times 10^6}{3.045 \times 10^9 \times 0.15} = 0.0177 \text{ nm}^{-1}$$

Somit kann man Strukturen in Größenordnungen über  $1/s_{min} = 56.6 \text{ nm}$  nicht sehen. Einige Strukturen des UHMWPE liegen über diesem Grenzwert und sind erst unter USAXS–Bedingungen sichtbar. Die untere Grenze beträgt  $1/s_{max} \simeq 6.5 \text{ nm}$ .

Einige Streubilder und die dazugehörigen CDFs sind in Abschnitt 4.2.1 präsentiert worden. Die Auswertung der CDFs findet sich in Abb. 4.29 dargestellt. Der kleine Graph zeigt eine Langperiode (in Richtung  $r_3$ ), die unter SAXS nicht sichtbar ist (Werte von 65 bis 180 nm). Die Werte sind aus dem Anfang des zyklischen Versuchs unter USAXS–Bedingungen entnommen und reichen daher nicht bis zum Versagen des Materials.

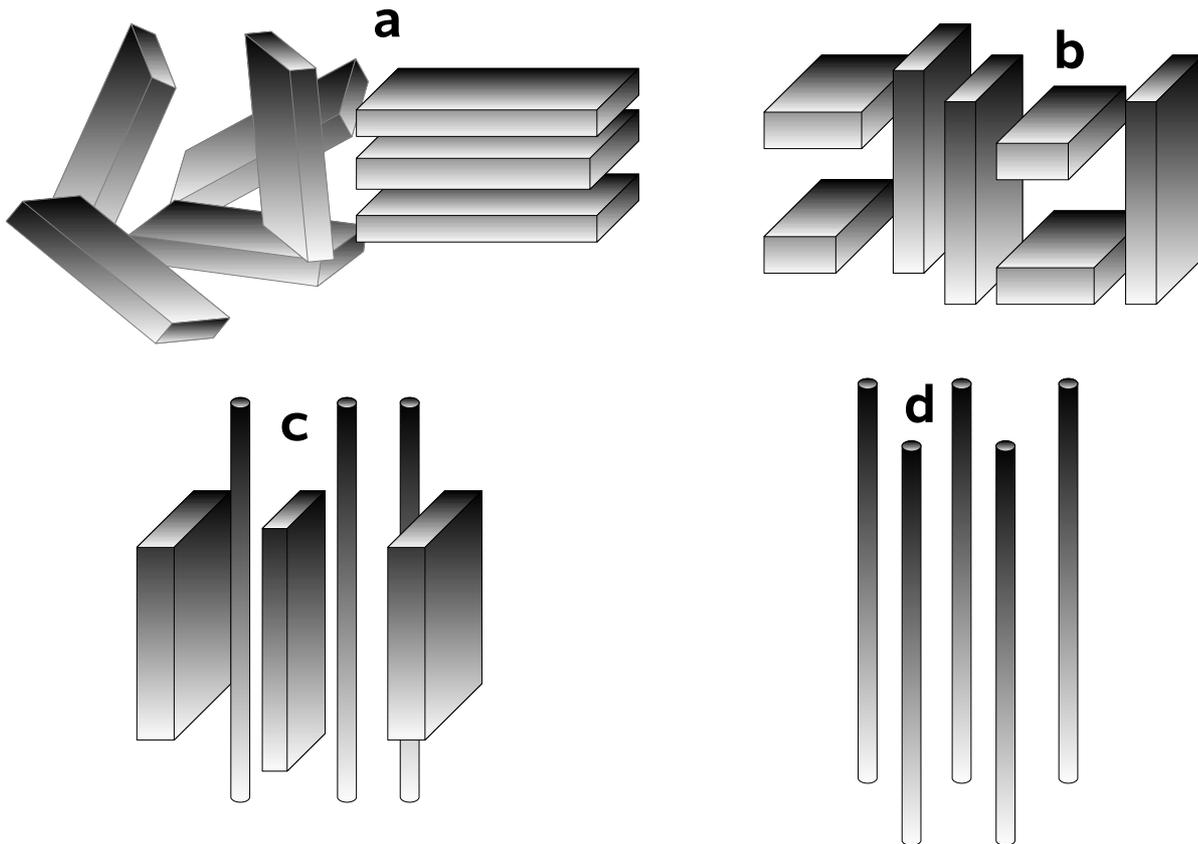


**Abbildung 4.29.** Domänengrößen und normierte Streukraft ( $Q$ ) des dynamischen Zug-Dehnungsversuches an UHMWPE mit SAXS (Streckgrad bis zum Riss  $\lambda = 3.2$ ). Die nur unter USAXS-Bedingungen sichtbare Langperiode im kleinen Graphen reicht nur bis  $\lambda_s = 2.6$

Die Streukraft  $Q$  nimmt kontinuierlich ab (etwas flacher ab  $\lambda_s = 2.2$ ). Die Schichtdicke in  $r_{1,2}$ -Richtung nimmt von 25 nm auf 15 ab und stabilisiert sich ab  $\lambda_s \simeq 2.2$ . Das kann mit Umorientierung zusammenhängen, dem das Lamellensystem unterzogen wird. Die Abstände zwischen den Lamellen (Langperiode in  $r_{12}$ -Richtung) nehmen bis  $\lambda_s \simeq 2.2$  ab (von 52 nm auf 45) und danach wieder zu (bis auf 55 nm). Die Langperiode in  $r_3$ -Richtung macht bei  $\lambda_s \simeq 1.25$  einen Sprung, der mit der Umorientierung des Lamellensystems zusammenhängt. Genau ab diesem Punkt ist nämlich erstmals eine Langperiode in  $r_{12}$ -Richtung zu sehen (SAXS-Auswertung). Die Abnahme der Streukraft deutet auf streckinduziertes Schmelzen der Lamellen hin. Selbst wenn sich Mikrofibrillen bilden (wie in den 3D-Plots der CDFs zu sehen), ist ihr Beitrag zur Volumenkristallinität lange nicht so groß wie der der Lamellen.

Eine Erklärung ist, dass zusätzlich zur Formation neuer Lamellen alte zerstört werden (streckinduziertes Schmelzen) und dass dünne Lamellen, die zunächst unorientiert in der Probe liegen, sich durch die Dehnung orientieren und so zur Korrelation beitragen. Wird der Gesamtanteil der kristallinen Phase geringer, nimmt die Streukraft ab.

Ab  $\lambda_s = 2.2$  wird die Situation anders. Beide Langperioden nehmen zu und die Lamellendicke stabilisiert sich. Der Durchmesser der Mikrofibrillen, die sich ab  $\varepsilon = 1.1$  bilden, ist schwer zu ermitteln (aufgrund des Zusammenliegens mit den Lamellen), beträgt schätzungsweise aber nur wenige Nanometer. In den 3D-Plots der CDFs wird deutlich, dass der Anteil der Mikrofibrillen gegenüber den Lamellen bei zunehmender Elongation steigt. Kurz bevor das Material versagt (Riss), sind überwiegend Fibrillen zu sehen.



**Abbildung 4.30.** Schematische Darstellung der Nanostruktur während des dynamischen Streckens von ultrahochmolekularem Polyethylen

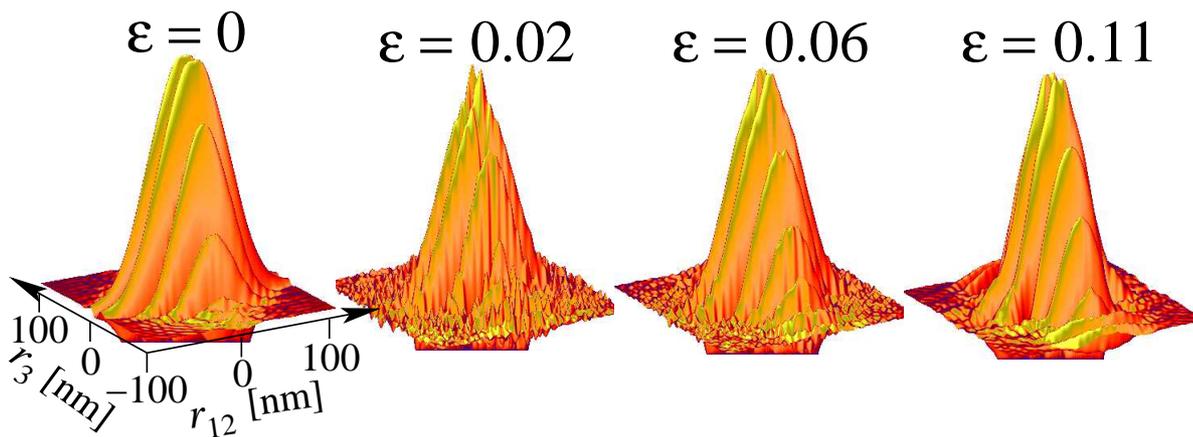
Eine vereinfachte Darstellung der Nanostruktur während des dynamischen Streckens ist in Abb. 4.30 dargestellt. Das Ursprungsmaterial (**a**) besteht nur aus einigen Lamellen quer zur Streckrichtung und isotropen Lamellen, dann reißen die großen Lamellen und neue bilden sich in Streckrichtung (**b**). Später sind alle ursprünglichen Lamellen zerstört und Mikrofibrillen kommen hinzu (**c**). Kurz bevor das Material reißt, sind nur noch Mikrofibrillen vorhanden (**d**). Diese bieten keine Stabilität in Streckrichtung.

#### 4.2.2.2 Polypropylen – Dynamisch

Streckstudien an Polypropylen wurden schon im dynamischen Modus durchgeführt, und zwar als Funktion des Molekulargewichts von Sakurai [138] (warm verstreckt). Er fand keine großen Einflüsse des Molekulargewichts oder der Taktizität auf die Kristallitstruktur auf Gitterebene (mit WAXS untersucht) während des Streckens. Die mit SAXS untersuchten Nanostrukturen hingegen zeigten Unterschiede. Polypropylen mit kleiner Polydispersität und hohem Grad an Isotaktizität zeigte nur Lamellen (die in Streckrichtung orientiert waren). Material mit hoher Polydispersität und kleinem Grad an Isotaktizität formte zusätzlich Mikrofibrillen in Streckrichtung. Da bei unserem Material die Polydispersität hoch ist ( $M_w/M_n = 4$ ), aber auch die Isotaktizität, sind vielleicht weniger Mikrofibrillen zu erwarten.

Das Experiment wird an der A2 mit einem Probe–Detektorabstand von 3045 mm durchgeführt. Die Streubilder werden mit dem Primärstrahlprofil der Messstrecke entschmiert. Die Interpretation der Streubilder beginnt mit dem Ursprungsmaterial bei  $\varepsilon = 0$ . Hier und in den darauf folgenden Bildern bis  $\varepsilon = 0.08$  ist noch die Langperiode zweiter Ordnung zu sehen. Diese ist in Abb. 4.20 nicht dargestellt, weil das Streubild bei  $\varepsilon = 0$  so beschnitten wurde, wie es bei den folgenden auch getan wurde. Dies dient der Darstellung des relevanten Bereichs von  $-0.08 \leq s \leq +0.08 \text{ nm}^{-1}$  bei höheren Streckgraden. Der gemessene Bereich ist größer ( $-0.18 \leq s \leq +0.18 \text{ nm}^{-1}$ ). Die CDFs werden mit dem gesamten gemessenen Bereich errechnet, daher ist kein Informationsverlust zu befürchten. Die Auflösungsgrenze beträgt somit  $1/s_{max} = 5.56 \text{ nm}$ .

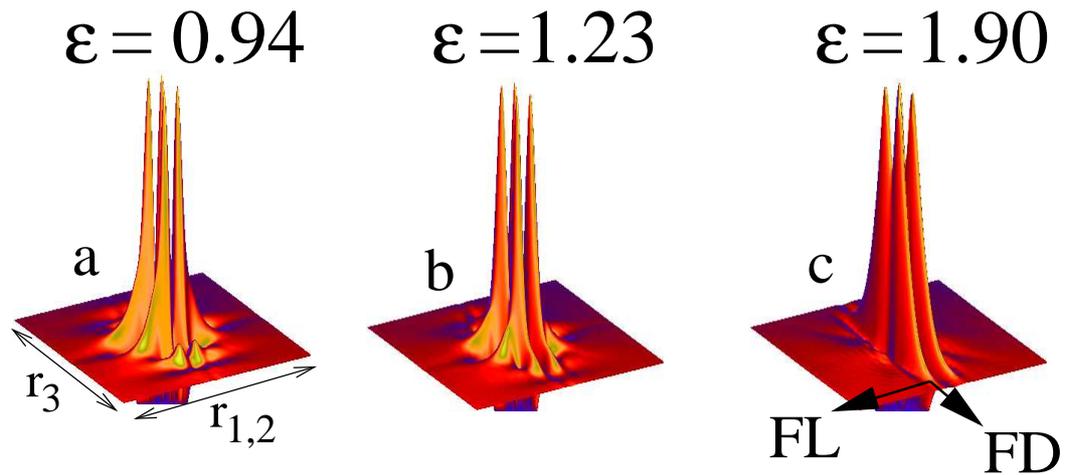
Am Anfang des Streckversuchs, von  $\varepsilon = 0$  bis 0.06, sind in den CDFs Modulationen auf den Peaks zu sehen (Abb. 4.31). Diese können auf den Zerfall von



**Abbildung 4.31.** CDFs an den ersten Positionen des dynamischen Streckversuchs an PP. Modulationen auf den Peaks sind von  $\varepsilon = 0.02$  bis  $0.06$  deutlich. Ab  $0.11$  sind die Peaks wieder glatt

Lamellen in Blöckchen oder die Formation von Poren hindeuten. Da die Modulationen ab  $\varepsilon = 0.11$  nicht mehr sichtbar sind, können entweder die Poren so groß geworden sein, dass sie nicht mehr sichtbar sind (Mikrometerbereich) oder alle Blöckchen geschmolzen sein. Zwecks Klärung der Situation hilft ein Blick auf die innere Oberfläche oder die Streukraft. Da diese proportional zu dem Elektronendichtesprung der Phasen sind, müssen sie bei Porenformation stark zunehmen. Bei Zerfall der Lamellen und konsequentem Schmelzen der Blöckchen werden sie abnehmen oder gleichbleiben. In Abb. 4.33 ist zu sehen, dass  $Q$  in dem Anfangsbereich konstant bleibt und erst ab  $\varepsilon = 0.25$  ( $\lambda_s = 1.25$ ) zunimmt. Somit ist der Zerfall in Blöckchen und konsequentes Schmelzen, was im Bereich von  $\varepsilon = 0$  bis  $0.06$  vorkommt, am wahrscheinlichsten.

Mit zunehmendem Streckgrad wird der Einfluss von Mikrofasern deutlich, die zugunsten von verschwindenden Lamellen entstehen (Abb. 4.32). Ihr Anteil wird größer bei höheren Streckgraden, kurz vor dem Versagen des Materials (Riss) sind fast alle Lamellen verschwunden und nur noch Fasern vorhanden. Der Durchmesser dieser bleibt ungefähr konstant bei  $8 \text{ nm}$  (Dieser Wert liegt über

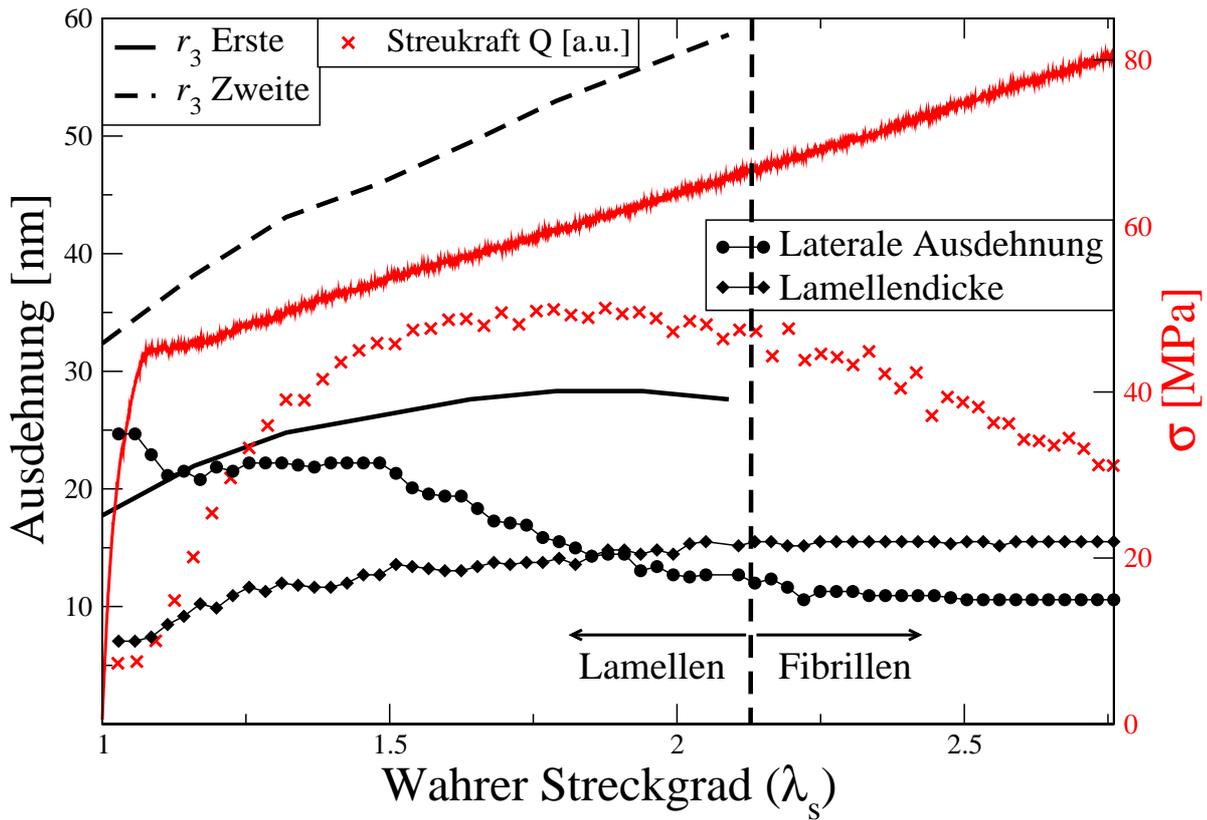


**Abbildung 4.32.** Umstrukturierung während des dynamischen Streckens. Dargestellt sind positive Seiten ausgewählter CDFs

der Auflösungsgrenze). Die Länge wächst bis auf ca. 85 nm. Diese Werte können, wie in Abb. 4.32–c als FL (Länge) und FD (Durchmesser) dargestellt, extrahiert werden.

Abbildung 4.33 zeigt einige extrahierte Strukturparameter während des Streckversuchs. Die Anfangs große Korrelation des Materials resultiert in zwei Langperioden in Streckrichtung ( $r_3$ –erste und zweite). Die zweite wird mit zunehmendem Streckgrad sehr schwach (ist dennoch bis  $\lambda_s = 2.1$  dargestellt). Beide Werte verzeichnen Zunahmen, welche durch die Dehnung kristalliner Domänen erzeugt werden. Die erste Langperiode flacht ab  $\lambda_s = 1.5$  ab. Da diese auf Korrelation mit dem nächsten Nachbarn beruht, ist zu vermuten, dass es lamellare Zweierpakete gibt, die stärker verbunden sind als der Rest (dem Zug somit mehr Spannung entgegengesetzt). Die mittlere Lamellendicke steigt leicht an (von 8 auf 14 nm). Das Verhalten kann mit der Zerstörung von dünnen Lamellen erklärt werden (schwächere schwinden zuerst).

Die laterale Ausdehnung nimmt generell ab, was entweder durch Zerstörung von wenig ausgedehnten Lamellen oder durch das Schmelzen von Außen (den Rän-



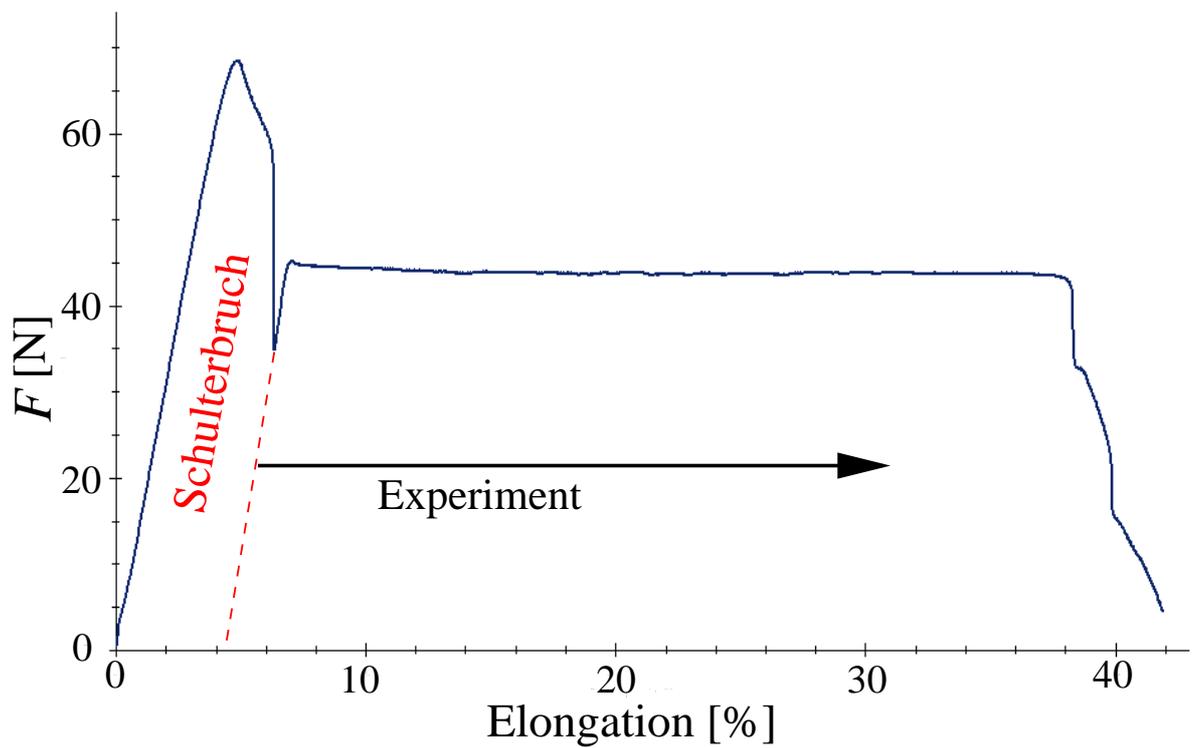
**Abbildung 4.33.** Dynamischer Zug–Dehnungsversuch an Polypropylen. Linien stellen Langperioden dar. Ab einem Streckgrad von 2.1 herrschen Fibrillen über die Lamellen

dern) verursacht werden kann (beide Prozesse können gleichzeitig stattfinden). Zwischen  $\lambda_s = 1.25$  und  $1.5$  ist der Verlauf flach, die mittlere Ausdehnung somit konstant. Der Unterschied in der Spannung ist in diesem Bereich  $5$  MPa ( $48$  bis  $53$  MPa). Es deutet auf Lamellen hin, die erst ab  $53$  MPa instabil werden und zerstört werden (also ein Spannungsstabilerer Typ als die vorigen). Ab  $\lambda_s \approx 2$  ist die Streuung des Fibrillensystems vorherrschend und die Aussagekraft der Lamellenwerte ist gering. Ab diesem Punkt werden die restlichen Lamellen zerstört, was sich in einer Abnahme der Streukraft manifestiert. Sind alle Lamellen verbraucht versagt das Material.

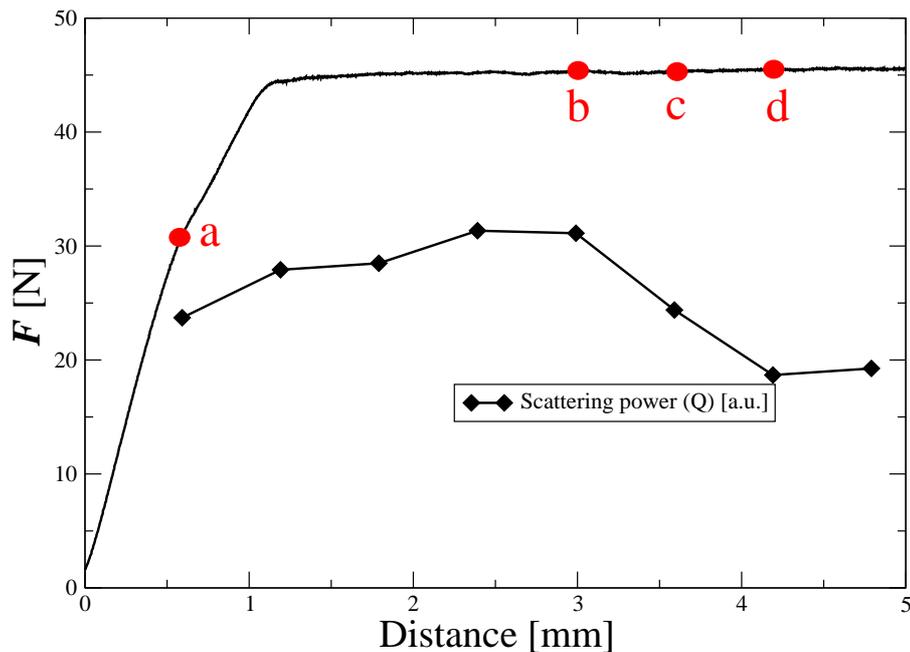
#### 4.2.2.3 Polyethylen–Terephthalat (PET)

Amorphes Polyethylen–Terephthalat ist schon häufig auf streckinduzierte Kristallisation untersucht worden. Erste Arbeiten stammen von Bonart [139] aus den 60ern. Er findet eine Reihe verschiedener parakristalliner Zwischenstrukturen vor, die mit WAXS nachgewiesen wurden. Dehnungsinduzierte Kristallisation wurde vereinzelt unterhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) durchgeführt [140, 141], aber meistens oberhalb [142, 143, 144, 145, 146], da es industriellen Verarbeitungsparametern entspricht. Die Befunde dieser Arbeiten zeigen, dass die Kristallisation über eine Mesophase stattfindet, die sehr schnell in kristalline Strukturen konvertiert [147]. Spannungsrelaxation wurde von Matthews [148] untersucht. Er fand Unterschiede in schnell und langsam gezogenem PET, schneller gezogenes relaxierte auch schneller, aber die Orientierung blieb besser erhalten.

In unserem Experiment werden SAXS–Aufnahmen unterhalb von  $T_g$  mit 30 s Zykluszeit gemacht. Ab einer Spannung von ca. 40 MPa bildet sich eine Schulter, die durch das Versagen von einem Teil des Prüfstabes entsteht. Die Strukturen innerhalb der neuformierten Zonen (Rest des Prüfstabes und neue Zwischenregion) wurden noch nicht gründlich untersucht. Wir beginnen mit der Messung in der Region, die in Abb. 4.34 als 'Experiment' (schwarzer Pfeil) gekennzeichnet ist, also nach der Formation der Schulter. Das Experiment wird im dynamischen Modus durchgeführt, während des Streckens werden Streubilder aufgenommen. Die verschiedenen Zonen sollen im dynamischen Modus abgescannt werden. Da die Streckmaschine am HASYLAB nur die Möglichkeiten bietet, entweder zu strecken oder die Probe zu scannen (synchrone Bewegung der Einspannbacken), wird die Probe speziell positioniert. Die Bruchstelle (Schulter) wird so ausgerichtet,



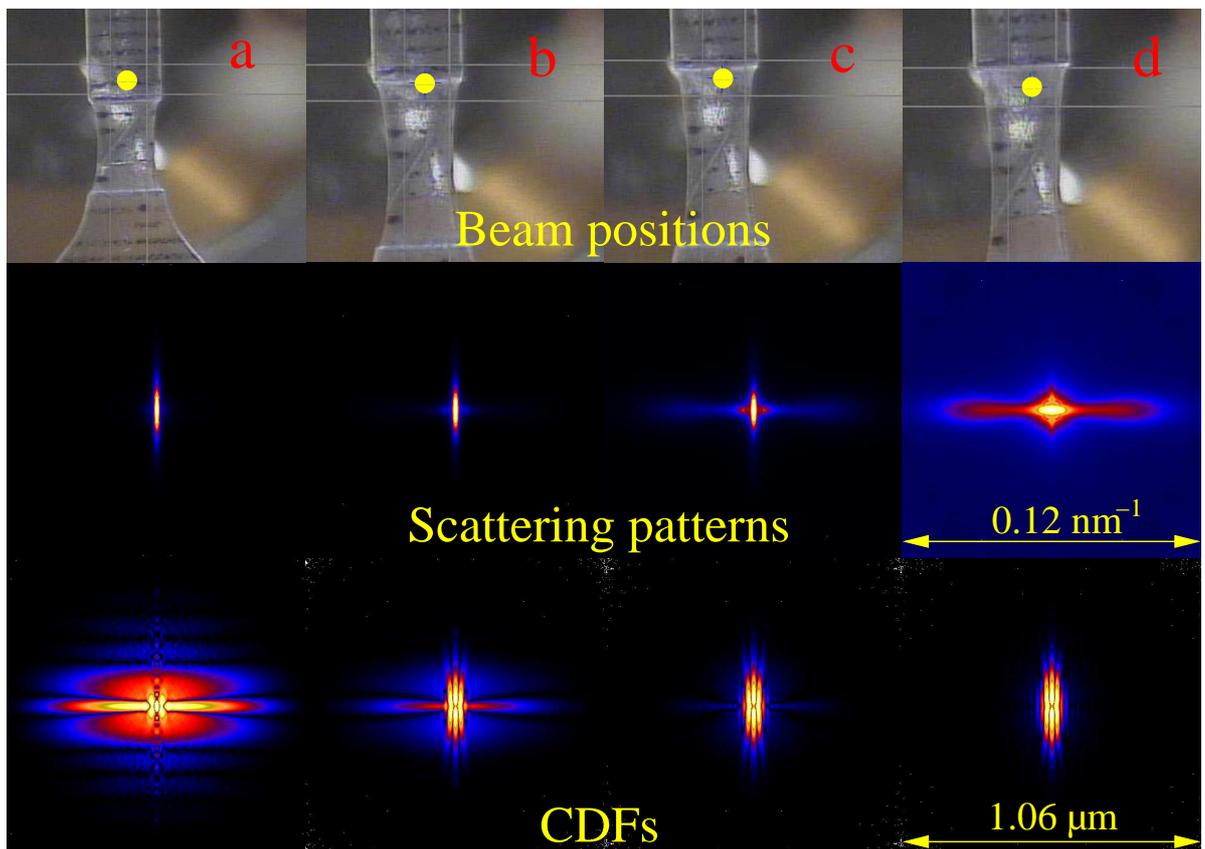
**Abbildung 4.34.** Komplette Zug-Dehnungskurve der PET-Folie. Die Messung erfolgte an der laboreigenen Streckmaschine



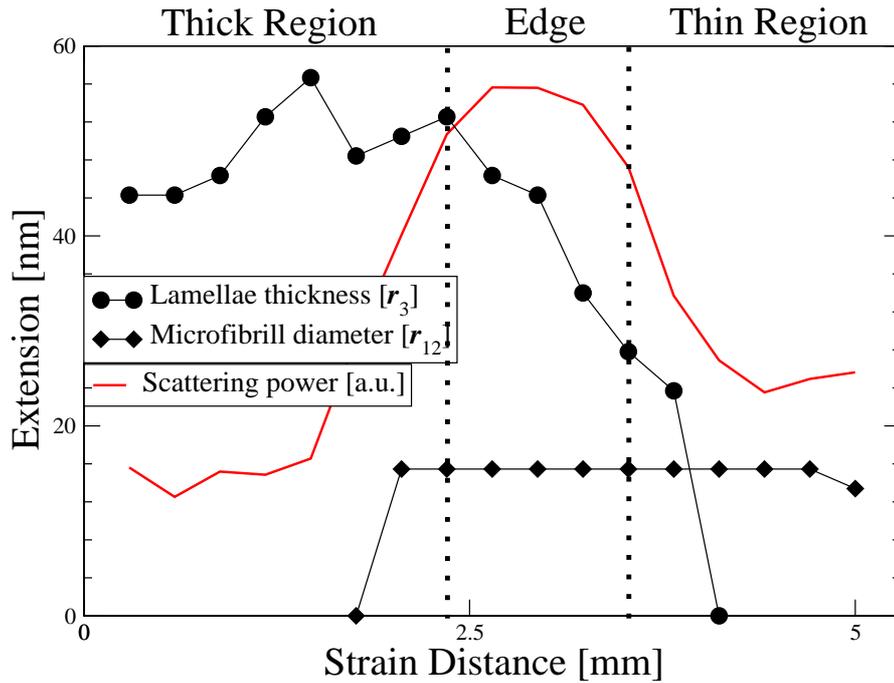
**Abbildung 4.35.** Zug-Dehnungskurve mit vier relevanten Positionen (**a** bis **d**) während des dynamischen Streckens an PET. Die Streukraft ( $Q$ ) ist eingezeichnet

dass sie anfangs unter dem Synchrotronstrahl sitzt. Wenn jetzt gezogen wird, bewegt sich die Schulter immer mehr in den Strahl. Bei höheren Elongationen rutscht auch die dünne Region in den Strahl. Die obere Reihe in Abb. 4.36 veranschaulicht die Position des Strahles während des Streckexperimentes. Die Strahlpositionen sind also in **a** über der Schulter, in **b** direkt darauf und in **c** und **d** darunter. So werden alle Regionen gescannt während dynamisch gezogen wird.

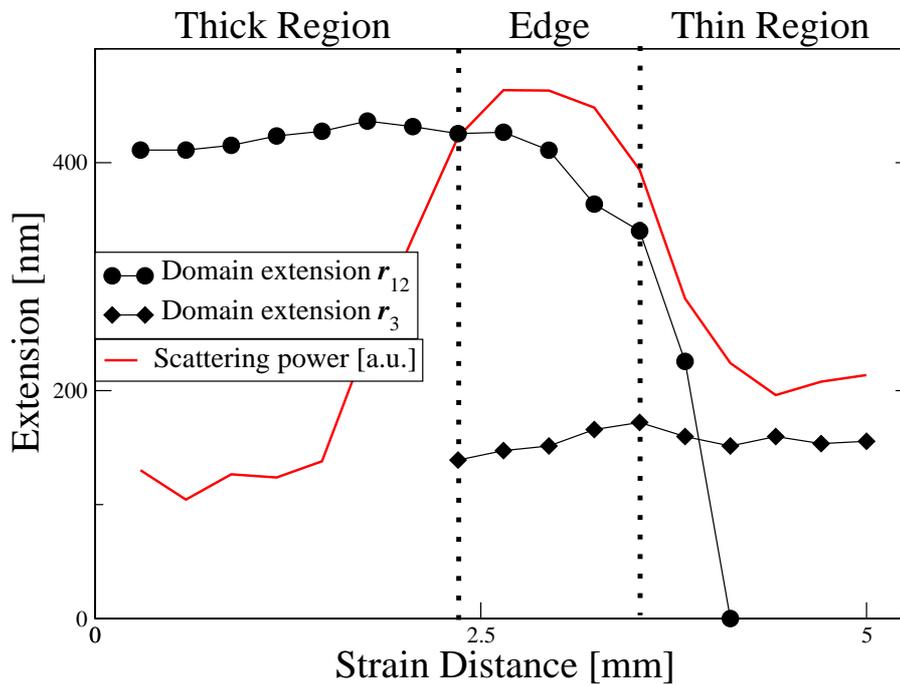
Abbildungen 4.37 und 4.38 zeigen die Werte der Domänengrößen als Funktion der Elongation. Die drei Zonen, über die der Strahl scannt, sind eingezeichnet. Ein grundsätzliches Schema der Kristallitbevölkerung ist in Abb. 4.39 dargestellt. In der dicken Zone überwiegen Lamellen (die streckinduziert geschaffen wurden und gut korreliert sind). Direkt auf der Schulter sind Lamellen und Fibrillen vorzufinden (nicht korreliert). In der dünnen Zone sind fast ausschließlich Fibrillen



**Abbildung 4.36.** Vier relevante Positionen (**a** bis **d**) während des dynamischen Zug-Dehnungsversuches an PET. Die obere Reihe zeigt die Strahlposition, mittlere Reihe die Streubilder (logarithmisch skaliert) und die untere Reihe die dazugehörigen CDFs (logarithmisch skaliert)



**Abbildung 4.37.** Nanostrukturbeschaffenheit in den verschiedenen Zonen: Domänen-  
dicken

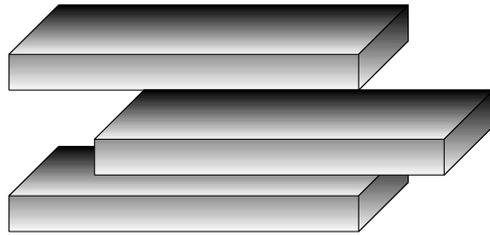


**Abbildung 4.38.** Nanostrukturbeschaffenheit in den verschiedenen Zonen: Domänen-  
ausdehnungen

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

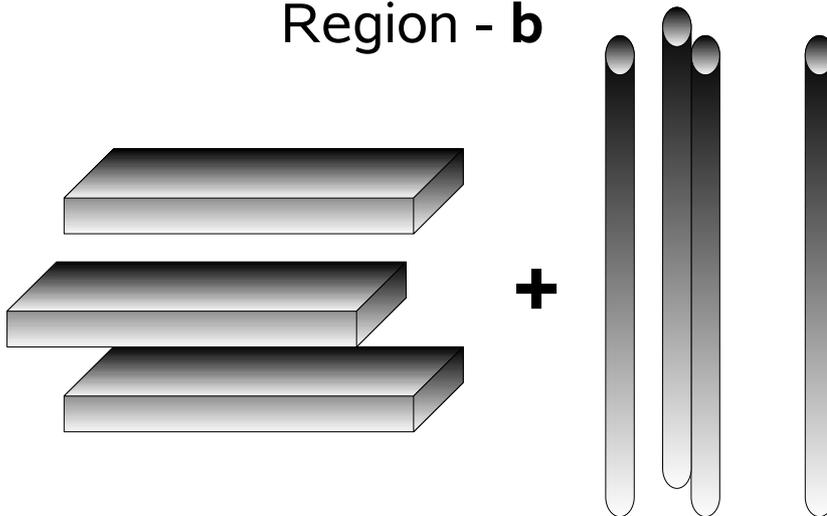
vertreten (die besser korreliert sind), einzelne kleine Restlamellen sind ebenfalls vorzufinden.

### Region - a



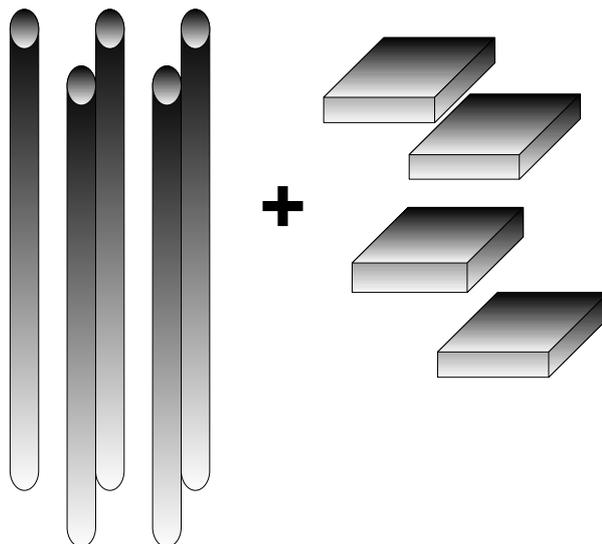
---

### Region - b

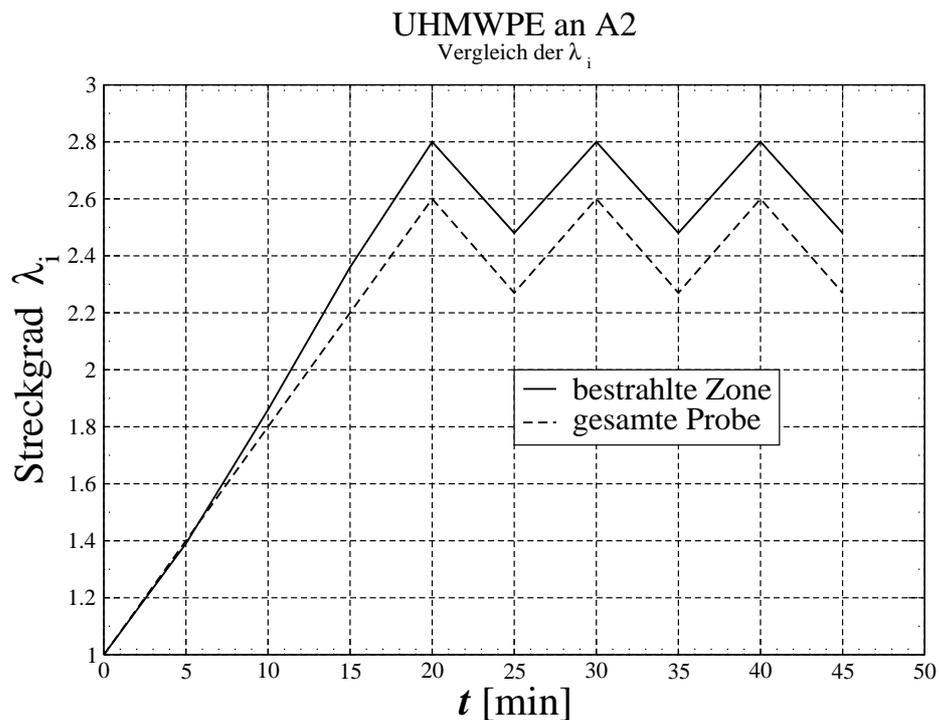


---

### Region - c



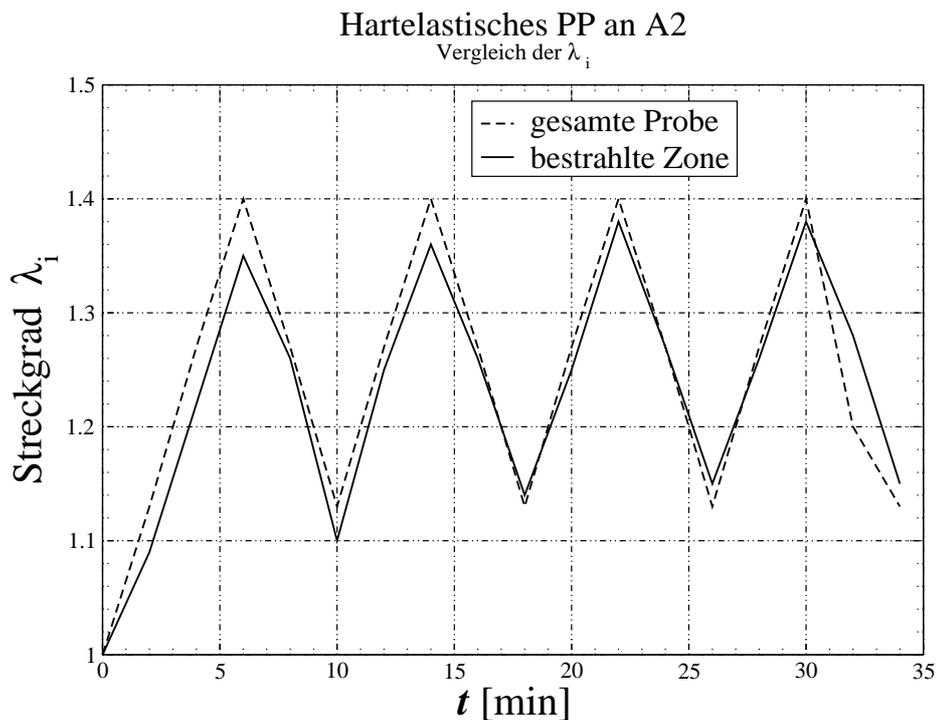
**Abbildung 4.39.** Schematische Darstellung der Kristallitbevölkerung in den drei Zonen des PET während des Streckens



**Abbildung 4.40.** Vergleich des wahren Streckgrades an der Strahlposition dem technischen Streckgrad über den ganzen Probenknochen des UHMWPEs

### 4.2.3 Zyklische Lastwechselversuche

Um die Ursachen von Ermüdungserscheinungen bei Dauerbelastung eines Materials aufzuklären, müssen die Umgebungsvariablen so gut wie möglich reproduziert werden. Das impliziert die Notwendigkeit von zyklischen Streckexperimenten im dynamischen Modus. Analog zu den Experimenten im vorigen Unterabschnitt werden auch hier die wahren Streckgrade mittels Tintenmarken und Bildschirmanalyse errechnet. Wie in Abb. 4.40 und 4.41 zu sehen ist, ist der wahre Streckgrad unerlässlich für konkrete Aussagen, da beide Streckgrade doch stark voneinander abweichen. Auch hier ist der Streckgrad in  $\lambda$  angegeben ( $\lambda_s = \varepsilon + 1$ ). Eine Funktion zur Bestimmung des Streckgrades für den jeweiligen Zeitindex ist am besten als stetig in jedem Unterbereich zu definieren. Auch hier ist dem Auswerteprogramm nur wenig Quellcode hinzuzufügen.

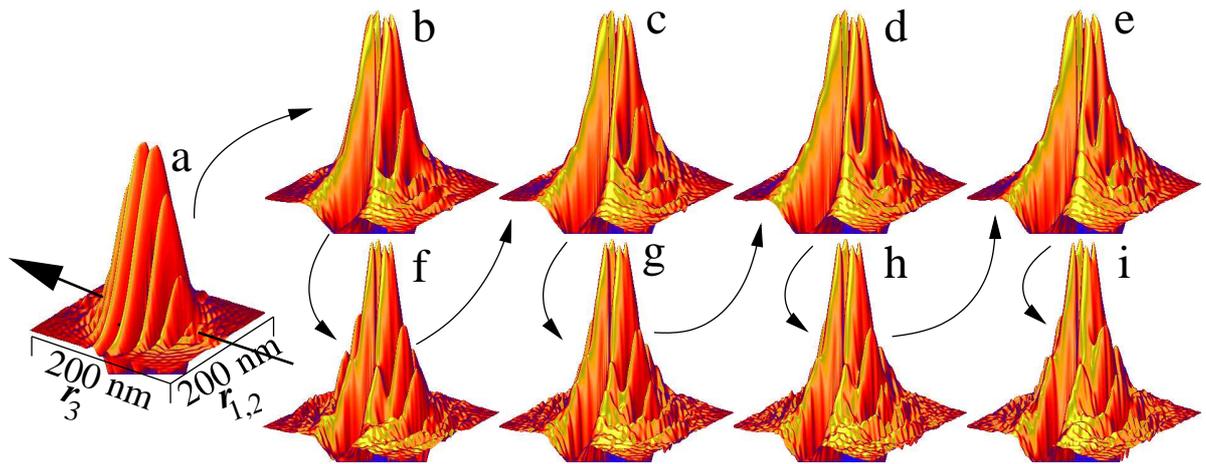


**Abbildung 4.41.** Vergleich des wahren Streckgrades an der Strahlposition mit dem technischen Streckgrad über den ganzen Probenknochen des iPPs

Der Aufbau wird genau wie bei den vorigen Experimenten durchgeführt. Der gewünschte Ablauf der Zyklen wird an das Kontrollprogramm der Streckmaschine übergeben und ist aus Abb. 4.40 und 4.41 an der gestrichelten Linie zu sehen (*gesamte Probe*). Zuerst wird eine Dehnposition angefahren, bei der deutliche Strukturveränderungen zu erwarten sind (12 mm für iPP und 48 mm für UHMWPE), dann wird zyklisiert. Diese Messungen wurden, zwecks Verifizierung der Methode, an den Messstrecken A2 und BW4 durchgeführt.

#### 4.2.3.1 Polypropylen – zyklisiert

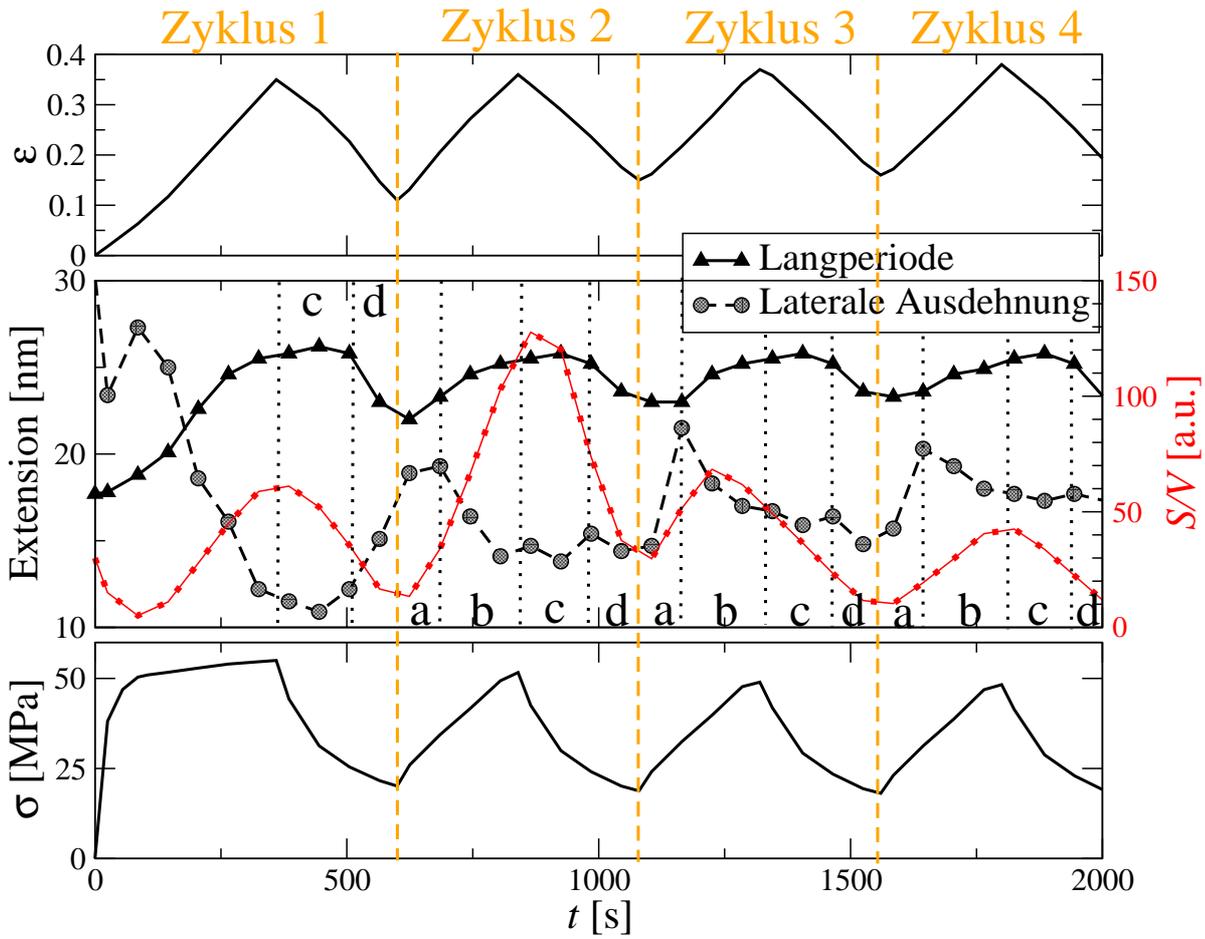
Das Polypropylen wird als doppelagiger Teststab (50  $\mu\text{m}$  dick) in der Streckapparatur eingespannt. Das Streckprogramm wird mit acht Kanälen übergeben, die das zyklische Dehnen und Relaxieren ermöglichen. Die beobachteten Streuberei-



**Abbildung 4.42.** Dreidimensionale Darstellung der CDFs (positive Seite und logarithmische Skala) während des Zyklisierens von PP. Die Streckrichtung ist mit einem Pfeil angedeutet. Obere Positionen sind **b** bis **e**, untere **f** bis **i**

che (Bandbreite zwischen  $s_{max}$  und  $s_{min}$ ) variieren an den Messstrecken aufgrund unterschiedlicher Probe–Detektor–Abstände (3045 mm an A2 und 8906 mm an BW4). Auch die Belichtungszeiten sind unterschiedlich, denn die Intensität an der BW4 ist beim USAXS-Aufbau geringer als an der A2 (SAXS). So wurde an der A2 mit 2 mm/min gezogen und 1 min belichtet, während an der BW4 4 min belichtet werden musste und nur mit 0.5 mm/min gezogen wurde. Somit erhält man die gleiche Anzahl von Streubildern an identischen Positionen. Das Polypropylen zeigt diskrete Streuung sowohl im SAXS– als auch im USAXS–Bereich. Daher werden beide Serien zusammengefügt (engl. merging) und entschmiert, wie in den Grundlagen beschrieben. So erhält man Information über eine größere Bandbreite der Raumfrequenz und Aussagen über die Nanostruktur sind komplett.

Abb. 4.42 zeigt die Entwicklung der CDFs (positive Seite) an den jeweiligen Hoch– (**b** bis **e**) und Tiefpositionen (**f** bis **i**). Die Streckrichtung ist mit einem Pfeil am Ausgangsmaterial (**a**) angedeutet. Veränderungen von Zyklus zu Zyklus werden deutlich.



**Abbildung 4.43.** Nanostrukturentwicklung bei Lastwechselversuch an PP. Elongation, Spannung und Strukturparameter sind dargestellt

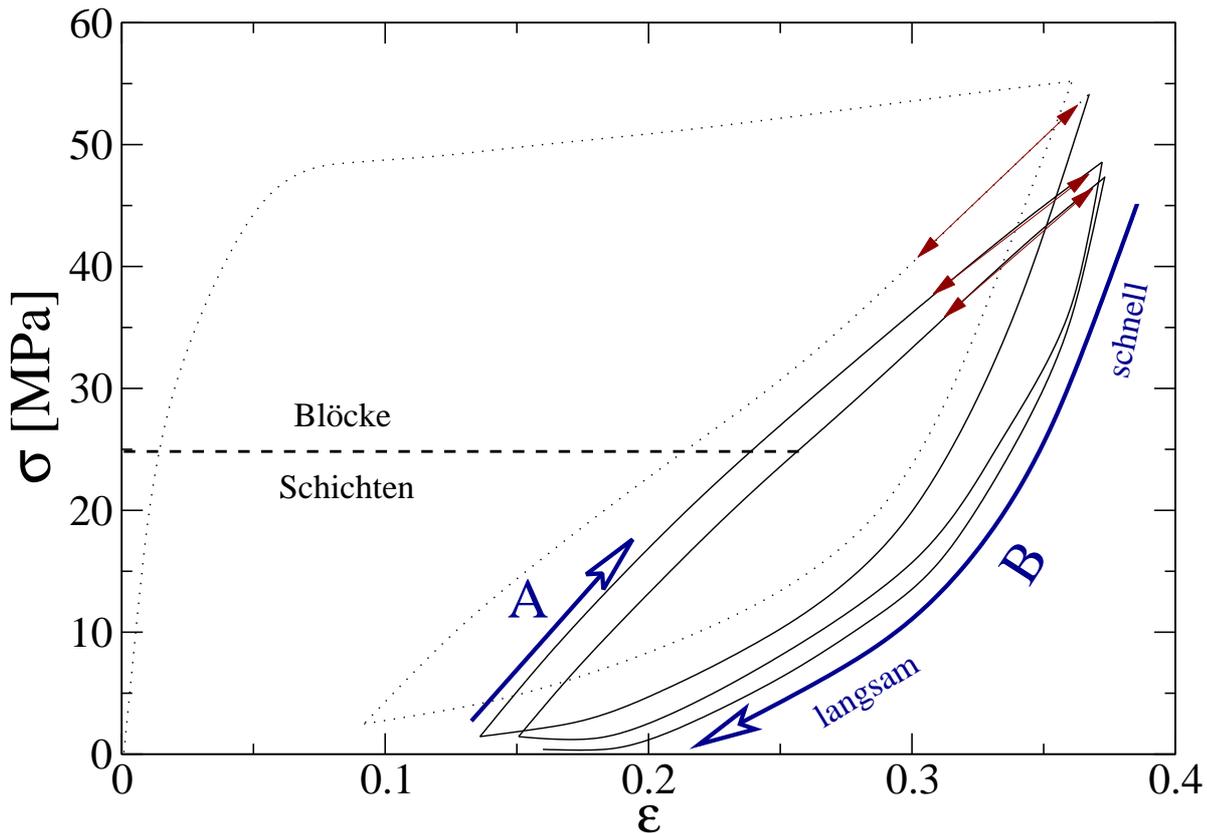
Der Anfangsbereich (Dehnphase des ersten Zyklus) ist identisch mit dem dynamischen Zug-Dehnungsversuch. Daher wird er nicht abgehandelt. Das relevante in diesem Versuch ist die Änderung der Nanostruktur von Zyklus zu Zyklus. Abbildung 4.43 zeigt die Zusammenfassung der CDF-Analyse. Im oberen Graphen ist die Elongation dargestellt, im unteren die jeweilige Spannung. Im mittleren Graphen sind die Langperiode und laterale Ausdehnung zusammen mit  $S/V$  dargestellt. Jeder Zyklus ist durch eine Trennlinie gekennzeichnet. Innerhalb von jedem Zyklus sind vier Zonen mit **a** bis **d** gekennzeichnet.

In jedem Zyklus ist *Zone-c* gleich: Nach jeder Hochposition ( $\varepsilon_{max}$ ), bei dem relaxieren, gibt es eine Region in der die Langperiode konstant bleibt und  $S/V$  stark abnimmt (die laterale Ausdehnung ändert sich nicht stark). Dieses Verhalten deutet auf relaxationsinduziertes Schmelzen hin, denn die innere Oberfläche (proportional zur Kristallitbevölkerung) kann nur durch Verschwinden (Schmelzen) von Lamellen abnehmen. Da die nicht schmelzenden Lamellen durch Relaxation zusammengezogen werden, bleibt die mittlere Langperiode konstant.

In *Zone-d* nimmt die Langperiode stark ab und  $S/V$  stabilisiert sich. Hier ist der Schmelzprozess nicht mehr vorherrschend. Die Kontraktion der Lamellen verursacht die Abnahme der Langperiode. Die laterale Ausdehnung bleibt ungefähr konstant, bis auf in Zyklus-1. Hier nimmt sie stark zu und deutet (bei abnehmendem  $S/V$ ) auf das Schmelzen der Blöckchen hin, die während des ersten Streckens gebildet wurden (siehe PP-dynamischer Zug-Dehnungsversuch).

In *Zone-a* wird wieder gestreckt (Anfang von Zyklen-2 bis 4). Hier ist eine Zunahme von  $S/V$  bei konstanter Langperiode und zunehmender lateraler Ausdehnung zu beobachten. Daraus ist streckinduzierte Kristallisation von Lamellen zu schließen. Die innere Oberfläche nimmt zu (neue Lamellen), die Langperiode kann, dank zusätzlicher Bevölkerung, trotz Strecken konstant bleiben und die Laterale Ausdehnung nimmt durch neue breite Lamellen zu.

*Zone-b* zeigt ansteigende Langperiode und abnehmende Ausdehnung. Die innere Oberfläche nimmt ebenfalls zu. Dies bedeutet, dass keine streckinduzierte Kristallisation stattfindet sondern Kristalllamellen zerbrochen werden. Die Zunahme der Langperiode ist mit dem Auseinanderziehen der vorhandenen Lamellen zu erklären, die Abnahme der mittleren lateralen Ausdehnung und die Zunahme



**Abbildung 4.44.** Zusammenfassung der Mechanismen. **A** ist streckinduzierte Kristallisation von Lamellen. **B** ist relaxationsinduziertes Schmelzen von Blöckchen

der Oberfläche ist mit zerbrechen in Blöckchen zu erklären. Dieser neue Mechanismus setzt ab einer Spannung von ca.  $\sigma = 25$  MPa ein.

Abbildung 4.44 zeigt die Zusammenfassung der Mechanismen auf der Hysteresis. Die Materialermüdung ist deutlich zu erkennen, jeder Zyklus zeigt weniger Spannung. Unter  $\sigma = 25$  Mpa liegt der Strukturvorteil bei den Lamellen (Schichten). Über dieser Grenzspannung überwiegen Blöckchen (Fragmente die durch Lamellenruptur entstehen).

Es kann zusammengefasst werden, dass streckinduzierte Kristallisation, Ruptur schwacher Lamellen und Schmelzen der Fragmente (Blöckchen) die Nanostruktur während der Zyklen kontinuierlich verändern. Der Zyklus der Langperiode ist

mit der vorgegebenen Elongation phasenverschoben und hinkt dieser hinterher (die Antwort erfolgt nicht sofort). Die Antwort der Probe auf die Elongation (die Spannung) wird von Zyklus zu Zyklus gedämpft (die Amplitude verringert sich), dass ist die Ermüdung des Materials. Die über jeden Zyklus gemittelten Werte der lateralen Ausdehnung und der Kristallbevölkerung (Oberfläche  $S/V$ ) nehmen bei jedem Zyklus ab. Dass heißt, es schmilzt mehr Material als kristallisiert wird und der Anteil der Fragmente (Blöckchen) ist gegenüber ausgedehnter Lamellen größer. Beide Faktoren führen zur Materialermüdung.

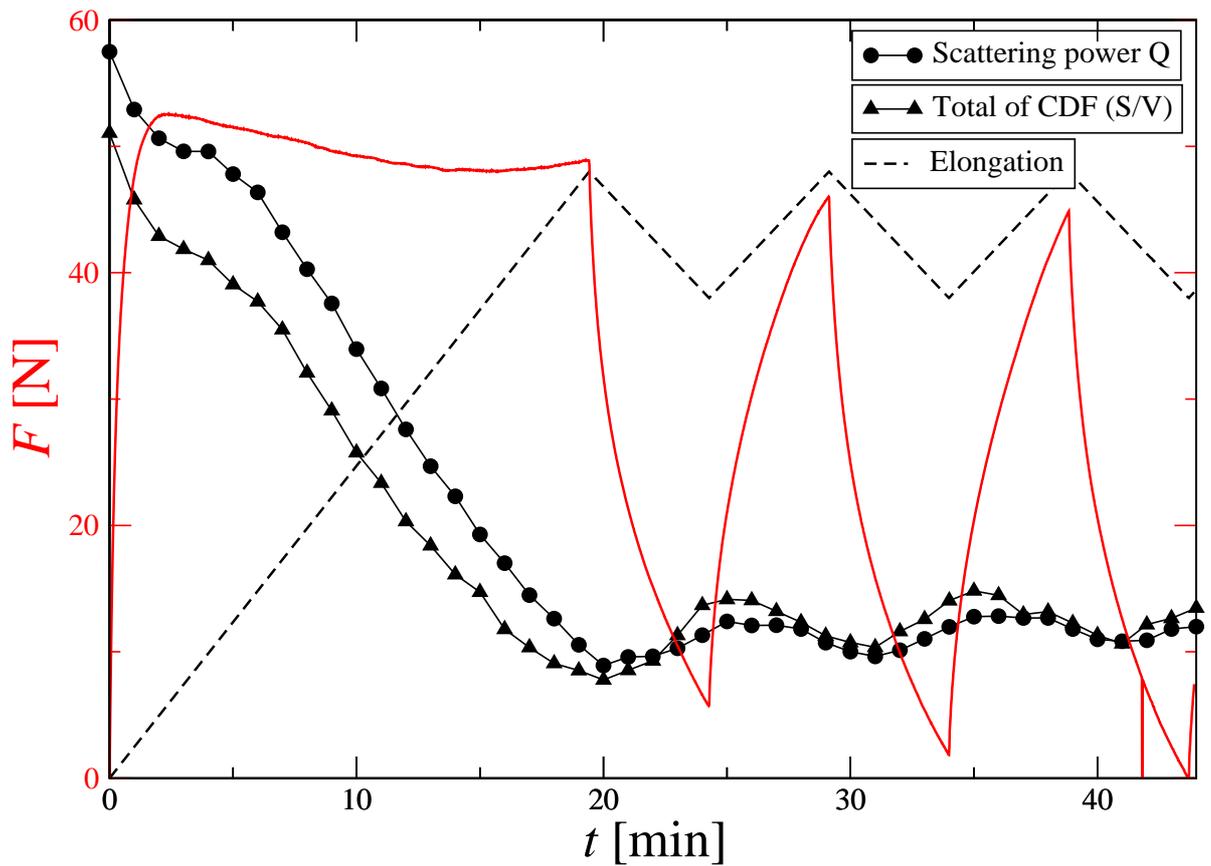
Soll ein Material langsamer ermüden, müssen die Beiträge *Schmelzen ausgedehnter Lamellen* und *Ruptur von Lamellen* verringert werden. So kann z.B. *Zone-b* verhindert werden indem die Spannung, bei der die Ruptur vorherrschend ist (in diesem Fall  $\sigma = 25$  MPa), nicht überschritten wird. Man kann somit eine Grenzspannung definieren. Werkstücke müssten so konzipiert werden, dass der Querschnitt groß genug ist, um bei einer bestimmten Kraft die Spannung niedrig genug zu halten. *Zone-c* (Schmelzen vom Lamellen) könnte sich, wenn diese Grenzspannung nicht überzogen wird, anders verhalten (wie *Zone-d*, die am wenigsten Einfluss auf Kristallitbevölkerung zu haben scheint). Allerdings müssten diese Annahmen mit Experimenten verifiziert werden.

#### 4.2.3.2 UHMWPE – zyklisiert

Ultrahochmolekulares Polyethylen wurde schon oft Belastungstests unterzogen (auch zyklischen), da es für medizinische/orthopädische Zwecke optimiert wurde. Dennoch wurde in diesen Untersuchungen selten die Entwicklung der Nanostruktur begutachtet (mit Streuexperimenten). Turell führte eine Studie mit USAXS, DSC und Elektronenmikroskopie an verschiedenen kristallisierten UHMWPEs durch [149]. Er fand großen Einfluss der Kristallisationstemperatur auf die Morphologie, aber nur geringen auf die mechanischen Eigenschaften. Bei den Streckexperimenten wurden aber keine simultanen Streustudien durchgeführt. Deshalb erschien es wichtig, das Material während des Streckzyklus' auf Veränderungen der Nanostruktur zu untersuchen.

Das hochmolekulare Polyethylen wird als Teststab mit 750  $\mu\text{m}$  Dicke montiert. Gemessen wird an der A2 mit 3045 mm und an der BW4 8906 mm Abstand zwischen Probe und Detektor. Dieses Mal ist die erhaltene Intensität auf dem Detektor an der BW4 genügend groß, sodass an beiden Messstrecken gleiche Belichtungszeiten eingesetzt werden kann (60 s). Zwei Messstrecken mit unterschiedlichen Auflösungen (SAXS und USAXS) ergeben ein Tandem-Experiment mit zwei gleichermaßen durchgeführten Serien. Diese werden zusammengefügt (in den Grundlagen/Datenauswertung beschrieben) um die ganze Nanostrukturinformation in einem Streubild zu erhalten.

Es wird ein relativ hoher Streckgrad ( $\lambda_s = 2.6$ , also 160 % Dehnung) angefahren (Abb. 4.40), da hier die Bildung eines mikrofibrillären Systems vermutet wird. Danach wird mit  $\Delta\lambda_s = 0.3$  zyklisiert (30 % der Probenlänge). Abbildung 4.45 zeigt die Zusammenfassung einiger Parameter während des Lastwechselfersuchs. Die angegebene Elongation ( $\varepsilon = \lambda_s - 1$ ) ist mit gestrichelter Linie eingezeichnet.

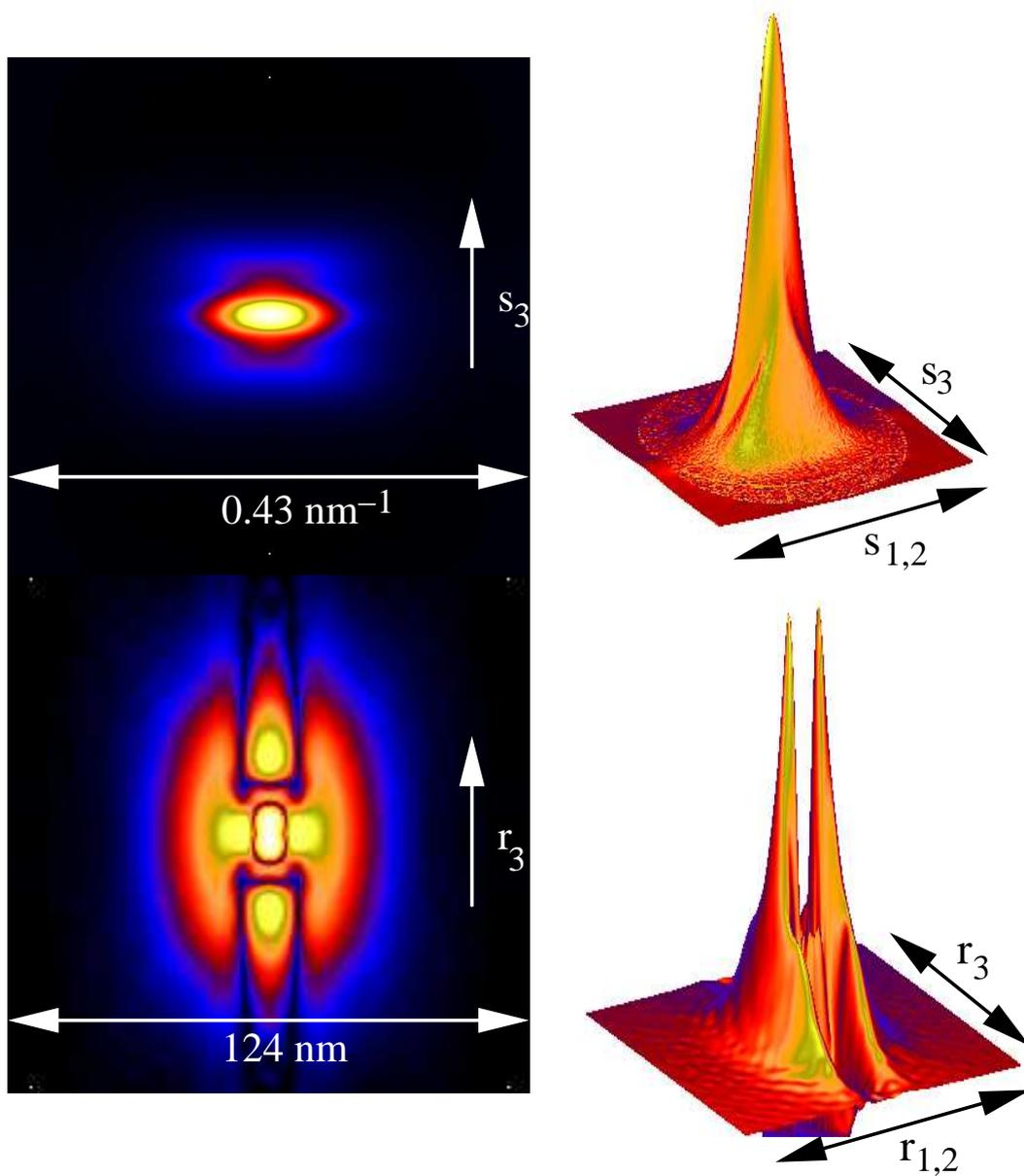


**Abbildung 4.45.** Elongation, Kraft, Streukraft und S/V des zyklischen Zug-Dehnungsversuchs an UHMWPE

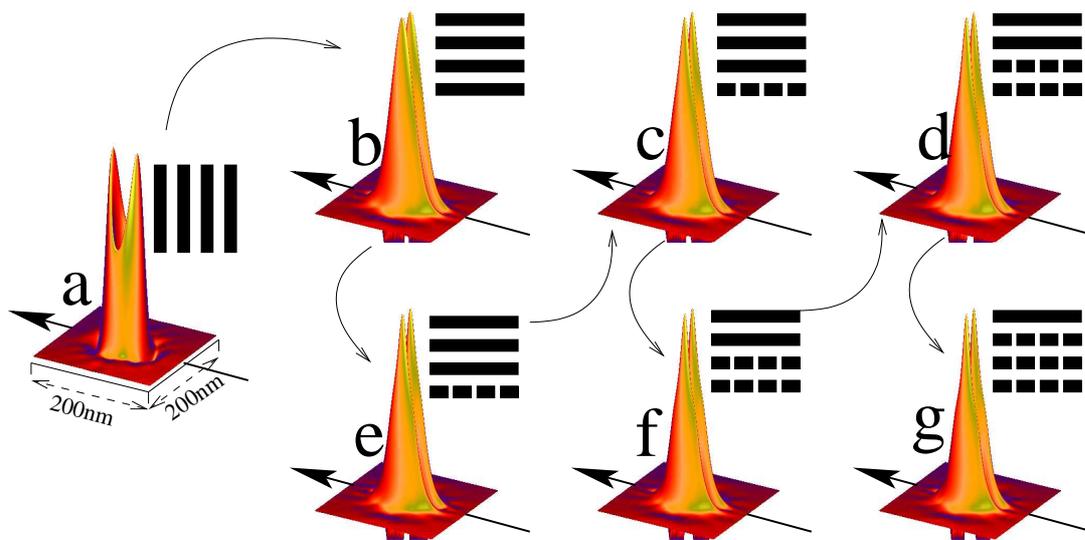
Auffällig ist, dass die Kraft (rote Linie) bei jedem Zyklus abnimmt. Das Material ermüdet somit. Ebenfalls eingezeichnet sind die aus den Streubildern errechnete Streukraft  $Q$  und die aus den CDFs errechnete innere Oberfläche ( $\sim S/V$ ). Beide verhalten sich parallel und zeigen eine Abnahme bis zur ersten Hoch-Position bei  $\lambda_s = 2.6$  ( $\varepsilon = 1.6$ ). Während des Lastwechsels nehmen  $Q$  und  $S/V$  beim Relaxieren zu und bei erneutem Strecken ab, das jeweilige Niveau der Intensität (bei gleichen Elongationen) steigt leicht an. Die Streubilder zeigen während des Versuchs die Formation einer Schichtlinie, wie in Abb. 4.46 verdeutlicht. Diese Schichtlinie wird bei jedem Zyklus intensiver und ist an den relaxierten Positionen deutlich stärker.

Abbildung 4.47 veranschaulicht das Verhalten der Nanostruktur bei dem Experiment. Während des ersten Streckens auf  $\lambda_s = 2.6$  findet eine Umstrukturierung des Lamellensystems statt (in **a** sitzen sie quer zur Streckrichtung, in **b** schon parallel dazu). Die Orientierung dreht in die Streckrichtung, wie schon in dem dynamischen Versuch beschrieben (Unterabschnitt 4.2.2). Position **e** ist der erste Relaxationspunkt des Zyklus'. Hier gibt es eine erste Andeutung auf zwei Komponenten im CDF-Peak (aus äquatorialer Streuung und Schichtlinien im Streubild resultierend). Die breitere dreieckige Komponente steht für Lamellen, die dünne überlagerte steht für Mikrofibrillen. Letztere bilden sich erst beim Strecken (in Abschnitt 4.2.2.1 erläutert). Es sieht so aus, als wenn die Modifikation der Komponenten der Peaks nur an den relaxierten Positionen stattfindet (**e**, **f** und **g**) und sie an den gestreckten Positionen erhalten bleibt (**b**, **c** und **d**). Das Verhalten kann aber auch anders sein, später mehr dazu.

Das eingezeichnete Strukturmodell könnte dieses Verhalten insofern erklären, dass die Lamellen im gestreckten Zustand Schwachstellen bekommen oder brechen und erst bei der Relaxation Verschiebungen unterlaufen, die die Lücken



**Abbildung 4.46.** Schichtstruktur des letzten Bildes des Zyklus'. Streubild (oben) und CDF (unten) zeigen unterschiedliche Bereiche. Das Streubild und sein 3D-Plot sind in logarithmischer Skala. Die 2D-CDF ist logarithmisch in absoluten Werten und ihr 3D-Plot nicht logarithmisch dargestellt (zwecks bestmöglicher Visualisierung der Schichten). Streckrichtung ist  $s_3$  (bzw.  $r_3$ )



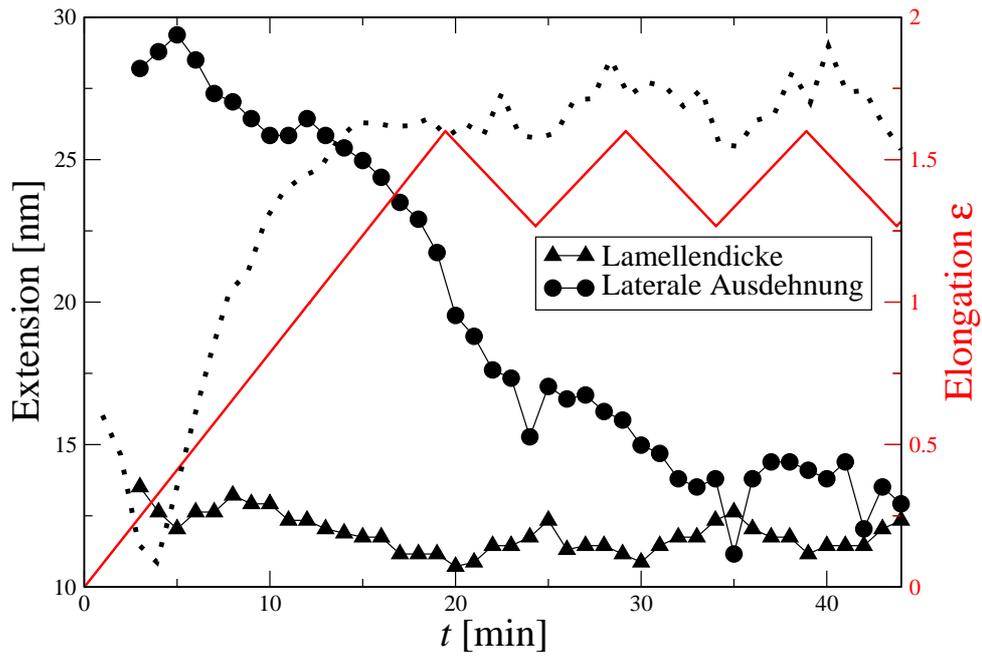
**Abbildung 4.47.** Dreidimensionale Darstellung der CDFs (positive Seite) während des Zyklisierens von UHMWPE. Die Streckrichtung ist mit einem Pfeil angedeutet. Ein Modell der möglichen lamellaren Struktur ist eingezeichnet

sichtbar werden lassen. Diese Lücken werden als *soft-phase-needles* bezeichnet und bestehen nur aus amorpher Phase. Ein Blick auf die Streukraft  $Q$  und die interne Oberfläche  $S/V$  hilft weiter. Beide Werte nehmen immer dann zu, wenn relaxiert wird (Abb. 4.45). Eine Zunahme der internen Oberfläche kann entweder durch Brechen der Lamellen oder durch Neubildung von Kristallen erreicht werden (Hohlräume oder voids müssten sich durch eine überaus starke Zunahme der Streukraft bemerkbar machen).

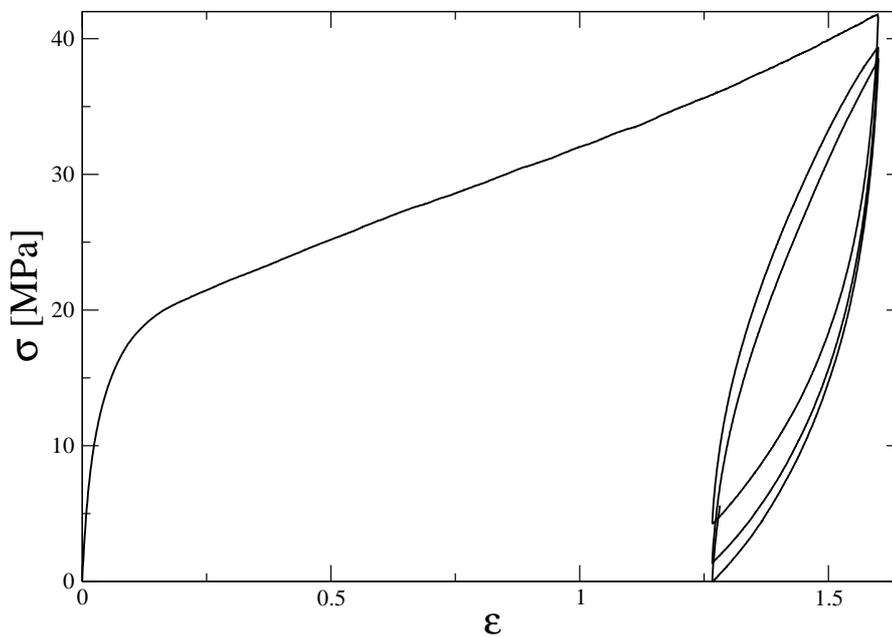
Aus dem Maximum der CDF (gepunktete Linie in Abb. 4.48), das von den Mikrofibrillen bestimmt wird, geht hervor, dass ihr Anteil beim Strecken steigt. Wie in den *Grundlagen/Informationsgehalt der CDF* erwähnt, ist das Maximum ein Maß für die Anzahl bei konstanter Ausdehnung. Die Ausdehnung der Fibrillen ändert sich im Gegensatz zu der der Lamellen nicht. Wenn der Fibrillenanteil beim Strecken steigt und beim Relaxieren sinkt (ein Fall von streckinduzierter

Kristallisation / relaxationsinduziertem Schmelzen), muss die Änderung in der Streukraft in deutlich überwiegendem Maße von den Lamellen verursacht werden. Die Zunahme von Fibrillen verursacht zwar eine Zunahme von  $Q$  und  $S/V$ , diese wird aber von dem Verhalten des Lamellensystems übertönt.

Abbildung 4.48 zeigt die Entwicklung der Lamellendicke und ihre laterale Ausdehnung während des Lastwechselversuchs. Eine Langperiode ist während der Zyklen nicht auszumachen, es sind somit keine Vorzugsabstände vorhanden. Die Dicke folgt den Zyklen insofern, dass sie zunimmt sobald relaxiert wird und beim Strecken wieder abnimmt. Zwar sind die Größenunterschiede nicht drastisch (Werte oszillieren um die 12 nm) sind aber sichtbar. Die laterale Ausdehnung nimmt kontinuierlich ab. Dennoch wird die Steigung der Abnahme von Zyklus zu Zyklus geringer. Bei den relaxierten Positionen ist sie sogar kurz konstant. Das Material scheint sich auf eine bestimmte Ausdehnung einzustellen (rund 14 nm).



**Abbildung 4.48.** Resultate der zyklischen Messung an UHMWPE (zyklisiert). Mittlere Lamellendicke und laterale Ausdehnung sind dargestellt, sowie die Elongation und das Maximum der CDF (gepunktete Linie)



**Abbildung 4.49.** Spannung als Funktion der Elongation beim zyklischen Lastwechsel an UHMWPE

Zusammengefasst: Beim Strecken im Zyklus fallen  $Q$ ,  $S/V$  und Lamellendicke. Das Maximum der CDF steigt. Beim Relaxieren ist das Verhalten genau umgekehrt. Die Laterale Ausdehnung nimmt ab, stärker beim Strecken. Die Schlussfolgerung dieser Parametervariation ist, dass dünne Lamellen während des Streckens komplett schmelzen (Abnahme von  $Q$ ) und dicke ausgedehnte von außen schmelzen (Abnahme der Ausdehnung). Des Weiteren bilden sich beim Strecken Mikrofibrillen. Ein kleiner Anteil dieser schmilzt wieder beim relaxieren (Maximum der CDF). Wenn Lamellen zugunsten von Mikrofibrillen verschwinden, ermüdet das Material. Das ist schon beim zweiten Zyklus deutlicher als beim Ersten (siehe Abb. 4.49).

## 4.3 SAXS-Mikrotomographie an Werkstoffen

### 4.3.1 Einleitung

Absorptionstomographie mit Mikrostrahl wird an Synchrotronen schon seit gut zehn Jahren erfolgreich eingesetzt [61]. Durch Abtasten über die Probenbreite  $x$  (scannen) und Drehen der Probe (Winkel  $\phi$ ) wird, wie in einem medizinischen Computertomographen, eine Serie von Absorptionswerten pro Rotationswinkel  $\phi$  aufgenommen. Aus diesen Projektionen lässt sich die interne Dichteverteilung des untersuchten Materials rekonstruieren. Nicht bei allen Materialien werden Strukturunterschiede durch Absorptionstomographie deutlich. Der Dichteunterschied, der die Differenzen in der Absorption hervorruft, muss groß genug sein. Diese Dichteverteilung wird allein aus den Absorptionswerten berechnet ( $I_0/I_1$ ), ein Streubild wird bei Absorptionsmessungen grundsätzlich nicht aufgenommen und somit nicht rekonstruiert. Autoren wie Riekel [150, 64] führten zwar Scans (nur transversales Abtasten) an Fasern durch (5–9 Schritte) und zeigten die erhaltenen Streubilder, diese bleiben dennoch nur Projektionen, die über die durchstrahlte Struktur mitteln.

Die Idee, dass die einzelnen SAXS-Streubilder wieder rekonstruiert werden, ist hingegen neu. Grundsätzlich gilt, dass Streubilder (Projektionen) genau wie einzelne Absorptionswerte rückprojiziert werden können. Ein Unterschied liegt in der Rechenzeit, besteht der Absorptionswert aus einem einzigen numerischen Wert, hat ein Streubild bis zu  $1024 \times 1024$  (über eine Million) dieser Werte. Die Gesamtzahl der Streubilder hängt von dem Probendurchmesser und der Strahlbreite ab (Anzahl der Abtastschritte) und der daraus resultierenden Anzahl der Winkel, bei denen jeweils abgetastet wird. Bei einem Probendurchmesser von

6 mm können es z.B. 768 Streubilder werden. Erstmals hat man die Möglichkeit, interne Nanostruktur lokal zu beobachten, ohne die Probe zu zerstören.

Das Ausgangsmaterial für die Tomographiescans sind spritzgegossene Polyethylenstäbe mit einem Durchmesser von 6 mm. Durch das Herstellungsverfahren besitzen sie unterschiedliche Struktur entlang des Radius<sup>4</sup>, es existieren also Gradienten. Die gesamte Probe ist aber als fasersymmetrisch anzusehen. Mit einem üblichen SAXS-Aufbau wird die Probe über das ganze ausgeleuchtete Volumen gemittelt (also Strahlgröße mal Probendicke). Die Auflösung eines solchen Tomogramms ist sehr grob, bei unserer 6 mm breiten Probe und einer Strahlbreite von 2 mm bekäme man  $3 \times 3$  aufgelöste Positionen. Es gibt die schon zuvor erfolgreich durchgeführte Möglichkeit des Sezierens der Probe [153], die dennoch eine räumliche Begrenzung in der Auflösung hat (eine Probendicke unter 0,3 mm ist grundsätzlich nicht realistisch für SAXS-Experimente).

Seit HASYLAB's Beamline BW4 über einen Mikrofokus verfügt (Be-Linsen), bietet sich die Möglichkeit, sehr kleine Probenbereiche zu bestrahlen. Der Mikrofokus kann bis auf 20  $\mu\text{m}$  Breite herabgesetzt werden und ermöglicht somit Schrittweiten während des Abtastens in dieser Größenordnung. Sind größere Schrittweiten erwünscht, kann entweder der Strahl verbreitert oder Lücken in der Abtastrichtung in Kauf genommen werden. Die Idee und erste Umsetzung stammt von der Gruppe von Christian Schroer (heute Uni Dresden) und M. Kuhlmann vom HASYLAB[154, 155]. Die Idee, rekonstruierte SAXS-Bilder zur Nanostrukturinterpretation zu nutzen, ist zusammen mit unserer Arbeitsgruppe entstanden.

---

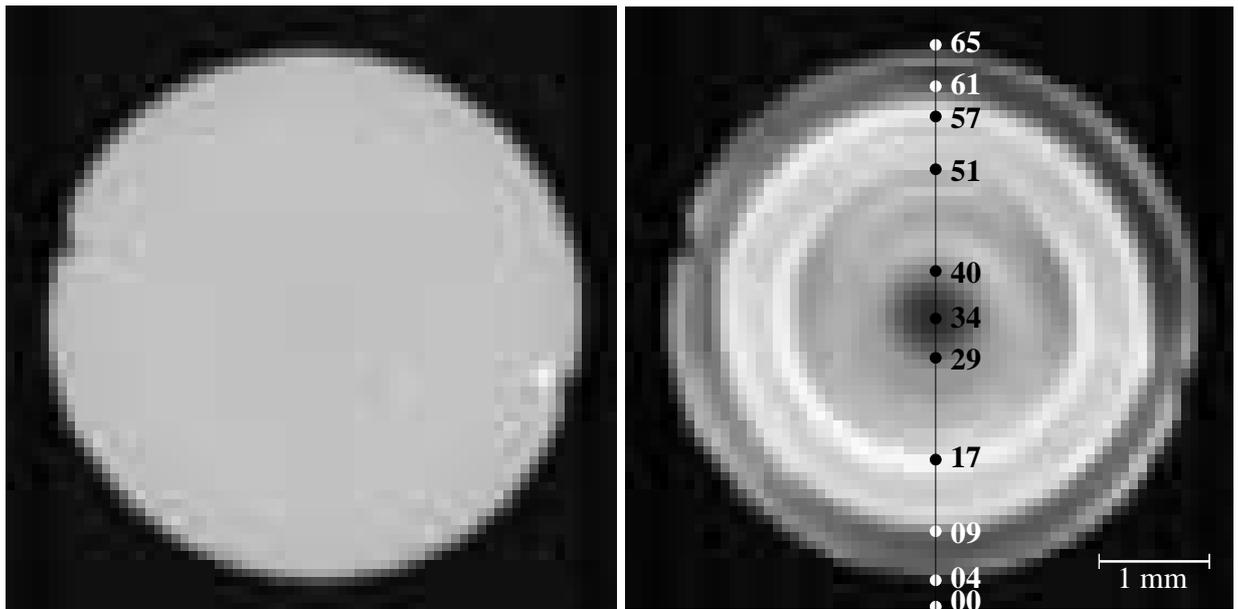
<sup>4</sup>Diese Spritzgussstäbe wurden schon unter normalen SAXS/WAXS-Bedingungen untersucht. Sie weisen eine Kern-Schalestruktur auf [95, 151, 152].

### 4.3.2 Durchführung und Rekonstruktion

Das tomographierte Objekt ist der fasersymmetrische PE-Stab mit 5.5 mm Durchmesser (Materialbeschreibung siehe Abschnitt 3.1.3). Der fokussierte (Be-Linsen) Primärstrahl ist 57  $\mu\text{m}$  breit und 39  $\mu\text{m}$  hoch (auf der Probe). Der Abstand zum Detektor (MARCCD-165) beträgt 1871 mm, die Belichtungszeit pro Streubild ist 20 s. In der Translation (Abtasten) werden 69 Schritte mit einer Schrittweite von ca. 80  $\mu\text{m}$  gemacht ( $69 \times 80 \mu\text{m} = 5.52 \text{ mm}$ ). Insgesamt wird 101 Mal abgetastet und durch kleine Rotationswinkel ( $\phi \approx 1.8^\circ$ ) eine Gesamtrotation von  $180^\circ$  vollführt. Da die Probe fasersymmetrisch ist, sind keine kompletten  $360^\circ$  notwendig. Die gesamte Messung dauert mindestens 38 Stunden (Detektorauslesen und Probenbewegung nicht inbegriffen). Wir erhalten rund 7000 Streubilder und Absorptionswerte ( $I_1/I_0$ ) in dieser Zeit. Die Werte der Translation und Rotation werden von einem in C++ geschriebenen Programm (tomo.c) erst berechnet (aufgrund des Probendurchmessers und der Strahlbreite) und dann an die HASYLAB-Motorensteuerung übergeben. Diese wird dann mit der Bildaufnahmesteuerung koordiniert und läuft quasi automatisch.

Die Absorptionswerte,  $\mu(x,y)$ , sind schnell rekonstruiert (jede Abtastung ist eine Projektion),  $I_1 = I_0 \exp \left\{ - \int \mu [x(s,r), y(s,r)] ds \right\}$ . Das Resultat ist ein homogenes Absorptionstomogramm (Abb. 4.50 links). Die Rekonstruktion der gestreuten Intensität (aus den Streubildern) liefert schon ein ganz anderes Bild (Abb. 4.50 rechts). Es sind deutlich mehrere Zonen zu sehen (schalenförmig angeordnet).

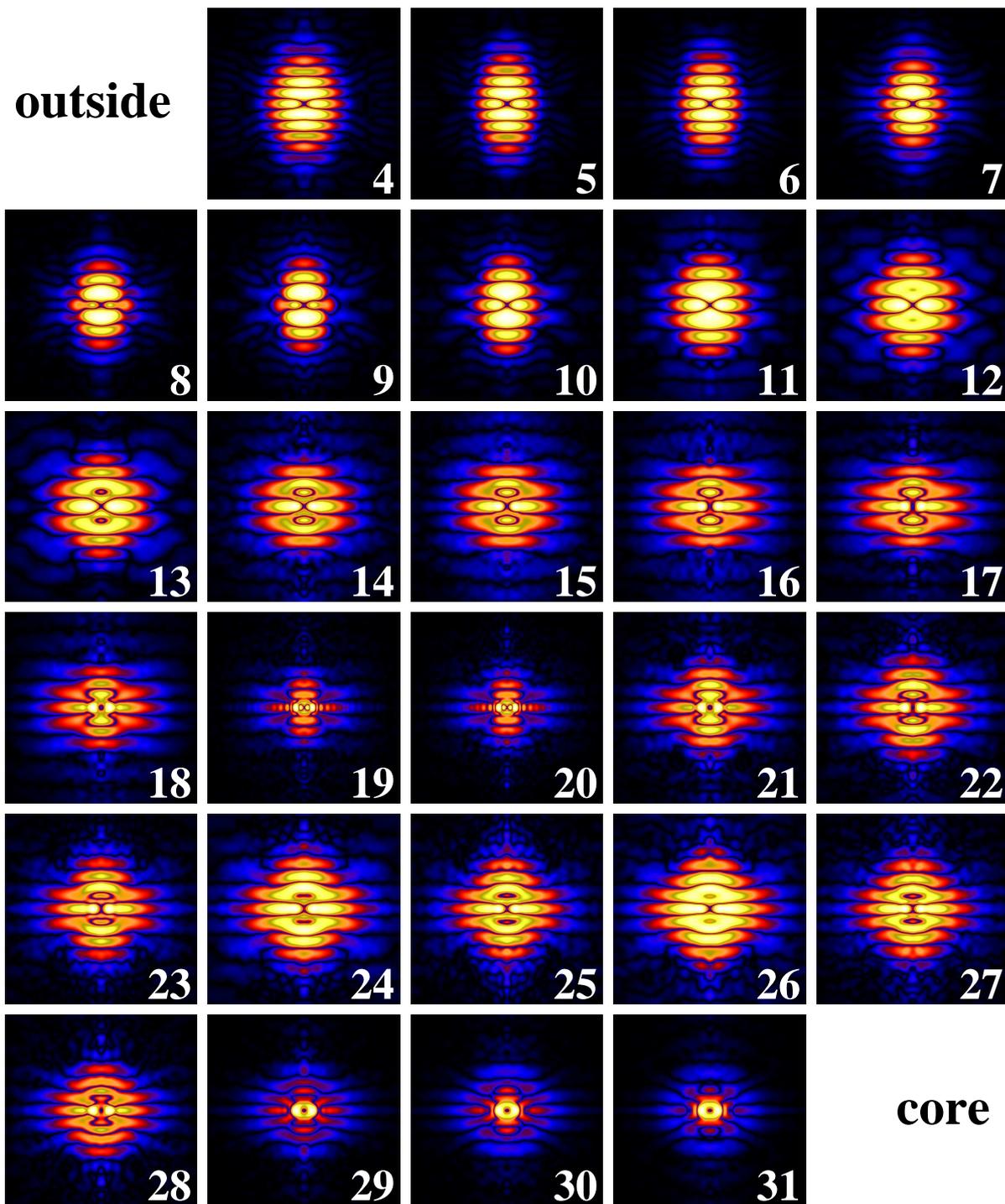
Die Rekonstruktion der Streubilder ist deutlich aufwendiger als die der Absorptionswerte. Die genaue Methode der Rekonstruktion ist beschrieben [154, 78]. Die rekonstruierten SAXS-Bilder haben eine Größe von  $128 \times 128$  Quadratpixeln. Die Verkleinerung beruht auf Rechenkapazität (in der Originalgröße, wie aufge-



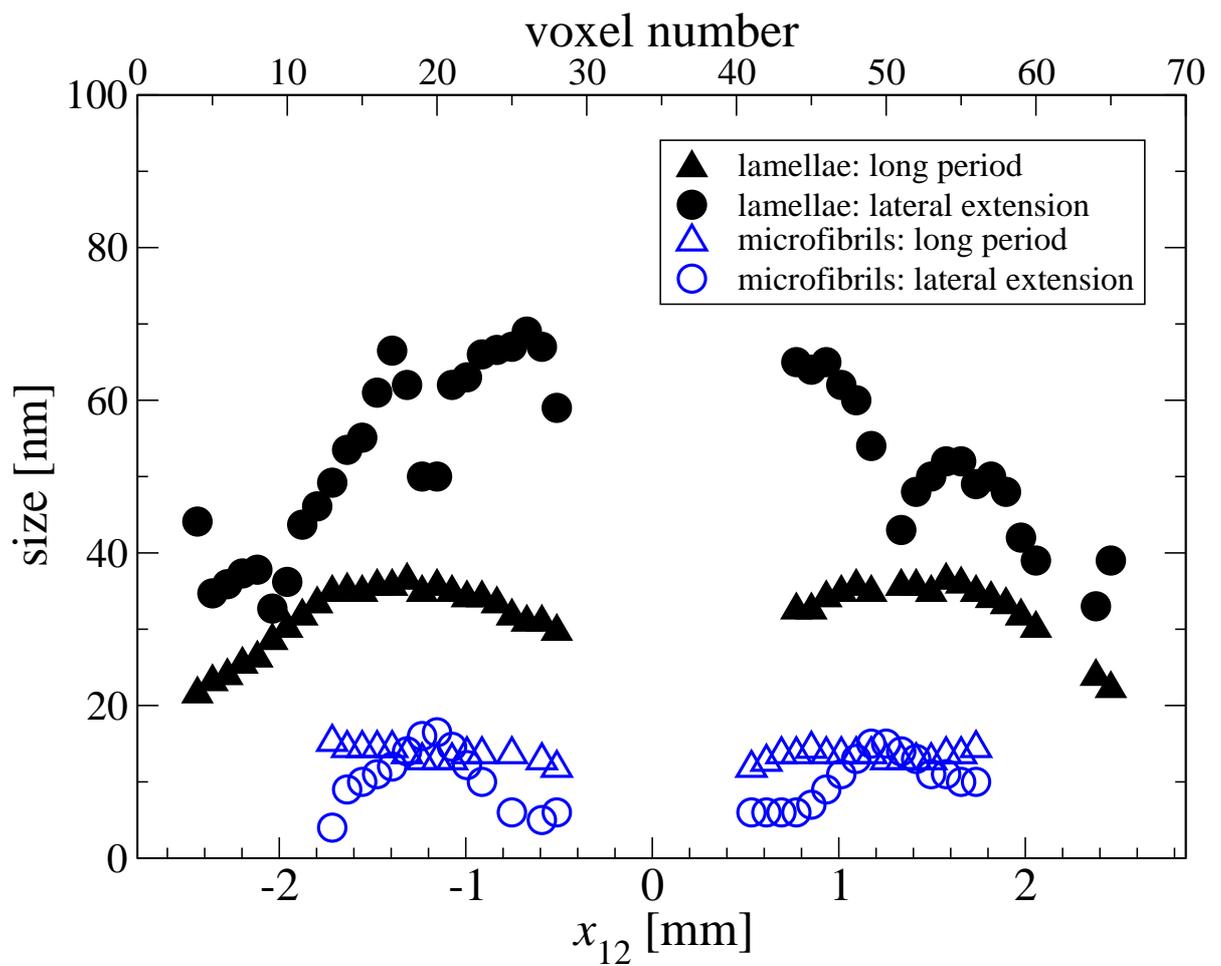
**Abbildung 4.50.** Tomographische Rekonstruktion der Absorptionen (links) und der gestreuten Intensitäten (rechts) des PE-Spritzgusstabes. Jedes Pixel (Bildpunkt) gehört zu einem rekonstruierten Voxel (Volumeneinheit in der Probe). Die eingezeichneten Ziffern korrespondieren mit den Indizes der radialen Streubilder

nommen, dauert es 64 Mal so lange). Die 128er-Bilder werden in PV-WAVE<sup>®</sup> auf  $512 \times 512$  Pixel aufgeblasen, dies passiert mit Interpolation der Intensitätswerte in jedem Pixel. Danach findet die gewohnte Verarbeitung statt: Maskierung und Wiederherstellung ungültiger Flächen und die Transformation zur CDF (wie in Abschnitt 2.6 beschrieben). Jetzt sind wir in Besitz der Information über die Nanostruktur (durch die CDF visualisiert) im Inneren des PE-Stabes mit einer Auflösung von  $40 \mu\text{m}$ . Es scheint vorteilhaft, sich die Struktur über den Radius anzusehen. Abbildung 4.51 zeigt dieses von außen nach innen.

Die Auswertung der CDFs ist in Abb. 4.52 zusammengefasst, es sind Langperioden und laterale Ausdehnung der Lamellen sowie der Mikrofibrillen ermittelt worden. Auffällig ist die Symmetrie auf beiden Seiten (von leichten Abweichungen abgesehen). Obwohl es von vornherein bekannt ist, wird die Fasersymmetrie



**Abbildung 4.51.** CDFs der radialen Sektion von außen nach innen mit ihren Indizes (wie in Abb. 4.50). Dargestellt sind absolute Werte (Domänengrößen und Langperioden)



**Abbildung 4.52.** Strukturparameter aus den rekonstruierten SAXS-Bildern durch einen Querschnitt der Probe

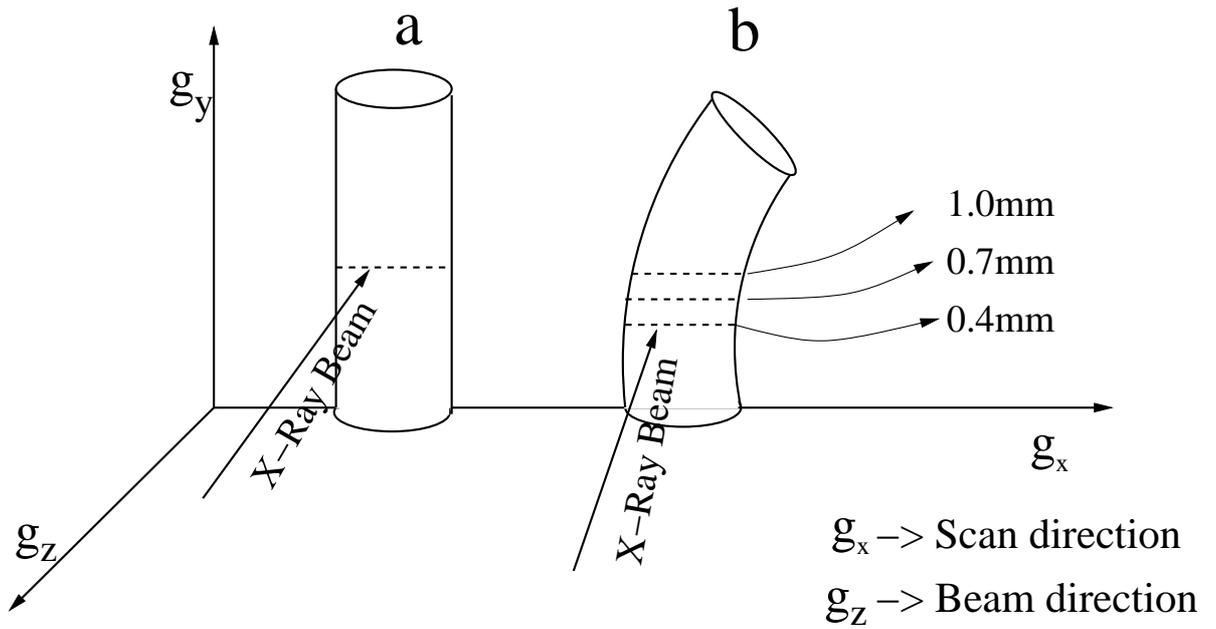
der Probe verdeutlicht. Im Zentrum der Probe können keine eindeutigen Werte ermittelt werden aufgrund von Rekonstruktionsfehlern.

### 4.3.3 Nicht symmetrische Probe

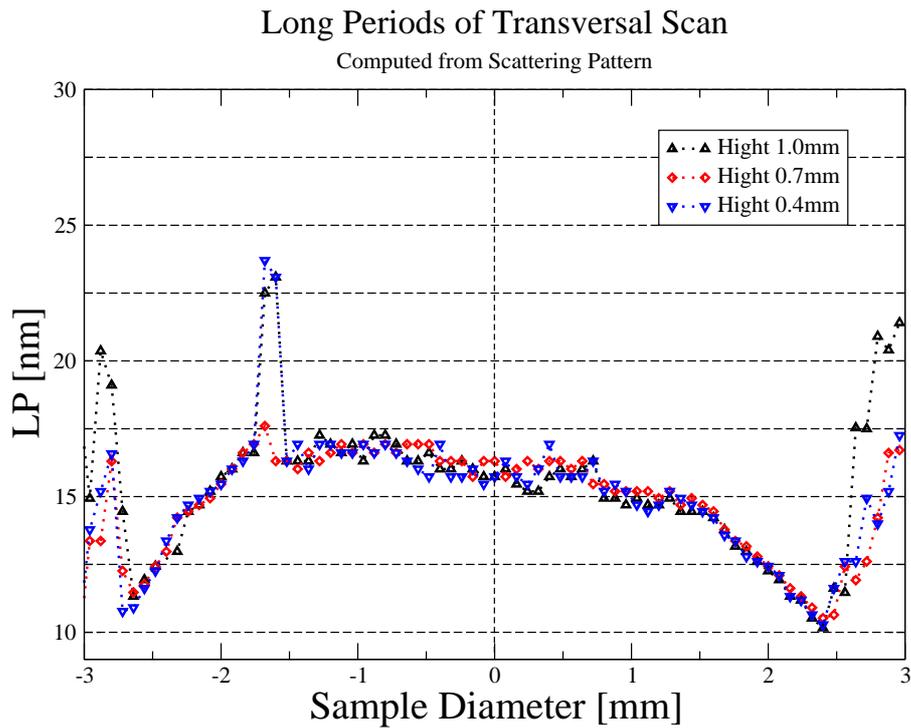
Nachdem die SAXS- $\mu$ CT ein so schönes Ergebnis für eine symmetrische Probe liefert, stellt sich die Frage, ob bei Proben mit Strukturgradienten 'rechts und links' vom Zentrum eine  $\mu$ CT durchführbar ist. Für diesen Zweck muss eine Probe verwendet werden, die mit Sicherheit diese Asymmetrie aufweist und das Ergebnis soll mit dem vorigen Experiment komparabel sein. Als beste Lösung schien es, einen PE-Spritzgussstab zu biegen. Es sollten sich Unterschiede auf der gezogenen und der gestauchten Seite zeigen. Aufgrund der langen Messzeit einer Tomographie am Synchrotron (mehr als 36 Stunden) wird eine gebogene Probe zuerst nur abgetastet (Longitudinalscan). Strukturparametervariationen, wenn auch verschmiert und gemittelt, müssen dennoch sichtbar werden. Für diesen Zweck wird am HASYLAB ein kleines Biegewerkzeug angefertigt. Im Grunde ist es eine Befestigung für den stehenden PE-Stab, an dem ein Draht befestigt wird, der mit einer Schraube angezogen wird und die Probe biegt.

Da *a priori* nicht klar ist, ab welcher Biegung Veränderungen der Nanostruktur auftreten, werden mehrere Longitudinalscans durchgeführt: drei Spannungen und, zwecks Ermittlung der optimalen Scanhöhe, drei Höhen. Insgesamt somit neun Scans. Die Strahlbreite wird diesmal vergrößert und auf 80  $\mu$ m gesetzt. In dieser Situation haben wir, bei einer Schrittweite von 80  $\mu$ m und 75 Schritten, keine Lücken zwischen den Schritten. Abbildung 4.53 veranschaulicht den Aufbau der gebogenen Probe im Vergleich zum vorigen Experiment.

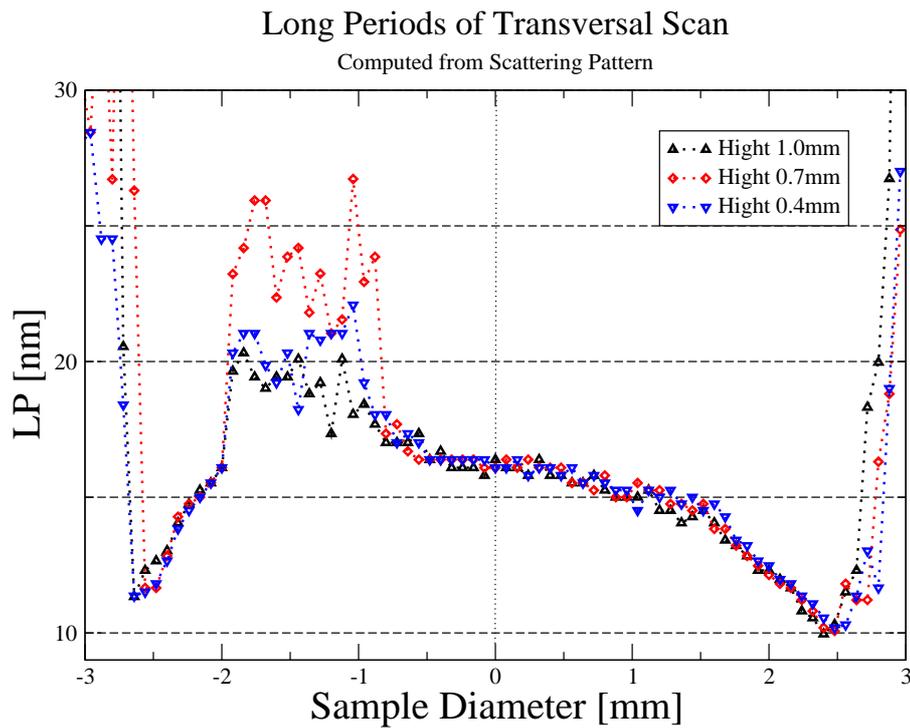
Die erhaltenen Streubilder werden wie gehabt behandelt und ausgewertet. Abbildungen 4.54 bis 4.56 zeigen die ermittelten Langperioden als Funktion des Probendurchmessers. Es sind deutliche Unterschiede in den Steigungen der Langperioden rechts (gestauchte Seite) und links (gezogene Seite) bemerkbar. Die



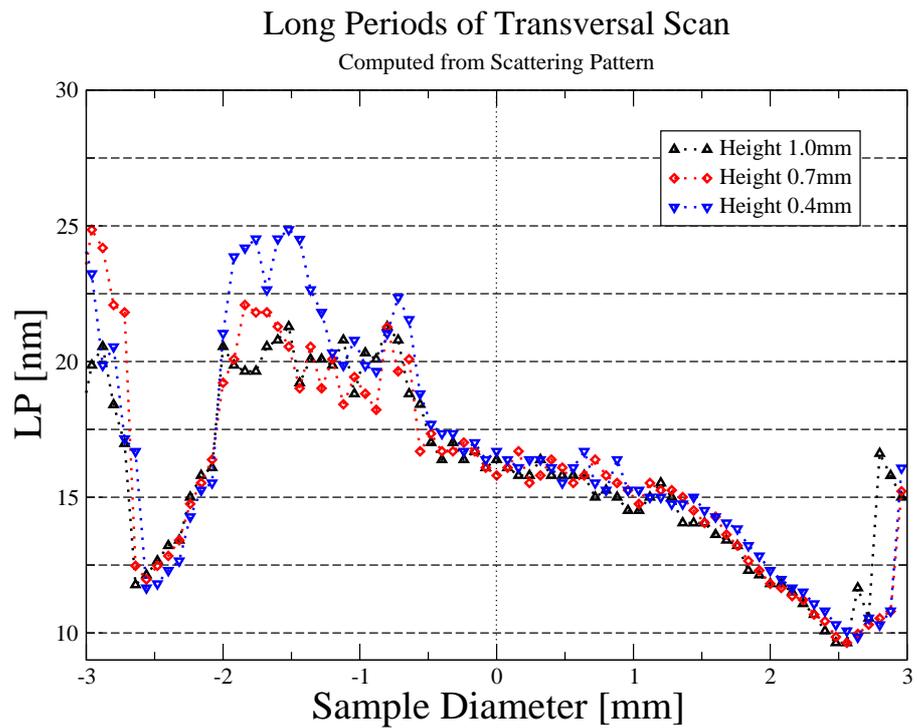
**Abbildung 4.53.** Schematische Darstellung der nicht gebogenen (links) und der gebogenen (rechts) Probe. Drei Scanhöhen sind eingezeichnet



**Abbildung 4.54.** Langperioden der gebogenen Probe als Funktion des Durchmessers mit der **ersten** Spannung/Biegung. Abweichende Werte (rechts und links) liegen außerhalb der Probe. Bei -1.6 mm ist auch ein Ausrutscher im Prinzip ohne Bedeutung. Deutliche Unterschiede in dem Anstieg rechts und links sind sichtbar



**Abbildung 4.55.** Langperioden der gebogenen Probe als Funktion des Durchmessers mit der **zweiten** Spannung/Biegung. Abweichende Werte (rechts und links) liegen außerhalb der Probe mit der ersten Spannung/Biegung. Die Region mit ausreißenden Werten (zwischen -1 und -2 mm) ist größer geworden



**Abbildung 4.56.** Langperioden der gebogenen Probe als Funktion des Durchmessers mit der **dritten** Spannung/Biegung. Abweichende Werte (rechts und links) liegen außerhalb der Probe. Die Region mit ausreißenden Werten (zwischen -1 und -2 mm) ist noch größer geworden

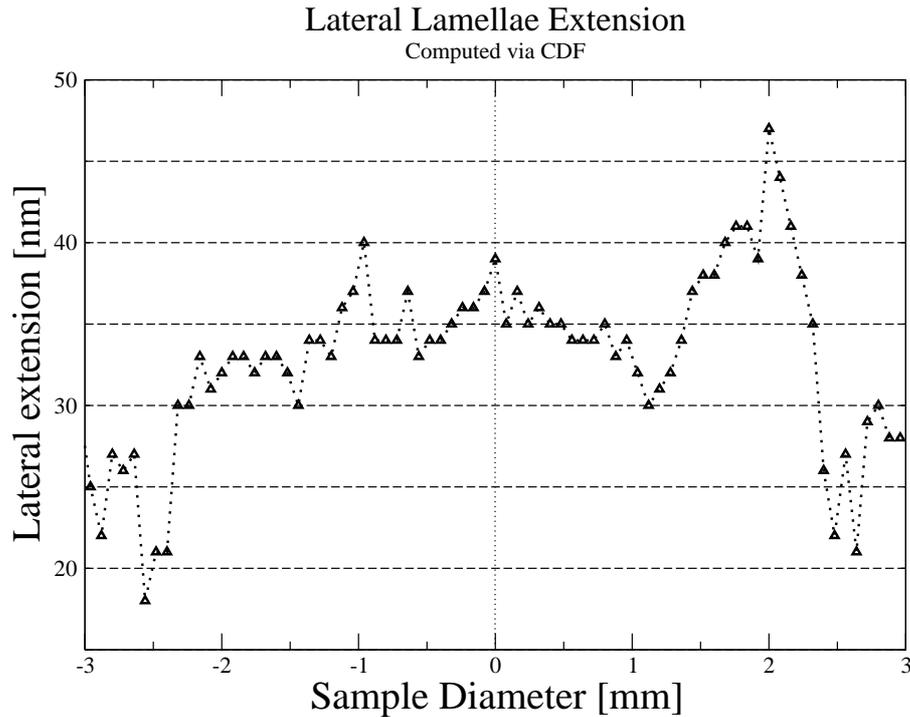
**Tabelle 4.3.** Steigungen der Langperiode (rechts und links) als Funktion der Biegung der Probe

Biegungsnr.	Steigung links [nm/mm]	Steigung rechts [nm/mm]
1	6.8	-4.5
2	7.1	-5.1
3	9.6	-4.4

verschiedenen Scanhöhen zeigen hingegen keine Unterschiede, sie liefern für die jeweilige Dehnung immer die gleichen Werte. In Tabelle 4.3 sind die Variationen der Steigungen zusammengefasst.

**Links** (gezogene Seite) ist eine kontinuierliche Zunahme der Langperiode zu beobachten. Es sieht so aus, als würden die Lücken zwischen den Lamellen größer (Dehnung der amorphen Schichten). Ein zusätzliches Wachstum der Lamellendicken würde sich nicht in den Langperioden manifestieren, ist aber unwahrscheinlich. Die laterale Ausdehnung der Kristalllamellen hingegen könnte durchaus mittels streckinduzierter Kristallisation zunehmen. In Abb. 4.57 ist die laterale Ausdehnung des ersten Spanns bei Höhe 0.7 mm dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass über die ganze Probe gemittelt wird. Dennoch scheint ein Gradient sichtbar, zwischen 1 und 2 mm auf der gestauchten Seite (rechts) ist ein deutlicher Anstieg erkennbar, der sich auf der linken Seite nicht manifestiert (eine Art relaxationsinduzierte Kristallisation?). Dennoch operieren wir hier nicht im dynamischen Modus (siehe Streckexperimente), Aussagen über dieses Verhalten sind daher nicht möglich.

**Rechts** (gestauchte Seite) sind die Steigungen deutlich geringer. Der Anstieg nimmt bei der dritten Biegung sogar ab. Das könnte auf ein Zusammenstauchen der amorphen Schichten hindeuten. Zusammengefasst verhalten sich alle Höhen, über die abgetastet wird, gleich. Man kann also mit einer beliebigen arbeiten. Die



**Abbildung 4.57.** Laterale Ausdehnung der Lamellen der gebogenen (erste Spannung) PE–Probe als Funktion des Durchmessers

verschiedenen Spannungen zeigen zunehmend stärkere Gradienten der Strukturveränderung. Die maximal anwendbare Spannung ist jedoch begrenzt, bei dem Versuch, die Probe noch etwas weiter zu biegen (das wäre der vierte Spannungswert gewesen), ist diese gebrochen. Somit ist die zweite Spannung aussagekräftig und dennoch sicher (stabil). Insgesamt scheinen diese Ergebnisse als Machbarkeitsstudie für eine komplette SAXS– $\mu$ CT an einer gebogenen Probe genügend aussagekräftig zu sein.

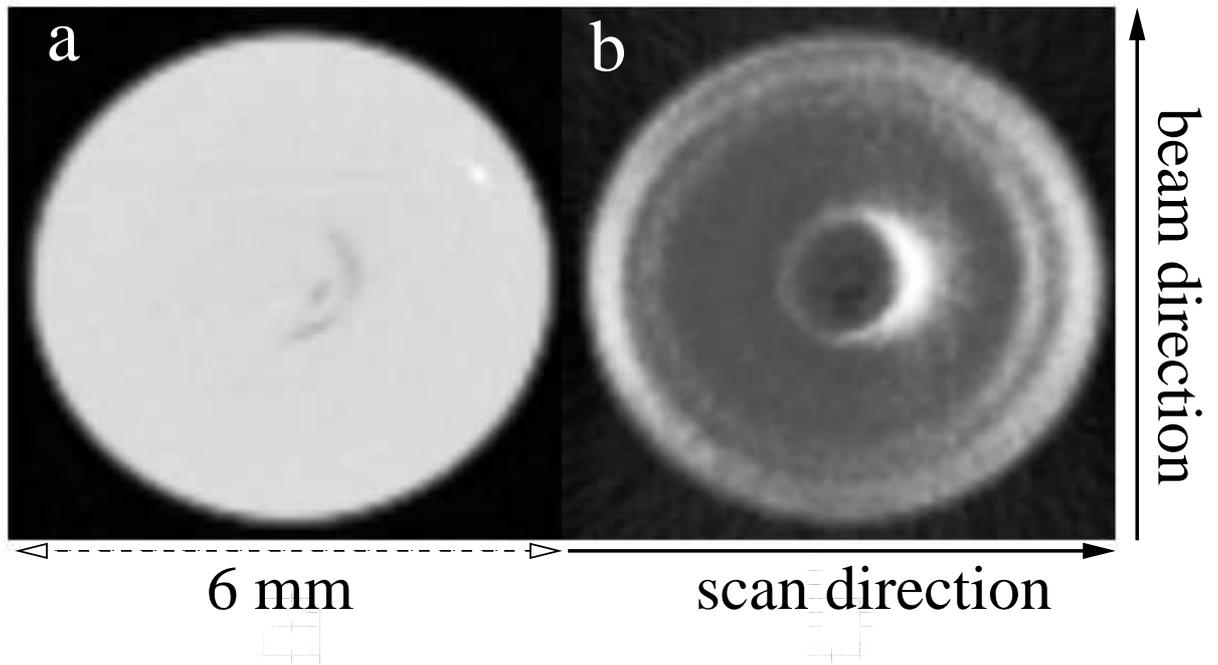
**Tomographie der gebogenen Probe** Mit einem so präparierten PE–Stab wie vorher beschrieben wird eine komplette Tomographie durchgeführt.

Der Versuch wird an der Messstrecke BW4 (HASYLAB) mit einem Abstand von Probe zu Detektor von 2167 mm durchgeführt (SAXS–Bedingungen). Der Synchrotronstrahl ist diesmal mittels Be–Linsen auf 40  $\mu$ m Breite reduziert. Die Schritt-

weite in der Abtastrichtung beträgt  $80\ \mu\text{m}$ . Bei einem Probendurchmesser von  $5.5\ \text{mm}$  (gleiche Probe wie zuvor) ergeben sich  $5500/80 = 68.75$ , also werden 69 Schritte pro Scan gemacht. Die Probe wird (aus Zeitgründen) nur um  $180^\circ$  gedreht, dies scheint sinnvoll, da sie immer noch symmetrisch sein sollte (wenn auch nicht mehr zwingend fasersymmetrisch). Die Belichtungszeit wird auf 10 Sekunden reduziert (gegenüber der 20 s bei der Tomographie an der nicht gebogenen Probe), da sich ein gutes S/N-Verhältnis zeigt. Dies mag darauf beruhen, dass der Strahl um die Hälfte reduziert wird (auf  $40$  statt  $80\ \mu\text{m}$ ) und deutlich mehr Intensität pro Volumen (Brillanz) hat. Trotz dieser beiden Halbierungen (nur um  $180^\circ$  drehen und 10 s belichten) dauert das Experiment 25 Stunden. Es werden insgesamt 3864 Streubilder (rund 8.5 Gigabyte) aufgenommen. Der Drehwinkel beträgt rund  $3.2^\circ$  pro Abtastserie. Zwei Serien müssen wiederholt werden, da eine Unterbrechung des Strahls (neuer *run* zwecks Injektion von Elektronen in den Speicherring) die Serien unbrauchbar macht.

Die Rekonstruktion des Tomogramms (mit *tomo.c* durchgeführt) erwies sich als nicht einwandfrei. Fast jedes rekonstruierte Streubild zeigt Überlagerungen von Schichten und stark negative Werte (für ein Streubild eigentlich nicht möglich). Aus diesem Grund lässt sich aus dem rekonstruierten Bild keine CDF errechnen. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht mehr möglich, ein Programm zu entwickeln, das unter PV-WAVE<sup>®</sup> eine komplette tomographische Rekonstruktion ermöglicht. Als einzige Rettungsmöglichkeit bleibt die Observation der Streubilder im reziproken Raum.

Der einfachste Strukturparameter, der sich aus den Streubildern extrahieren lässt, ist der Langperiodenpeak. Da sich in den rekonstruierten Bildern mehrere Peaks überlagern, wird der mit der jeweils höchsten Intensität als Hauptpeak gewählt. Die Werte, die als Langperiode ermittelt werden, sind mit denen der



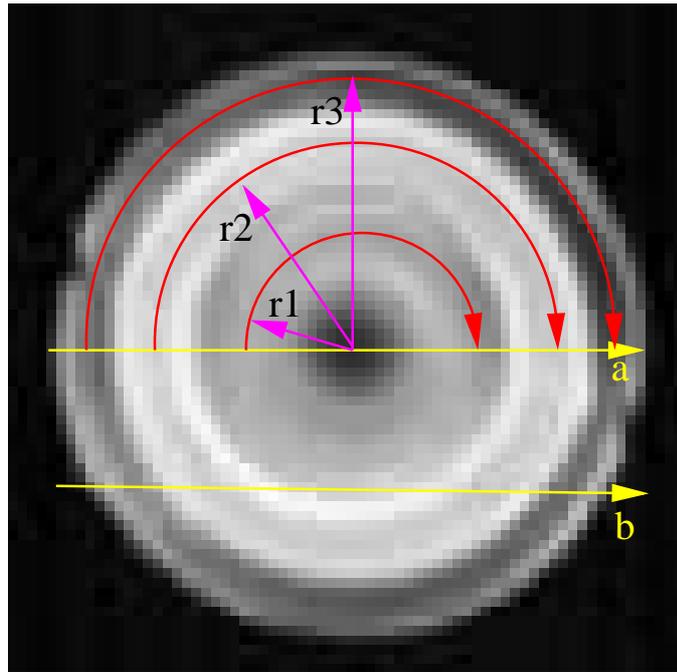
**Abbildung 4.58.** Rekonstruierte Absorptionswerte **a** und gestreute Intensitäten (Streu-  
kraft  $Q$ ) **b** der Tomographie des gebogenen PE-Stabes. Strahl- und Abtastrichtung sind angedeutet

nicht gebogenen Probe nicht komparabel. Dennoch können Änderungen in der Steigung ausgemacht werden. Die rekonstruierten Absorptionswerte (Differenz aus Intensität vor und nach der Probe)–**a** und die rekonstruierten gestreuten Intensitäten (integrierte Streukraft)–**b** sind in Abb. 4.58 dargestellt. Das Verhalten ist dem der nicht gebogenen Probe sehr ähnlich. In dem rechten Bild (**b**) ist ein wenig Anisotropie in gebogener Richtung (= scan direction) zu bemerken.

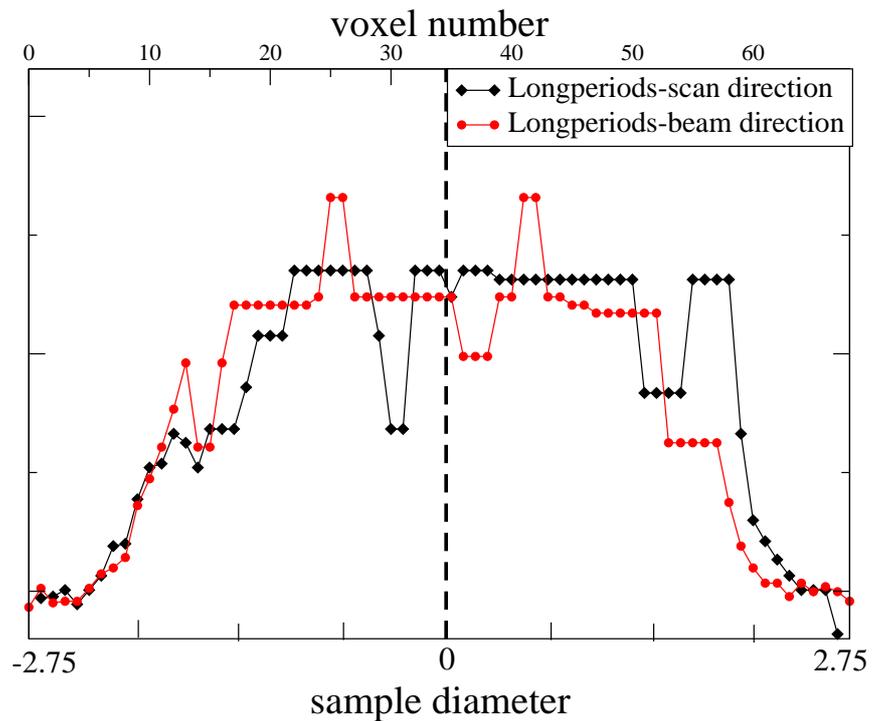
Abbildung 4.60 zeigt die Langperiodenwerte über den Probendiameter in Strahlrichtung und in Abtastrichtung. Während in Strahlrichtung noch Symmetrie besteht, ist in Abtastrichtung eine Verschiebung zu sehen. Dieses war auch schon beim nur-Abtasten der gebogenen Probe zu sehen.

Da jetzt eigentlich ein rekonstruiertes Tomogramm vorliegt, bieten sich Analysen in jede beliebige Richtung. Abb. 4.61 zeigt den Vergleich der Langperioden von dem Schnitt durch den Diameter (halbe Höhe der Probe) und durch ein Viertel der Höhe. Die Probenbreite ist hier natürlich geringer. Der Radius ist  $\sqrt{(2.75)^2 - (2.75/2)^2} \cong 2.38$  mm. Das ist durch gepunktete Linien angedeutet. Die Steigungen sind sehr ähnlich mit denen durch den Diameter. Das spätere Auftreten beruht auf der reduzierten Probenbreite.

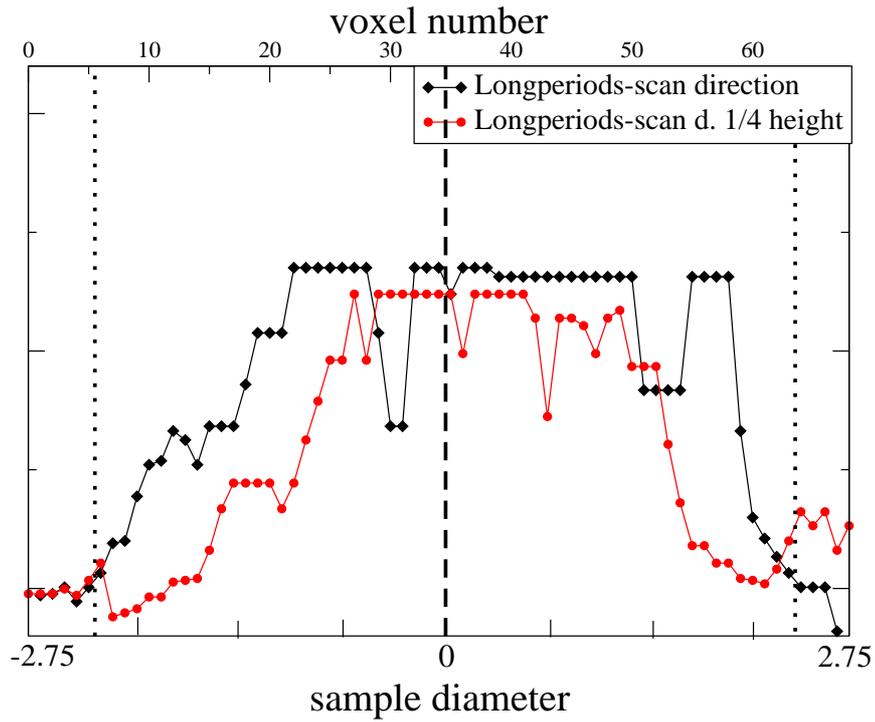
Eine interessante Richtung, in der die Struktur beobachtet werden kann, ist die, die mit konstantem Radius durch eine der Schalen führt. Dies ist in Abb. 4.59 mit roten Pfeilen verdeutlicht. Drei Radien werden abgefahren ( $r_1$  bis  $r_3$ ), die ermittelten Langperioden sind in Abb. 4.62 dargestellt. Deutliche Unterschiede sind sowohl in den drei Schalen als auch innerhalb einer Schale zu erkennen. Bei der gebogenen Probe scheinen im Inneren ( $r_1$  und  $r_2$ ) stärkere Veränderungen aufzutreten als in der äußeren Schale ( $r_3$ ). Die unterschiedliche Höhe der Langperiode in den Schalen wurde schon in den vorigen Abbildungen gesehen.



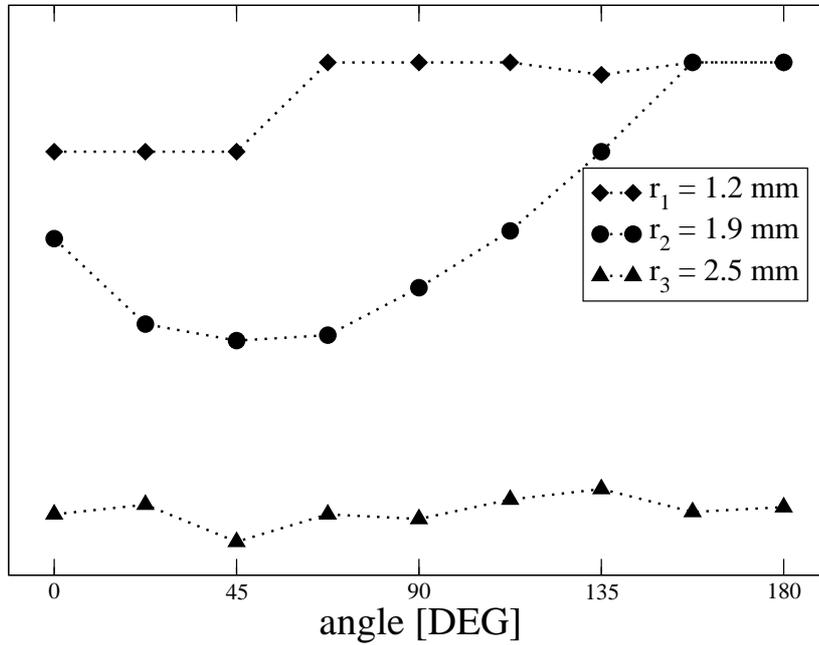
**Abbildung 4.59.** Darstellung der Richtungen, über die Langperioden extrahiert werden. a und b (gelbe Pfeile) sind in Abb. 4.61 aufgeführt, die Radien r1 bis r3 (rote Pfeile) in Abb. 4.62



**Abbildung 4.60.** Vergleich der Langperioden auf dem Diameter der gebogenen Probe in Strahlrichtung und quer dazu



**Abbildung 4.61.** Langperioden der gebogenen Probe durch den Durchmesser und durch 1/4 der Höhe. Die gepunkteten Linien zeigen den Probendurchmesser bei 1/4 Höhe



**Abbildung 4.62.** Langperioden für drei Radien der gebogenen Probe

### 4.3.4 Spar-Tomographie

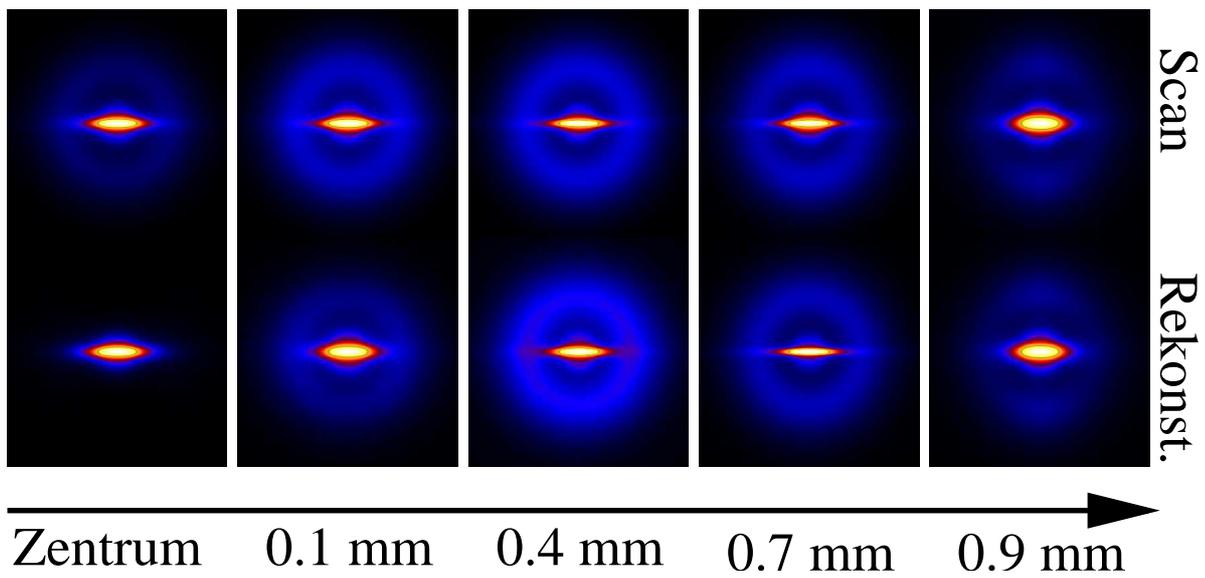
Bei Proben mit Fasersymmetrie besteht die Möglichkeit, eine Tomographie mit weniger Aufwand durchzuführen. Da die Probe bei jedem Rotationswinkel  $\phi$  die gleiche Abtastserie liefert, reicht eine einzige Abtastserie, um die komplette Information rekonstruieren zu können. Man kann die gleiche Abtastserie für jeden beliebigen Rotationswinkel neu verwenden. Dies reduziert die Messzeit um rund ein Hundertfaches. Bei der Rekonstruktion des Tomogramms lässt sich zusätzlich Rechenzeit einsparen, wie in den Grundlagen beschrieben.

Das Experiment wird an einer dünnen Faser (1.8 mm Durchmesser), die aus PET-Mikrofibrillen verstärktem PEBA (Polyether-Blockamid) besteht<sup>5</sup>, und 3fach kaltverstreckt wurde. Der Mikrostrahl ist 40  $\mu\text{m}$  breit, die Schrittweite ist 50  $\mu\text{m}$  und der Probe-Detektor-Abstand 1910 mm. Um Anwendbarkeit und Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wird die Faser einem Abtastscan unterzogen. Der gleiche Scan wird an der um 90° gedrehten Faser wiederholt. Beide Scans liefern identisch aussehende Bildserien. Eine Serie wird mit der neuentwickelten Methode der Spar-Tomographie-Rekonstruktion behandelt (inverse Abel-Transformation).

Abbildung 4.63 zeigt eine Auswahl der Originalbilder (Scan) und den tomographisch rekonstruierten als Funktion des Radius. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den rekonstruierten Serien und den Bildern aus den Scans. Es sind zwei Komponenten zu beobachten, ein isotroper Ring (der von dem PEBA-Copolymer verursacht wird) und einem äquatoralem Strich (von den PET-Mikrofibrillen). In der Rekonstruktion wird deutlich, dass der isotrope Ring bei 0.4 mm am stärksten und im Zentrum nicht vertreten ist. Auch der äquatoriale Strich ist in diesem Bereich schmaler als in dem einfachen Scan.

---

<sup>5</sup>Es handelt sich um ein sog. MFC (microfibrillar reinforced composite) mit 30% PET.



**Abbildung 4.63.** Einfacher Scan (obere Reihe) und rekonstruierte Streubilder (untere Reihe) an PEBA/PET. Bilder in logarithmischer Skala zeigen einen Bereich von  $\Delta(s_{1,2}, s_3) = 0.2 \text{ nm}^{-1}$

## 4 Ergebnisse und Diskussion

## 5 Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen erlauben neue Einblicke in die kristalline Nanostruktur eines polymeren Werkstoffes. Neu entstandene Methoden (Zyklischer Lastwechsel mit *in situ* SAXS und SAXS-Mikrotomographie) wurden angewandt. Es folgt eine Zusammenfassung nach Experimenttyp.

### Kristallisationsmechanismen des iPP

Isotaktisches hochorientiertes Polypropylen wurde auf seine Schmelz- und Kristallisationsmechanismen hin untersucht. Es zeigen sich komplexe Strukturen unterschiedlicher Größen. Während des Schmelzens sind primäre und sekundäre Lamellen gefunden worden, beide mit unterschiedlichen Dicken (als primär-stark/schwach und sekundär-stark/schwach eingestuft). Bei der Kristallisation zeigt sich eine deutliche Influenz der Kristallisationstemperatur. Es konnten während der isothermen Phase nur Lamellen- (ab 150 °C) und Lamellen/Blöckchen-Systeme (140 und 145 °C) erzeugt werden. Die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen erzeugen auch unterschiedliche Strukturen, nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Anhand der Tatsache, dass bei niedriger Temperatur und während des Abkühlens auf Raumtemperatur immer Blöckchen nachzuweisen sind, bestätigt sich STROBL's Modell der Lamellenentstehung über Blöck-

chen für die isotherme Kristallisation. Bei dem zweiten Aufschmelzen der kristallisierten Probe zeigt sich, dass einige der Lamellen wieder in Blöckchen zerfallen, bevor auch diese schmelzen. Die Visualisierung mit der CDF-Methode deckt Komplexitäten des Systems auf, die mit Modellierung nicht zu erkennen gewesen wären.

### **Streckexperimente**

Es sind verschiedene polymere Werkstoffe auf die Antwort der inneren Nanostruktur auf Streckversuche untersucht worden. Deutliche Unterschiede zeigte die dynamische Methode gegenüber der klassischen stretch–hold–Methode. Nur im dynamischen Modus lassen sich dynamische Prozesse nachvollziehen. Auch hier zeigten alle untersuchten Materialien sehr komplexes Verhalten, dass nur schwer modellierbar ist. Grundsätzlich ist zu sehen, dass Lamellen zu Gunsten von Mikrofibrillen weichen (zerstört werden). Bei Vergleichsversuchen mit der stretch–hold–Version zeigte sich schnell relaxationsinduzierte Kristallisation.

Zyklische Lastwechselversuche wurden an iPP und UHMWPE durchgeführt. Sie sollen Ermüdungserscheinung bei Dauerbelastung eines Materials simulieren. Hier zeigen sich unterschiedliche Mechanismen, die zum Versagen eines Werkstoffs beitragen. Grundsätzlich sind aber Lamellen, die quer zur Streckrichtung liegen, für Stabilität zuständig. Sind diese verbraucht (durch wiederholtes Ziehen und Relaxieren), versagt die Probe. Gerade diese Anzahl an möglichen Mechanismen führen dazu, dass Modellierung nicht immer Erfolg verspricht und andere Methoden zur Vorhersage hinzugezogen werden müssen.

## Tomographie, Aussichten und Zukunft

Die Methode der SAXS-Mikrotomographie wurde neu entwickelt und ihre Anwendbarkeit überprüft. Noch ist sie sehr zeitaufwendig (Mess- und Rechenzeit), liefert aber gute Ergebnisse der lokal aufgelösten Nanostruktur von Materialien mit Strukturgradienten. Als Vergleich wurden Polyethylen-Spritzgussstäbe im gebogenen (Strukturgradient) und ungebogenen Zustand mit der Methode untersucht. Es sind deutliche Unterschiede der lokalen Nanostruktur sichtbar. Zeigt sich die ungebogene Probe noch als fasersymmetrisch, ist die gebogene mit verschiedenen Domänen in den unterschiedlichen Bereichen ausgestattet. Bei Proben mit Fasersymmetrie (z.B. Fasern) lässt sich die Methode der Sparr-Tomographie anwenden. Hier ist der Zeitaufwand um rund ein Hundertfaches kleiner. Die Anwendbarkeit wurde bei Fasersymmetrie nachgewiesen (Vergleichsstudie mit kompletter Tomographie). Die Methode liefert, dank Implementation der Abel-Transformation, ein hochaufgelöstes Bild der Nanostruktur von Fasern. Auch sehr dünne Fasern lassen sich so untersuchen, denn der Mikrostrahl kann auch zu einem Nanostrahl reduziert werden (ESRF).



# Literaturverzeichnis

- [1] Kratky O (1933) On the deformation mechanism of fiber materials. Part I (Ger.), *Kolloid Z* **64**:213–222.
- [2] Kratky O (1933) On the deformation mechanism of fiber materials. Part II (Ger.), *Kolloid Z* **68**:347–350.
- [3] Humphris A D L, Hobbs J K and Miles M J (2003) Ultrahigh-speed scanning near-field optical microscopy capable of over 100 frames per second, *Appl Phys Lett* **83**:6–8.
- [4] Hobbs J K, Humphris A D L and Miles M J (2001) In-situ Atomic force microscopy of polyethylene crystallization. 1. Crystallization from an oriented backbone, *Macromolecules* **34**:5508–5519.
- [5] Pearce R and Vancso G J (1998) Real-time imaging of melting and crystallization in poly(ethylene oxide) by atomic force microscopy, *Polymer* **39**:1237–1242.
- [6] Libster D, Aserin A and Garti N (2007) Advanced nucleating agents for polypropylene, *Polymers for Advanced Technologies* **18**:685–695.
- [7] (2007) *Kunststoffe* **10**:64–68.

- [8] Ania F, Flores A and Baltá Calleja F J (2003) Density Fluctuations as Precursors of Crystallization in Polyamide 6,6 Using Time-Resolved X-Ray Scattering Techniques, *J Macromol Sci Part B Phys* **42**:653–661.
- [9] Liao G, Xie Y, Ludwig Jr. K F, Bansil R and Gallagher P (1999) Small-angle x-ray scattering study of kinetics of spinodal decomposition in N-isopropylacrylamide gels, *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Top* **60**:4473–4481.
- [10] Heeley E L, Maidens A V, Olmsted P D, Bras W, Dolbnya I P, Fairclough J P A, Terrill N J and Ryan A J (2003) Early Stages of Crystallization in Isotactic Polypropylene, *Macromolecules* **36**:3656–3665.
- [11] Prasad A (1999) Polyethylene, metallocene linear low density, in *Polymer Data Handbook* (Ed. Mark J E), Oxford University Press, Oxford, pp. 529–539.
- [12] Wang C, Chu M C, Lin T L, Lai S M, Shih H H and Yang J C (2001) Microstructures of a highly short-chain branched polyethylene, *Polymer* **42**:1733–1741.
- [13] Röntgen W C (1898) Über eine neue Art von Strahlen, *Sitzungsberichte der Würzburger Physikalischen Medizinischen Gesellschaft* .
- [14] Laue M and Tank F (1913) Die Gestalt der Interferenzpunkte bei den Röntgenstrahlinterferenzen, *Annalen der Physik* **346**:1003–1011.
- [15] Bragg W H and Bragg W L (1928) *Die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen : Grundlegende Untersuchung in d. J. 1913 u. 1914 / W. H. Bragg*, Leipzig : Leop. Voss.

- [16] Schelten J and Hendricks R W (1975) A New Small-Angle X-ray Scattering Facility Utilizing a Rotating Anode, Pin-Hole Collimation and a Position-Sensitive Proportional Counter, *J Appl Cryst* **8**:421–729.
- [17] Bergmann A, Orthaber D, Scherf G and Glatter O (2000) Improvement of SAXS Measurements on Kratky Slit Systems by Göbel Mirrors and Imaging Plate Detectors, *J Appl Cryst* **33**:869–875.
- [18] Schmidt P W and Hight jr. R (1960) Slit Height Corrections in SAXS, *Acta Cryst* **13**:480–483.
- [19] DD Ivanenko I P (1944) Maximum Energy Attainable in a Betatron, *Phys Rev* **65**:343.
- [20] Lengeler B, Tümmler J, Snigirev A, Snigireva I and Raven C (1998) Transmission and gain of singly and doubly focusing refractive x-ray lenses, *J Appl Phys* **84**:5855–5861.
- [21] Lengeler B, Schroer C G, Brenner B, Günzler T F, Kuhlmann M, Tümmler J, Simionovici A S, Drakopoulos M, Snigirev A and Snigireva I (2001) Parabolic refractive X-ray lenses: a breakthrough in X-ray optics, *Nucl Instrum Methods Phys Res A* **467-468**:944–950.
- [22] Schroer C G, Kuhlmann M, Lengeler B, Günzler T F, Kurapova O, Benner B, Rau C, Simionovici A S, Snigirev A A and Snigireva I (2002) Beryllium parabolic refractive x-ray lenses, *Proc SPIE* **4783**:10–18.
- [23] [www.marresearch.com/marccd.htm](http://www.marresearch.com/marccd.htm).
- [24] <http://pilatus.web.psi.ch/pilatus.htm>.
- [25] Hülsen-Bollier G (2005) *The PILATUS 1M Detector. A Novel Large Area Pixel Detector*, Ph.D. thesis, Dept. Physics, University of Erlangen-Nürnberg, Germany.

- [26] Li X G and Huang M R (1997) X-ray diffraction of thermotropic liquid-crystalline copoly(vanillate-4-hydroxybenzoate-ethylene terephthalate), *Angew Makromol Chem* **249**:93–114.
- [27] Murthy N S, Bednarczyk C, Moore R A F and Grubb D T (1996) Analysis of small-angle x-ray scattering from fibers: structural changes in nylon 6 upon drawing and annealing, *J Polym Sci Part B Polym Phys* **34**:821–835.
- [28] Porod G (1951) The Small-Angle X-Ray Scattering from densely packed colloidal systems (Ger.), *Colloid Polym Sci* **124**:83–114.
- [29] Debye P and Bueche A M (1949) Scattering by an Inhomogeneous Solid, *J Appl Phys* **20**:518–525.
- [30] Guinier A and Fournet G (1955) *Small-Angle Scattering of X-Rays*, Chapman and Hall, London.
- [31] Hosemann R and Bagchi S N (1962) *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland, Amsterdam.
- [32] Luzzati V (1957) Multiple Small-Angle Scattering of X-Rays by Heterogeneous Materials. I. Theoretical Treatment (Fr.), *Acta Cryst* **10**:643–648.
- [33] Perret R and Ruland W (1971) The Evaluation of Multiple X-ray Small-Angle Scattering, *J Appl Cryst* **4**:444–451.
- [34] Ruland W (1964) Fourier Transform Methods for the Slit-Height Correction in Small-Angle Scattering, *Acta Cryst* **17**:138–142.
- [35] Ruland W (1971) Small-Angle Scattering of Two-Phase Systems: Determination and Significance of Systematic Deviations from Porod's Law, *J Appl Cryst* **4**:70–73.
- [36] Vonk C G (1973) Investigation of Non-Ideal Two-Phase Polymer Structures by Small-Angle X-ray Scattering, *J Appl Cryst* **6**:81–86.

- [37] Vonk C G (1978) The small-angle scattering of distorted lamellar structures, *J Appl Cryst* **11**:541–546.
- [38] Vonk C G (1976) On Two Methods for Determination of Particle Size Distribution Functions by Means of Small-Angle X-ray Scattering, *J Appl Cryst* **9**:433–440.
- [39] Samon J M, Schultz J M, Hsiao B S, Khot S and Johnson H R (2001) Structure development during the melt spinning of poly(oxymethylene) fiber, *Polymer* **42**:1547–1559.
- [40] Goderis B, Reynaers H, Koch M H I and Mathot V B F (1999) Use of SAXS and linear correlation functions for the determination of the crystallinity and morphology of semi-crystalline polymers. Application to linear polyethylene, *J Polym Sci Part B Polym Phys* **37**:1715–1738.
- [41] Crist B (2000) Analysis of small-angle X-ray scattering patterns, *J Macromol Sci Phys* **B39**:493–518.
- [42] Ruland W (1977) The evaluation of the small-angle scattering of lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions, *Colloid Polym Sci* **255**:417–427.
- [43] Stribeck N and Ruland W (1978) Determination of the Interface Distribution Function of Lamellar Two-Phase Systems, *J Appl Cryst* **11**:535–539.
- [44] Ruland W (1978) The evaluation of the small-angle scattering of anisotropic lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions, *Colloid Polym Sci* **256**:932–936.
- [45] Fraser R D, Macrae T P, Miller A and Rowlands R J (1976) Digital Processing of Fibre Diffraction Patterns, *J Appl Cryst* **9**:81–94.

- [46] Leland M, Wu Z, Chhajer M, Ho R M, Cheng S Z D, Keller A and Kricheldorf H R (1997) Anomalous orientation behavior in a series of copoly(ester imide)s observed by wide-angle x-ray diffraction, *Macromolecules* **30**:5249–5254.
- [47] Rathje J and Ruland W (1976) Density fluctuations in amorphous and semicrystalline polymers, *Colloid Polym Sci* **254**:358–370.
- [48] Vonk C G and Kortleve G (1967) X-Ray Small-Angle Scattering of Bulk Polyethylene, *Colloid Polym Sci* **220**:19–24.
- [49] Vonk C G (1979) A SAXS study of PE fibers, using the two-dimensional correlation function, *Colloid Polym Sci* **257**:1021–1032.
- [50] János A (1983) Small-Angle X-ray Scattering from multiphase systems. Interpretation of the electron density fluctuation (Ger.), *Monatsh f Chemie* **114**:377–383.
- [51] Krüger K N and Zachmann H G (1993) Investigation of the melting behavior of poly(aryl ether ketones) by simultaneous measurements of SAXS and WAXS employing synchrotron radiation, *Macromolecules* **26**:5202–5208.
- [52] Stribeck N and Ruland W (1978) Determination of the Interface Distribution Function of Lamellar Two-Phase Systems, *J Appl Cryst* **11**:535–539.
- [53] Stribeck N (2003) Extraction, representation and interpretation of nanoscale domain structure information from small-angle scattering patterns, *Fibr Text EE* **11**:33–45.
- [54] Blackman R B and Tukey J W (1959) Particular Pairs of Windows., *The Measurement of Power Spectra From the Point of View of Communications Engineering* pp. 98–99, new York: Dover.

- [55] Stribeck N (2002) Utilising spatial frequency filtering to extract nanoscale layer structure information from isotropic small-angle X-ray scattering data, *Colloid Polym Sci* **280**:254–259.
- [56] Kak A C and Slaney M (1999) *Principles of Computerized Tomographic Imaging*, IEEE Press, New York.
- [57] Bracewell R (1999) *The Fourier Transform and Its Applications*, Mc Graw-Hill, New York, 3rd edn.
- [58] Stribeck N (2007) *X-Ray Scattering of Soft Matter*, Springer, Heidelberg, New York.
- [59] Kratky O (1938) The computation of micellae dimensions of fiber materials from the interferences diffracted at extremely small angles, *Naturwiss* **26**:94.
- [60] Hermans P H and Platzek P (1939) Contribution to elucidate the deformation mechanism and the fine structure of hydrate cellulose. IX.: On the theoretical relation between swelling anisotropy and the inherent birefringence of oriented fibers, *Kolloid Z* **88**:68–72.
- [61] Kajiura Y, Watanabe S, Itou T, Iida A, Shinohara Y and Amemiya Y (2005) Structural analysis of single wool fibre by scanning microbeam SAXS, *J Appl Cryst* **38**:420–425.
- [62] Riekel C, Engstrom P and Martin C (1998) Micro x-ray small-angle scattering with synchrotron radiation, *J Macromol Sci Phys* **B37**:587–599.
- [63] Riekel C (2000) New avenues in x-ray microbeam experiments, *Rep Prog Phys* **63**:233–262.

- [64] Riekkel C, García Gutiérrez M C, Gourrier A and Roth S V (2003) Recent synchrotron radiation microdiffraction experiments on polymer and biopolymer fibers, *Anal Bioanal Chem* **376**:594–601.
- [65] Nozue Y, Shinohara Y and Amemiya Y (2007) Application of Microbeam Small- and Wide-angle X-ray Scattering to Polymeric Material Characterization, *Polymer J* **39**:1221–1237.
- [66] Müller M, Czihak C, Vogl G, Fratzl P, Schober H and Riekkel C (1998) Direct Observation of Microfibril Arrangement in a Single Native Cellulose Fiber by Microbeam Small-Angle X-ray Scattering, *Macromolecules* **31**:3953–3957.
- [67] Wang Y D and Cakmak M (2001) Spatial variation of structural hierarchy in injection molded PVDF and blends of PVDF with PMMA. Part II. Application of microbeam WAXS pole figure and SAXS techniques, *Polymer* **42**:4233–4251.
- [68] Paris O, Loidl D, Müller M, Lichtenegger H and Peterlik H (2001) Cross-sectional texture of carbon fibres analysed by scanning microbeam X-ray diffraction, *J Appl Cryst* **34**:473–479.
- [69] Loidl D, Peterlik H, Paris O, Müller M, Burghammer M and Riekkel C (2005) Structure and mechanical properties of carbon fibres : a review of recent microbeam diffraction studies with synchrotron radiation, *J Synchrotron Radiat* **12**:758–764.
- [70] Paris O, Loidl D, Peterlik H, Müller M, Lichtenegger H and Fratzl P (2000) The internal structure of single carbon fibers determined by simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering, *J Appl Cryst* **33**:695–699.

- [71] Paris O, Loidl D and Peterlik H (2002) Texture of PAN- and pitch-based carbon fibers, *Carbon* **40**:551–555.
- [72] Müller M, Czihak C, Burghammer M and Riekkel C (2000) Combined X-ray microbeam small-angle scattering and fibre diffraction experiments on single native cellulose fibres, *J Appl Cryst* **33**:817–819.
- [73] Müller M, Riekkel C, Vuong R and Chanzy H (2000) Skin/core microstructure in viscose rayon fibres analysed by X-ray microbeam and electron diffraction mapping, *Polymer* **41**:2627–2632.
- [74] Lozano-Castelló D, Raymundo-Piñero E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Müller M and Riekkel C (2002) Characterization of pore distribution in activated carbon fibers by microbeam small angle X-ray scattering, *Carbon* **40**:2727–2735.
- [75] Flores A, Poeppel A, Riekkel C and Schulte K (2001) Evidence of a trans-crystalline interphase in fiber PE homocomposites as revealed by micro-diffraction experiments using synchrotron radiation, *J Macromol Sci Phys* **40**:749–761.
- [76] Dasch C J (1992) One-dimensional tomography: a comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods, *Applied Optics* **31**:1146–1153.
- [77] Dribinski V, Ossadtchi A, Mandelshtam V A and Reisler H (2002) Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel transform method, *Rev Sci Instr* **73**:2634–2642.
- [78] Striebeck N, Almendarez Camarillo A, Nöchel U, Schroer C, Kuhlmann M, Roth S V, Gehrke R and Bayer R K (2006) Volume-Resolved Nanostructure

- Survey of a Polymer Part by Means of SAXS Microtomography, *Macromol Chem Phys* **207**:1239–1249.
- [79] VNI (2007), PV-WAVE manuals, V 7.5, Boulder, Colorado.
- [80] Stribeck N, Web Page, <http://www.chemie.uni-hamburg.de/tmc/stribeck/>.
- [81] Guinier A (1963) *X-Ray Diffraction*, Freeman, San Francisco.
- [82] Stribeck N, Almendarez Camarillo A, Nöchel U, Roth S V, Funari S S, Döhrmann R, Dommach M and Gehrke R (2006) Observed Effect of Primary Beam Size on the Determination of Nanostructure Parameters of Polymer Materials, *Colloid Polym Sci* :submitted.
- [83] Jähne B (5 2005) *Digitale Bildverarbeitung*, Springer Verlag, 6th edn.
- [84] Syneczek V (1960) A Method of the Intensity Distribution Measurement of the Small-Angle Scattering of X-rays Eliminating the Influence of the Imperfect Collimation, *Acta Cryst* **13**:378–380.
- [85] Glatter O (1974) A New Iterative Method for Collimation Correction in Small-Angle Scattering, *J Appl Cryst* **7**:147–153.
- [86] Deutsch M and Luban M (1978) Exact Solution of the Slit-Height Correction Problem in Small-Angle X-Ray Scattering. I. The General Method and its Accuracy in Application to Simulated Data, *J Appl Cryst* **11**:87–97.
- [87] Soliman M, Jungnickel B J and Meister E (1998) Stable desmearing of slit-collimated SAXS patterns by adequate numerical conditioning, *Acta Cryst Sect A Found Cryst* **A54**:675–681.
- [88] Stribeck N and Nöchel U (2008) A method for merging of USAXS and smeared SAXS patterns of fibers, *J Appl Cryst* :accepted.
- [89] Noether H D and Whitney W (1973) X-ray diffraction and morphology of crystalline, hard, elastic materials, *Colloid Polym Sci* **251**:991–1005.

- [90] Almendarez Camarillo A, Roth S V, Bösecke P, Buchner S, Krenn K, Gehrke R and Stribeck N (2007) Melting and Crystallization of UHMWPE Skived Film, *J Mater Sci* **42**:6212–6221.
- [91] Stribeck N, Bösecke P, Bayer R and Almendarez Camarillo A (2005) 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 Coll Polym Sci* **130**:127–139.
- [92] <http://hasylab.desy.de/facilities/>.
- [93] Elsner G, Riekel C and Zachmann H G (1984) Synchrotron Radiation in Polymer Science, in *Advances in Polymer Science* (Eds. Kausch H H and Zachmann H G), Springer, Berlin, vol. 67, pp. 1–58.
- [94] v. Krosigk G, Cunis S, Gehrke R and Kranold R (2001) Recent developments and ASAXS measurements at the ultra small angle X-ray scattering instrument of HASYLAB, *Nucl instrum methods phys res Sect A* **467-468**:1088–1091.
- [95] Almendarez Camarillo A and Stribeck N (2005) SAXS observations of the crystallization of polyolefines from the melt, *Fibr Text EE* **13**:27–29.
- [96] Göschel U, Swartjes F H M, Peters G W M and Meijer H E H (2000) Crystallization in isotactic polypropylene melts during contraction flow: time-resolved synchrotron WAXD studies, *Polymer* **41**:1541–1550.
- [97] Fujiyama M, Masada I and Mitani K (2000) Melting and Crystallization Behaviors of Injection-Molded Polypropylene, *J Appl Polym Sci* **78**:1751–1762.
- [98] Stribeck N, Almendarez Camarillo A, Cunis S, Bayer R K and Gehrke R (2004) Oriented quiescent crystallization of polyethylene studied by USA-

- XS. Part 1: Observations of nanostructure evolution, *Macromol Chem Phys* **205**:1445–1454.
- [99] Stribeck N, Almendarez Camarillo A and Bayer R (2004) Oriented quiescent crystallization of polyethylene studied by USAXS. Part 3: The evolution of crystallite stacking, *Macromol Chem Phys* **205**:1463–1470.
- [100] Balzano L, Rastogi S and Peters G (2006) Nano-structuring of isotactic polypropylene in presence of a self-assembling nucleating agent under defined flow conditions, in *Nanotech 2006*, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, vol. 2, chap. 10, pp. 820–823, ISBN 0-9767985-7-3.
- [101] Wang Z G, Phillips R A and Hsiao B S (2000) Morphology development during isothermal crystallization. I. Isotactic and atactic polypropylene blends, *J Polym Sci Part B Polym Phys* **38**:2580–2590.
- [102] Stribeck N (2004) Oriented quiescent crystallization of polyethylene studied by USAXS. Part 2: The liquid scattering of stacks generated from random placement of lamellae, *Macromol Chem Phys* **205**:1455–1462.
- [103] Schultz J M, Lin J S and Hendricks R W (1978) A Dynamic Study of the Crystallization of Polyethylene from the Melt, *J Appl Cryst* **11**:551–557.
- [104] Rényi A (1963) On a one-dimensional problem concerning random space filling, *Sel Transl Math Stat Prob* **4**:203–218.
- [105] Bonnier B, Boyer D and Viot P (1994) Pair correlation function in random sequential adsorption processes, *J Phys A* **27**:3671–3682.
- [106] Hoffman J D, Lauritzen Jr. J I, Passaglia E, Ross G S, Frolen L J and Weeks J J (1969) Kinetics of Polymer Crystallization from Solution and the Melt, *Kolloid Z u Z Polymere* **231**:564–592.

- [107] Hugel T, Strobl G and Thomann R (1999) Building lamellae from blocks: The pathway followed in the formation of crystallites of syndiotactic polypropylene, *Acta Polym* **50**:214–217.
- [108] Wang Z G, Hsiao B S, Sirota E B, Agarwal P and Srinivas S (2000) Probing the Early Stages of Melt Crystallization in Polypropylene by Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering and Laser Light Scattering, *Macromolecules* **33**:978–989.
- [109] Cahn J W and Hilliard J E (Feb. 1971) Spinodal decomposition: A reprise, *Acta Metallurgica* **19**:151–161.
- [110] Huston E L, Cahn J W and Hilliard J E (Sep. 1966) Spinodal decomposition during continuous cooling, *Acta Metallurgica* **14**:1053–1062.
- [111] Stribeck N, Almendarez Camarillo A, Nöchel U, Bösecke P and Bayer R K (2007) Early Oriented Isothermal Crystallization of Polyethylene Studied by High Time-Resolution SAXS/WAXS, *Anal Bioanal Chem* **387**:649–661.
- [112] Norton D R and Keller A (1985) The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene, *Polymer* **26**:704–716.
- [113] Strobl G (2006) Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme, *Progr Polym Sci* **31**:398–442.
- [114] Stribeck N, Bayer R, von Krosigk G and Gehrke R (2002) Nanostructure Evolution of Oriented High-Pressure Injection-Molded Polyethylene during Heating, *Polymer* **43**:3779–3784.
- [115] Noether H D (1979) Crystallization Under Extreme Temperature and Pressure Gradients, *Intern J Polymeric Mater* **7**:57–82.

- [116] Johnson M B and Wilkes G L (2001) Microporous Membranes of Polyoxymethylene from a Melt-Extrusion Process: (I) Effects of Resin Variables and Extrusion Conditions, *J Appl Polym Sci* **81**:2944–2963.
- [117] Xu J, Johnson M and Wilkes G L (2004) A tubular film extrusion of poly(vinylidene fluoride): structure / process / property behavior as a function of molecular weight, *Polymer* **45**:5327–5340.
- [118] Vincent P I (1960) The necking and cold-drawing of rigid plastics, *Polymer* **1**:7–19.
- [119] Bernatskii A D and Rabinovich A L (1964) Strain in certain crosslinked polymers, *Polymer Science USSR* **6**:1166–1175.
- [120] Zhurkov S A, Slutsker A I and Yastrebinski A A (1963) Influence of load on the supermolecular structure of oriented polymers, *Dokl Acad Nauk SSSR* **153**:303–305.
- [121] Pick M, Lovell R and Windle A H (Sep. 1980) X-ray measurement of chain orientation in non-crystalline polymers, *Polymer* **21**:1017–1024.
- [122] Meinel G and Peterlin A (Jun. 1971) Plastic deformation of polyethylene—iii mechanical properties and morphology of drawn low density polyethylene, *European Polymer Journal* **7**:657–670.
- [123] Grubb D and Bala V (1999) Simultaneous SAXS, WAXS and local strain measurement: deformation of row-structure in LLDPE, *Polym Mater Sci Eng* **81**:357–358.
- [124] Shinozaki D M, Groves G W and Arridge R G C (Apr. 1977) Stress relaxation in oriented polypropylene, *Materials Science and Engineering* **28**:119–126.
- [125] Read B E and Tomlins P E (Sep. 1997) Time-dependent deformation of polypropylene in response to different stress histories, *Polymer* **38**:4617–4628.

- [126] Li J X and Cheung W L (Dec. 1998) On the deformation mechanisms of [beta]-polypropylene: 1. Effect of necking on [beta]-phase PP crystals, *Polymer* **39**:6935–6940.
- [127] Kammer H W, Kummerloewe C, Greco R, Mancarella C and Martuscelli E (Jun. 1988) Examination of the deformation of isotactic polypropylene and isotactic polypropylene/ethylene-propylene rubber blends by wide-angle X-ray scattering, *Polymer* **29**:963–969.
- [128] Wu J, Schultz J M, Yeh F, Hsiao B S and Chu B (2000) In-Situ Simultaneous Synchrotron Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Measurement of Poly(vinylidene fluoride) Fibers under Deformation, *Macromolecules* **33**:1765–1777.
- [129] Hughes D J, Mahendrasingam A, Martin C, Oatway W B, Heeley E L, Bingham S J and Fuller W (1999) An instrument for the collection of simultaneous small and wide angle x-ray scattering and stress-strain data during deformation of polymers at high strain rates using synchrotron radiation sources, *Rev Sci Instrum* **70**:4051–4054.
- [130] Bras W, Mant G R, Derbyshire G E, O’Kane W J, Helsby W I, Hall C J and Ryan A J (1995) Real-Time Simultaneous Wide- and Small-Angle Fibre Diffraction, *J Synchrotron Rad* **2**:87–92.
- [131] Chen X, Yoon K, Burger C, Sics I, Fang D, Hsiao B S and Chu B (2005) In-situ x-ray scattering studies of a unique toughening mechanism in surface-modified carbon nanofiber/UHMWPE nanocomposite films, *Macromolecules* **38**:3883–3893.
- [132] Park I K and Noether H D (1975) Crystalline "Hard" Elastic Materials. II. Mechanical Properties, *Colloid Polym Sci* **253**:824–839.

- [133] Boger A, Heise B, Troll C, Marti O and Rieger B (Aug. 2007) Orientation of the [alpha]- and [gamma]-modification of elastic polypropylene at uniaxial stretching, *European Polymer Journal* **43**:3573–3586.
- [134] Lai D, Yakimets I and Guigon M (Sep. 2005) A non-linear viscoelastic model developed for semi-crystalline polymer deformed at small strains with loading and unloading paths, *Materials Science and Engineering A* **405**:266–271.
- [135] Stribeck N, Nöchel U, Almendárez Camarillo A, Roth S V, Dommach M and Bösecke P (2007) SAXS Study of Oriented Crystallization of Polypropylene from a Quiescent Melt, *Macromolecules* **40**:4535–4545.
- [136] Boontongkong Y, Cohen R E, Spector M and Bellare A (Dec. 1998) Orientation of plane strain-compressed ultra-high-molecular-weight polyethylene, *Polymer* **39**:6391–6400.
- [137] Shcherbina M A, Chvalun S N, Aulov V A, Selikhova V I and Bakeev N F (2001) Structure and deformational behavior of high-pressure annealed ultra-high-molecular-mass polyethylene with different initial morphology, *Polymer science Series A* **43**:72–81.
- [138] Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Mizunuma K, Yamaguchi N, Tashiro K and Amemiya Y (Sep. 2005) Structural deformation behavior of isotactic polypropylene with different molecular characteristics during hot drawing process, *Polymer* **46**:8846–8858.
- [139] Bonart R (Oct. 1966) Parakristalline Strukturen in Polyäthylenterephthalat (PET), *Colloid Polymer Science* **213**:1–11.
- [140] Shaofeng R, Zhigang W, Burger C, Chu B and Hsiao B (2002) Mesophase as the Precursor for Strain-Induced Crystallization in Amorphous Po-

- ly(ethylene terephthalate) Film, *Macromolecules* **35**:10102–10107.
- [141] Ran S, Wang Z, Burger C, Chu B and Hsiao B (2002) Mesophase as the Precursor for Strain-Induced Crystallization in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Film, *Macromolecules* **35**:10102–10107.
- [142] Kawakami D, Hsiao B S, Ran S, Burger C, Fu B, Sics I, Chu B and Kikutani T (2004) Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature, *Polymer* **45**:905–918.
- [143] Asano T, Baltá Calleja F J, Flores A, Tanigaki M, Mina M F, Sawataaari C, Itagaki H, Takahashi H and Hatta I (1999) Crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness, *Polymer* **40**:6475–6484.
- [144] Kawakami D, Hsiao B S, Ran S, Burger C, Fu B, Sics I, Chu B and Kikutani T (Feb. 2004) Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature, *Polymer* **45**:905–918.
- [145] Chevalier L and Marco Y (Jun. 2007) Identification of a strain induced crystallisation model for PET under uni- and bi-axial loading: Influence of temperature dispersion, *Mechanics of Materials* **39**:596–609.
- [146] Marco Y, Chevalier L and Chaouche M (Nov. 2002) WAXD study of induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during biaxial elongation, *Polymer* **43**:6569–6574.
- [147] Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, Blundell D J, Oldman R J, MacKerron D H, Harvie J L and Riekel C (Feb. 2000) Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallization in poly(ethylene terephthalate), *Polymer* **41**:1217–1221.

- [148] Matthews R G, Aji A, Dumoulin M M and Prud'homme R E (Sep. 2000) The effects of stress relaxation on the structure and orientation of tensile drawn poly(ethylene terephthalate), *Polymer* **41**:7139–7145.
- [149] Turell M B and Bellare A (Aug. 2004) A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene, *Biomaterials* **25**:3389–3398.
- [150] Riekel C, Cedola A, Heidelbach F and Wagner K (1997) Microdiffraction Experiments on Single Polymeric Fibers by Synchrotron Radiation, *Macromolecules* **30**:1033–1037.
- [151] Stribeck N, Bösecke P, Bayer R and Almendarez Camarillo A (2004) Visualization of Nanostructure Evolution during Polymer Crystallization, *ESRF Highlight* **45-46**.
- [152] Almendarez Camarillo A (2006) *In-situ Untersuchungen der Nanostruktur- bildung in Polymeren Werkstoffen mit der Synchrotronstrahlung*, Ph.D. thesis, University of Hamburg.
- [153] Abramowitz M and Stegun I A, eds. (1968) *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, New York.
- [154] Schroer C G, Kuhlmann M, Roth S V, Gehrke R, Stribeck N, Almendarez Camarillo A and Lengeler B (2006) Mapping the local nanostructure inside a specimen by tomographic small-angle x-ray scattering, *Appl Phys Lett* **88**:164102.
- [155] Flores A, Pieruccini M, Nöchel U, Stribeck N and Baltá Calleja F (2008) Recrystallization studies on isotropic cold-crystallized PET: Influence of the heating rate, *Polymer* **49**:965–973.

# Danksagung

Hiermit möchte ich mich für die positive Unterstützung und anregenden Diskussionen während der Promotion bei Prof. Dr. N. Stribeck ganz herzlich bedanken.

Weiterhin danke ich meinem Vater Joachim Nöchel für die Hilfe beim Korrekturlesen und den ermutigenden Beistand im “Status–Nascendi”–Prozess meiner Dissertation.

Dank sei auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zugesprochen für die finanzielle Förderung des Forschungsprojektes STR 501/4-2, in dessen Rahmen diese Promotion stattfindet.

Der Firma Wellstream sei gedankt für die Möglichkeit eines Promotionsabschlussstipendiums, das sich aus Technologietransfermitteln finanzieren ließ.

Außerdem Kathleen Pruntsch und Herrn Fischer für die problemlose Handhabung des Bestell– und Lieferwesens und Nina Schober vom A.K. Förster für die Messungen mit der rotierenden Anode.

Danksagung

# Publikationen

- Nöchel U, Stribeck N, Timmann A, Funari S S and Schubert T (2007) **SAXS Studies of Polymer Nanostructure During in situ Load-Cycling**, *Hasylab Ann Rep Part I*:1405-1406.
- Nöchel U, Stribeck N, Funari S S and Schubert T (2007) **Dynamic Mechanical Tests of Polymer Materials Monitored by SAXS**, *Hasylab Ann Rep Part I*:1341-1342.
- Stribeck N, Nöchel U and Roth S.V. Kuhlmann M (2007) **Bias-Gradient Material Tested in Tomographic Scan**, *Hasylab Ann Rep Part I*:1319-1320.
- Nöchel U, Stribeck N, Funari S S and Schubert T (2007) **Tensile Tests of Polypropylene Monitored by SAXS**, *Hasylab Ann Rep Part I*:1431-1432.
- Stribeck N, Almendárez Camarillo A, Nöchel U, Roth S V, Funari S S, Döhrmann R, Dommach M and Gehrke R (2006) **Observed Effect of Primary Beam Size on the Determination of Nanostructure Parameters of Polymer Materials**, *Colloid Polym Sci* :submitted.
- Stribeck N, Almendárez Camarillo A, Nöchel U, Schroer C, Kuhlmann M, Roth S V, Gehrke R and Bayer R K (2006) **Volume-Resolved Nanostruc-**

- ture Survey of a Polymer Part by Means of SAXS Microtomography**, *Macromol Chem Phys* 207:1239-1249.
- Stribeck N, Almendárez Camarillo A, Nöchel U, Bösecke P and Bayer R K (2007) **Early Oriented Isothermal Crystallization of Polyethylene Studied by High Time-Resolution SAXS/WAXS**, *Anal Bioanal Chem* 387:649-661.
  - Stribeck N, Nöchel U, Almendárez Camarillo A, Roth S V, Dommach M and Bösecke P (2007) **SAXS Study of Oriented Crystallization of Polypropylene from a Quiescent Melt**, *Macromolecules* 40:4535-4545.
  - Flores A, Pieruccini M, Nöchel U, Stribeck N and Baltá Calleja F (2008) **Recrystallization studies on isotropic cold-crystallized PET: Influence of the heating rate**, *Polymer* 49:965-973.
  - Stribeck N, Nöchel U, Funari S S and Schubert T (2008) **Tensile Tests of Polypropylene Monitored by SAXS. Comparing the Stretch-Hold Technique to the Dynamic Technique**, *J Polym Sci Part B Polym Phys* 46:721-726.
  - Stribeck N, Nöchel U, Funari S S, Schubert T and Timmann A (2008) **Nanostructure Evolution in Polypropylene During Mechanical Testing**, *Macromol Chem Phys* :accepted.
  - Flores A, Pieruccini M, Nöchel U, Stribeck N and Baltá Calleja F J (2008) **Recrystallization studies in isotropic cold crystallized PET: influence of heating rate**, *Polymer* 49:965-973.
  - Stribeck N and Nöchel U (2008) **A method for merging of USAXS and smeared SAXS patterns of fibers**, *J Appl Cryst* :accepted.

- Stribeck N, Nöchel U and Almendárez Camarillo A (2008) **Scanning microbeam X-ray scattering of fibers analyzed by one-dimensional tomography**, *Macromol Chem Phys* :in print.
- Stribeck N, Nöchel U, Fakirov S, Feldkamp J, Schroer C, Timmann A and Kuhlmann M (2008) **SAXS-Fiber Computer-Tomography. Method Enhancement and Analysis of Microfibrillar-Reinforced Composite Precursors from PEBAX and PET**, *Macromolecules* :submitted July 2008.
- Pieruccini M, Flores A, Nöchel U, Di Marco G, Stribeck N and Baltá Calleja F J (2008) **The role of the amorphous phase in the recrystallization process of cold-crystallized poly(ethylene terephthalate)**, *Eur Phys J E* submitted June 9.



# Sachindex

- A2, 58
- Absorptionsfaktor, 42
- Anisotropie, 26
- Ataktisch, 8
- Auflösungsgrenze, 43
- Azimutale Mittelung, 26
- Azimutalscan, 28
- Bending magnet, 56
- Beugemagnete, 19
- Blockstruktur, 72, 74
- Braggsche Gesetz, 13
- BW4, 58
- CCD-Detektor, 20
- CDF, 34
- CDF Analyse, 78
- Cross-hatched-structure, 74, 96
- Datenauswertung, 42
- Debye-Scherrer-Verfahren, 24
- Dehnung, 41
- Dehnungsinduzierte Kristallisation, 98
- Detektoren, 19
- Duroplaste, 12
- Dynamische Messung, 94
- Elastomere, 11
- Elektronenmikroskopie, 1
- Elongation, 41, 93
- Entschmierung, 46
- ESRF, 59, 73
- Ewaldkugel, 26
- Fasersymmetrie, 28
- Fraserkorrektur, 28
- Gewichtsverteilung, 8
- Glasübergangstemperatur, 9
- Grenzspannung, 125

- Guiniernäherung, 43
- Harmonisieren, 43
- HASYLAB, 73
- Heizofen, 60
- Hochdruckpolyethylen, 9
- ID2, 59
- Ideales Zweiphasensystem, 29
- IDF, 25, 32
- Imageplate, 19
- Isotaktisch, 8
- Isotrope Kristallisation, 71
- Isotropie, 26
- Jamming limit, 71
- Kniehebel-Schneidpresse, 52
- Kratky-Kamera, 16
- Langperiode, 35, 64
- Laue-Verfahren, 13
- Leerstreuung, 42
- Massenpolymer, 2, 3
- MAXS, 14
- Molmassenverteilung, 7
- Nicht isotherme Kristallisation, 77
- Niederdruckpolyethylen, 9
- Nukleierung-Wachstum, 72
- Nukleierungsmittel, 71
- Orientierte Schmelze, 70
- Orientierungsgedächtnis, 63
- PET, 113
- PILATUS-Detektor, 20
- Point spread function, 46
- Polydispersität, 8
- Polypropylen, 49, 63, 108
- Primärstrahl, 46
- Punktspreitzfunktion, 46
- Röntgenstrahlung, 13
- Röntgenstreuung, 12
- Rücktransformation, 38
- Random Car Parking Process, 71, 77
- Rasterkraft- und Rasternahfeldmikroskopie, 1
- Relaxationskristallisation, 96
- Reptationsbewegung, 7
- Rotierende Anode, 16, 77
- Row-nuclei, 82
- SAXS, 14
- SAXS-Mikrotomographie, 2, 37
- Schlaufen-Netzwerk, 70
- Schmelzen, 64
- Schmelzentemperatur, 70

Schmelztemperatur, 7  
Spannung, 41, 54  
Spar-Tomographie, 23, 38, 151  
Spinoidale Entmischung, 72  
Spritzgussstäbe, 52  
Statische Messung, 95  
Streckexperimente, 91  
Streckgeschwindigkeit, 41  
Streckgrad, 100  
Streckmaschine, 60  
Streckrate, 93  
Streckzyklen, 119  
Stretch-hold-technique, 92  
Streukraft, 31  
Streuwinkel und Streuvektor, 25  
Synchrotronstrahlquellen, 56  
Syndiotaktisch, 8  
  
Taktizität, 8  
Tangentenplannäherung, 26  
Teilkristalline Struktur, 1  
Temperaturprofil, 65  
Thermoplaste, 11  
Tomographie, 134  
  
UHMWPE, 50  
Undulator, 17, 56  
Unterkühlte Schmelze, 71  
  
USAXS, 14  
  
Vernetzung, 11  
Verzweigungsgrad, 9  
  
WAXS, 14  
Weiche kondensierte Materie, 5  
Wiggler, 17, 56  
  
Zahlenverteilung, 8

# Europass Curriculum Vitae



## Personal information

Surname(s) / First name(s) **Nöchel, Ulrich**  
Address(es) Contrescarpe 144  
28195 Bremen  
Germany  
Telephone(s) +49(0)178 189 7592  
Email(s) ulrich@topmail.com  
Nationality(-ies) German  
Date of birth April 3, 1975

## Education

2005–2008 PhD-Thesis, Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Hamburg (Germany). X-ray studies of polymer nanostructure  
1996–2003 Diploma of Chemistry (*Licenciatura*), University of Granada, Granada (Spain). Main field in organic chemistry  
2002 Technician in immunology and biochemistry (210 theoretical and 300 practical hours) conforming EU-normative, Granada (Spain)  
1995 *Nummerus clausus* at the University of Granada, Granada (Spain)  
1990–1994 High school diploma at IES Jorge Guillen, Torrox (Málaga, Spain)  
1986–1989 Primary education at IEB Mare Nostrum, Torrox (Málaga, Spain)  
1981–1985 Primary education at Grundschule Kantstraße in Bremen, Germany

## Phd Thesis

- Title *Polymric Materials with Fibersymmetry. Aplication of new Methods for the Analysis of Structure–Changes and Structure–Gradients*
- Supervisors Prof. Dr. Norbert Stribeck
- Description Several polymers were investigated for their nanostructure response on heat (melting and crystallization) and stress (under load, dynamic and cyclic) with X-ray radiation at synchrotron beamlines

## Experience

October 2005–current

Scientific co-worker in Prof. Stribecks team (evaluation of scattering data via *Chord Distribution Function*) and student support in practical courses (DSC and wide-angle X-ray studies)

## Languages

Mother tongue(s)

**German, Spanish**

*Self-assessment  
European level<sup>(\*)</sup>*

**German**

**English**

**Spanish**

Understanding		Speaking		Writing
Listening	Reading	Spoken interaction	Spoken production	
C2 Proficient user	C2 Proficient user	C2 Proficient user	C2 Proficient user	C2 Proficient user
B2 Independent user	C1 Proficient user	B2 Independent user	B2 Independent user	B1 Independent user
C2 Proficient user	C2 Proficient user	C2 Proficient user	C2 Proficient user	C2 Proficient user

<sup>(\*)</sup>Common European Framework of Reference (CEF) level

## Computer skills

OS

Linux (Debian and Red-Hat based), Unix, Windows, administration and Office-suites

Programming  
Scientific

PV-WAVE, scripting, IDL, Shell, JAVA, DOS (BASIC)  
Matlab/Scilab, pv-wave, gopenmol, gaussian, typography,  $\LaTeX$

## Participation on conferences

[I] SRPS 2006, Spring8 (Aihoi, Japan). *Synchrotron Radiation on Polymer Science*

[II] SAS 2006, Kyoto (Japan). Small Angle Scattering. Poster presented (Student poster award)

[III] SNI 2006, Hamburg (Germany). *Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten*. Poster presented

[IV] *From Diffraction to Imaging* 2006, Berlin (Germany). Poster presented

[V] PPS 2007, Goteburg (Sweden). *Polymer Processing Society*. Poster presented

[VI] NCD 2007, Madrid (Spain). *Workshop on Non-Crystalline Diffraction*. Poster presented

[VII] XIPS 2007, Krakow (Poland). *X-Ray Investigations of Polymer Structure*. Poster presented

[VII] BMBF 2008, Hamburg (Germany). BMBF-Verbundforschungsprojekte bei FLASH und PETRA III. Poster presented