

**Morphologie und mechanische  
Eigenschaften von Zellulosefasern**

**Untersuchungen mit  
Röntgen- und Neutronenstreuung**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
**Klaas Kölln**

Kiel  
2004

Referent: Prof. Dr. M. Müller  
Korreferent: Prof. Dr. U. Seydel  
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2004  
Zum Druck genehmigt: Kiel, den 13. Juli 2004

gez. Prof. Dr. J. Grotemeyer  
(Dekan)

# Kurzfassung

## Morphologie und mechanische Eigenschaften von Zellulosefasern. Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstreuung

Zellulose ist das am häufigsten vorkommende biologische Polymer. Die morphologische Struktur besteht aus kleinen Kristallen, den so genannten Mikrofibrillen, die von ungeordneten Bereichen umgeben sind. In diesem Sinne kann Zellulose als ein Kompositmaterial aufgefasst werden. Die Untersuchung und Bestimmung der strukturellen und mechanischen Eigenschaften von Zellulose sind bis heute Gegenstand der Forschung.

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen an Zellulosefasern mit Röntgendiffraktion und inelastischer Neutronenstreuung vorgestellt, die mit Streckexperimenten kombiniert wurden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf hochorientierten Fasern aus Flachs und Ramie, ferner wurden Proben aus künstlicher Zellulose sowie Fasern aus Fichtenholz untersucht.

Durch inelastische Neutronenspektroskopie an protonierten und deuterierten Proben wurde der Einfluss der Hydrolyse auf die morphologische Struktur von Zelluloseproben aus Baumwolllinters und Holzzellstoff untersucht. Es konnte für beide Proben eine deutliche Erhöhung des Anteils an nicht-kristalliner Zellulose gemessen werden. Das inelastische Anregungsspektrum der ungeordneten Probenbereiche zeigt keinen Unterschied zwischen den nativen und den hydrolysierten Proben, was den universellen Charakter der ungeordneten Anteile von Zellulose bestätigt.

Für die hochorientierten Flachs- und Ramiefasern konnte ebenso wie für die Fasern aus künstlicher Zellulose mit Zunahme der Dehnung der Fasern eine Verbesserung der Orientierungsfunktion der Kristalle in Bezug auf die Faserachse festgestellt werden. Durch Rastermessungen mit Röntgenmikrodiffraction wurde gezeigt, dass bereits hochorientierte Bereiche hiervon nur wenig betroffen sind, schlecht orientierte Bereiche dahingegen zu Beginn des Streckvorganges erheblich besser ausgerichtet werden.

Der Dehnungsprozess der Mikrofibrillen konnte für Zugexperimente bei einer konstanten Dehnungsrate mit einer zeitlichen Auflösung von einigen Sekunden bestimmt werden. Unter der Annahme einer einfachen Modellierung des mechanischen Verhaltens konnte so auf den Elastizitätsmodul der Zellulosekristalle zurückgeschlossen werden. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert fällt im Vergleich zu den in der Literatur gängigen Werten niedriger als erwartet aus. Die Querkontraktion der Kristalle konnte sowohl für Zellulose I als auch Zellulose II beobachtet werden und erstmals eine Poissonzahl für diese beiden Materialien experimentell ermittelt werden. Dabei wurde die aus theoretischen Rechnungen vorhergesagte Anisotropie der Elastizitätsmoduln bestätigt.

Durch den Vergleich von Messungen an einzelnen Holzzellen konnte das Auftreten von plastischen Verformungsmechanismen bei der Verstreckung der hochorientierten natürlichen Fasern erklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die vereinfachte Beschreibung von hochorientierten Pflanzenfasern im Rahmen der theoretischen Behandlung von Polymeren als Kompositmaterial nicht alle Aspekte der mechanischen Verformung unter Zuglast erklären kann, sondern dass zusätzlich der Einfluss der morphologischen Überstruktur berücksichtigt werden muss.



# Abstract

## Morphology and mechanical characteristics of cellulose fibres. Investigations with X-ray and neutron scattering

Cellulose is the most abundant biological polymer. Its morphologic structure is made up of small crystals, the so-called microfibrils, which are surrounded by disordered regions. In this sense cellulose can be understood as a composite material. The investigation and determination of the structural and mechanical characteristics of cellulose continues to be topical research.

In this thesis measurements of cellulose fibres with X-ray diffraction and inelastic neutron scattering, which were combined with stretching experiments, are presented. The emphasis of the investigations lay on high-oriented fibres of flax and ramie, furthermore, samples of artificial cellulose as well as fibres from spruce wood were examined.

Inelastic neutron spectroscopy of protonated and deuterated samples was used to investigate the influence of hydrolysis on the morphologic structure of cellulose samples from cotton linters and wood cellulose. A clear increase of the fraction of non-crystalline cellulose was observed for both samples. The inelastic excitation spectrum of the disordered regions of the sample does not indicate any difference between the native and the hydrolysed samples, confirming the universal character of the disordered regions of cellulose.

An improvement of the orientation function of the crystals with respect to the fibre axis could be determined by increasing strain for the high-oriented flax and ramie fibres as well as for the fibres from regenerated cellulose. Scanning measurements with X-ray micro diffraction show that regions which are already highly oriented suffer only minor effects while less well oriented regions undergo a marked increase of the orientation function at the beginning of the stretching procedure.

The strain of the micro fibrils during a constant strain rate experiment could be measured with a time resolution of a few seconds. On the basis of a simple mechanical model, Young's modulus of elasticity could be determined for the cellulose crystals. It is lower than values found in literature. The lateral contraction of the crystals could be observed both for cellulose I and cellulose II and a Poisson ratio for these two materials was determined for the first time experimentally. The prediction from theoretical calculation of an anisotropic Young's modulus was confirmed.

The occurrence of plastic deformation when straining highly oriented natural fibres could be explained by comparison to measurements of individual wood cells. It could be shown that the current simplified description in the context of the theoretical treatment of polymers as composite material is not sufficient to explain all aspects of the mechanical deformation of highly oriented plant fibres. For a more complete understanding, the influence of the morphologic ultrastructure must be considered.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Zellulose – ein biologisches Polymer</b>	<b>5</b>
1.1 Zellulose . . . . .	5
1.1.1 Das Polymer . . . . .	5
1.1.2 Kristalliner Aufbau . . . . .	6
1.1.3 Morphologie . . . . .	10
1.1.4 Überstruktur . . . . .	12
1.2 Probentypen . . . . .	14
1.2.1 Flachs und Ramie . . . . .	14
1.2.2 Regeneratzellulose . . . . .	16
1.2.3 Hydrolysierte Proben . . . . .	16
<b>2 Mechanische Eigenschaften von Fasern</b>	<b>19</b>
2.1 Mechanisches Verhalten von Werkstoffen . . . . .	19
2.1.1 Grundbegriffe der Werkstoffkunde . . . . .	19
2.1.2 Elastisches und plastisches Verhalten von Werkstoffen . . . . .	22
2.2 Mechanische Modelle für Polymerfasern . . . . .	25
<b>3 Streutheorie</b>	<b>33</b>
3.1 Röntgendiffraktion . . . . .	33
3.1.1 Braggsche und Lauesche Theorie der Röntgenbeugung . . . . .	34
3.1.2 Streuung an Fasermaterialien . . . . .	35
3.1.3 Die Hermans'sche Orientierungsfunktion . . . . .	39
3.2 Inelastische Neutronenstreuung . . . . .	42
3.2.1 Grundlagen . . . . .	42
3.2.2 Deuterierung . . . . .	45
<b>4 Experimentelle Anordnungen</b>	<b>47</b>
4.1 Streckapparaturen . . . . .	47
4.1.1 Kleine Streckapparatur . . . . .	48
4.1.2 Große Streckapparatur . . . . .	50
4.2 Synchrotronmessplätze . . . . .	53
4.2.1 Der Messplatz A2 am HASYLAB . . . . .	53
4.2.2 Der Messplatz ID13 an der ESRF . . . . .	55

4.3	Neutronenflugzeitspektrometer . . . . .	57
4.3.1	Das zeitfokussierende Flugzeitspektrometer IN6 am ILL . . . . .	58
4.3.2	Das zeit- und ortsfokussierende Flugzeitspektrometer FOCUS am PSI . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Neutronenmessungen</b>	<b>63</b>
5.1	Messungen am IN6 . . . . .	63
5.1.1	Messprotokoll und Datenanalyse . . . . .	63
5.1.2	Messungen . . . . .	65
5.1.3	Zusammenfassung . . . . .	66
5.2	Messungen am FOCUS . . . . .	67
5.2.1	Messprotokoll und Datenanalyse . . . . .	67
5.2.2	INS Messungen . . . . .	69
5.2.3	Röntgendiffraktionsmessungen . . . . .	70
5.2.4	Zusammenfassung . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Röntgenmessungen</b>	<b>77</b>
6.1	Mechanische Tests an einzelnen Fasern . . . . .	77
6.1.1	Messprotokoll und Fehlerbetrachtung . . . . .	78
6.1.2	Messungen . . . . .	79
6.2	Röntgenmessungen – Allgemeines Vorgehen . . . . .	82
6.2.1	Messungen . . . . .	83
6.2.2	Datenanalyse und Fehlerbetrachtung . . . . .	85
6.3	Röntgenmessungen an Faserbündeln . . . . .	88
6.3.1	Messprotokoll . . . . .	88
6.3.2	Messungen an Zellulose I . . . . .	89
6.3.3	Messungen an Zellulose II . . . . .	92
6.3.4	Zusammenfassung der Messresultate . . . . .	93
6.4	Röntgenmessungen an einzelnen Fasern . . . . .	96
6.4.1	Messprotokoll . . . . .	97
6.4.2	Messungen mit konstanter Dehnrate . . . . .	98
6.4.3	Abrasterung einer Faser mit Röntgenmikrodiffraction . . . . .	108
6.4.4	Zusammenfassung der Messresultate . . . . .	116
6.5	Strahlenschäden an den Proben . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>121</b>
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>

# Einleitung

Polymere sind in der Natur weit verbreitet und erfüllen dort eine Vielzahl von Funktionen. Ihre chemische Zusammensetzung und Struktur ist vielfältig, zu ihnen gehören unter anderem Polynucleotide (Nucleinsäuren), Polypeptide (Proteine) und Polysaccharide. Unter diesen biologischen Polymeren nehmen die Polysaccharide und hier im Besonderen die Zellulose eine herausragende Stellung ein. Zellulose kommt in den Zellwänden aller Pflanzen als strukturgebendes Material vor, in denen es als Hauptbestandteil zusammen mit anderen biologischen Polymeren ein Kompositmaterial bildet. Auf Grund der Verwendung von Holz als Bau- und Werkstoff, als Rohstoff zur Erzeugung von Papier sowie der vielfältigen Verwendung von Pflanzenfasern in der Textil- und Bekleidungsindustrie sind Kenntnisse über die Struktur und die mechanischen Eigenschaften von zellulosehaltigen Materialien von großem technischen und wirtschaftlichen Interesse.

Neben Fragen, die die Auswirkungen des schnelleren Wachstums von Bäumen durch erhöhten Stickstoffeintrag als Folge des Klimawandels auf die morphologische Struktur und chemische Zusammensetzung und damit auf die mechanische Belastbarkeit von Holz hat, (Mälkönen u. a. 1990; Saranpää u. a. 2000) werden auch Fragen nach der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Fasermaterialien untersucht. Natürliche Zellulosefasern, speziell hochorientierte Bastfasern aus Flachs oder Ramie, besitzen einen Elastizitätsmodul, der dem von stark belastbaren künstlichen Fasern wie z. B. Kevlar nahekommt (Satta u. a. 1986). Um natürliche Fasern als Vorbild für die Neu- und Weiterentwicklung von künstlichen Materialien nutzen zu können, ist eine genaue Kenntnis ihres strukturellen und morphologischen Aufbaus sowie eine Beschreibung der Wechselbeziehung von Struktur und Mechanik zwingend notwendig. Beides ist bis heute nicht vollständig geklärt und Gegenstand aktueller Auseinandersetzungen (Bobeth 1993; Fengel und Wegener 1984; O'Sullivan 1997). Eine der Schwierigkeiten, die die Erstellung besserer Modelle erschwert, ist neben der hohen Variationsbreite von natürlichen Materialien und den vielen unterschiedlichen Parametern, die die Mechanik beeinflussen, die Tatsache, dass die morphologischen Strukturen mit typischen Größenordnungen von einigen Nanometern bis hinauf zu einigen Mikrometern eine große Bandbreite besitzen und für direkte bildgebende Verfahren nicht oder nur sehr schwer zugänglich ist. Durch die Etablierung neuer sowie die Verbesserung bekannter Messmethoden konnten in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte erzielt werden.

Die Tatsache, dass Zellulose in der Natur in teilkristalliner Form vorliegt, wurde bereits vor fast 150 Jahren durch Polarisationsmikroskopie entdeckt (von Nägeli 1858), doch erst durch die Verwendung von Röntgendiffraktion konnte die Struktur der Zellulosekristalle in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts ansatzweise geklärt werden

(Sponsler und Dore 1926). Die Bemühungen halten bis in unsere Tage an und haben mittlerweile auch zur Klärung der Wasserstoffbrückenbindungsverhältnisse innerhalb des Kristalls geführt (Nishiyama u. a. 2003a), die für die mechanischen Eigenschaften von erheblicher Bedeutung sind. Auf morphologischer Ebene wurde für Zellulosefasern lange Zeit ein einfaches Zwei-Phasen-Modell aus distinkten kristallinen und amorphen Bereichen diskutiert (Fengel und Wegener 1984; Krässig 1993). Dies wird durch neuere Untersuchungen in Zweifel gezogen. Stattdessen ist davon auszugehen, dass die nicht-kristallinen Anteile von Zellulose als dünne Schichten zwischen den Mikrofibrillen angeordnet sind und ein hohes an Maß Orientierung besitzen. So konnten weder durch Kernresonanzspektroskopie (Earl und VanderHart 1981) noch durch Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung (Müller u. a. 2000b) Hinweise auf ausgedehnte amorphe Bereiche gefunden werden. Aus Untersuchungen mit Ramanspektroskopie ist darüber hinaus bekannt, dass auch die ungeordneten Bereiche in hohem Maße entlang der Faserachse orientiert sind (Eichhorn und Young 2001), was mit den Schlussfolgerungen, die durch Vergleich von experimentellen Daten zum Elastizitätsmodul von Fasern mit entsprechenden Modellrechnungen (Ganster u. a. 1994) gezogen wurden (Eichhorn und Young 2001), in Übereinstimmung steht.

Ziel dieser Arbeit ist die Gewinnung eines tieferen Verständnisses des Zusammenhangs von strukturellen und mechanischen Eigenschaften von Zellulosefasern natürlichen Ursprungs und die Entwicklung eines neuen Modells für das Verhalten von Fasermaterialien unter Berücksichtigung ihrer Morphologie. Zum Einsatz kommen dabei neben konventionellen mechanischen Tests auch moderne Streumethoden, die vom technischen Fortschritt der letzten Jahre profitieren.

Zur Untersuchung sowohl der strukturellen als auch der dynamischen Eigenschaften von Zellulose stellt Neutronenstreuung eine leistungsfähige Methode dar. Durch die Möglichkeit, den Streukontrast einzelner Bereiche der Probe durch gezielte Deuterierung zu variieren, erhält man bei Messungen an teilkristallinen Materialien wie Polymeren die Möglichkeit, die Anregungsspektren von kristallinen und ungeordneten Bereichen getrennt voneinander zu untersuchen (Müller u. a. 2000b; Nishiyama u. a. 1999). Um weiteren Aufschluss über den morphologischen Aufbau von Zellulosefasern und im Besonderen die Verteilung und Anordnung der ungeordneten Bereiche der Zellulose zu gewinnen, wurden daher Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung an protonierten und deuterierten zellulosehaltigen Proben unterschiedlicher Herkunft durchgeführt. Hierbei stand der Einfluss von Hydrolysevorgängen auf die Verteilung zwischen geordneten und ungeordneten Bereichen im Vordergrund.

Im Bereich der Röntgendiffraktion ist es durch die Entwicklung von Techniken zur Erzeugung von Strahldurchmessern von weniger als 5  $\mu\text{m}$  möglich geworden, Informationen über den kristallinen und morphologischen Aufbau auch von schwach streuenden Proben mit einer Ortsauflösung nahe der optischen Mikroskopie zu gewinnen (Burghammer u. a. 2003; Lichtenegger u. a. 1999; Müller u. a. 2000a). In Kombination mit Streckexperimenten können so Aussagen über die für das mechanische Verhalten der Fasern ausschlaggebenden Größen gewonnen werden. Die Diffraktionsdaten geben Aufschluss über Änderungen der Gitterkonstanten sowie Änderungen in der Orientierung der Zellulosekristalle in Bezug auf die Faserachse mit zunehmender Belastung der

Probe durch Zug. Durch die Abrasterung der Probe mit dem fokussierten Röntgenstrahl können darüber hinaus lokale Schwankungen in diesen Parametern erfasst werden und somit Rückschlüsse auf die räumliche Anordnung der Komponenten einer Faser gezogen werden. So konnten z. B. für künstliche Fasern ausgeprägte strukturelle Unterschiede zwischen dem Kern und den Randbereichen der Faser nachgewiesen werden (Müller u. a. 2000c; Riekel u. a. 1999). Durch die Verwendung von Strahlungsquellen hoher Intensität ist es möglich, diese Untersuchungen auch mit einer hohen Zeitauflösung durchzuführen und so Einflüsse durch Relaxations- und Kriechvorgänge, die typischerweise in Kompositmaterialien auftreten, weitestgehend zu eliminieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Messungen mittels Röntgenmikrodiffraction mit Streckversuchen sowohl an Bündeln als auch an einzelnen Fasern durchgeführt, wobei zum einen Experimente mit einer konstanten Dehnrates und zum anderen Rastermessungen durchgeführt wurden. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der Untersuchung von hochorientierten Fasern pflanzlichen Ursprungs, da diese sich durch einen einfachen strukturellen Aufbau auszeichnen, der dem von künstlichen Fasern nahe kommt. In Ergänzung dazu wurden auch künstliche Zellulosefasern (Viskose) untersucht.

Die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Fasermaterialien geschieht im Allgemeinen im Rahmen von empirischen Modellen, wie sie für Kompositmaterialien verwendet werden (Ganster u. a. 1994). Um eine mit den experimentellen Befunden konsistente Darstellung zu erlangen, ist hierbei die Kenntnis der mechanischen Kopplungskräfte zwischen den einzelnen Komponenten unabdingbar (Halpin und Kardos 1972). Um Aufschluss über den Einfluss von morphologischen Strukturen auf das mechanische Verhalten von natürlichen Fasermaterialien zu erlangen, wurden auch einzelne Holzzellen untersucht, die gegenüber anderen Fasermaterialien eine zusätzliche Überstruktur besitzen, von der bekannt ist, dass sie eine mechanische Funktion bei Zugbelastungen hat (Keckes u. a. 2003; Reiterer u. a. 1999; Watanabe und Norimoto 2000).

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst wird das untersuchte Probensystem vorgestellt. Nach einer Vorstellung der Struktur von Zellulose werden die morphologischen Eigenschaften und die Überstruktur von zellulosehaltigen Fasern erläutert und die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probentypen und ihre Herkunft beschrieben (Kapitel 1). In Kapitel 2 werden die grundlegenden Begriffe zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Festkörpern, im Besonderen Kompositmaterialien, eingeführt und die wichtigsten Modelle, die zur Mechanik von Zellulosefasern entwickelt wurden, vorgestellt. Nach einem kurzen Abschnitt zur Theorie der Röntgendiffraktion werden in Kapitel 3 die Grundlagen der Streuung an Fasermaterialien und der Begriff der Orientierungsfunktion behandelt. Es schließt mit einem Abschnitt zur Methode der inelastischen Neutronenstreuung. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und verwendeten experimentellen Apparaturen werden in Kapitel 4 vorgestellt. Ebenso erfolgt ein Überblick über die für die Messungen benutzten Synchrotron- und Neutronenstreuungsmessplätze. Die durchgeführten Experimente werden in den Kapiteln 5 und 6 behandelt. Kapitel 5 ist den Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung an Faser sowie an pulverförmigen Proben gewidmet. Die Röntgenmessungen an Faserbündeln sowie an einzelnen Fasern werden in Kapitel 6 ausführlich vorgestellt und erläutert. Dieses Kapitel schließt mit einer Diskussion der möglichen Einflüsse von Strahlenschäden auf die Messungen. Es folgt

die zusammenfassende Diskussion der Messergebnisse aus Kapitel 5 und 6 in Hinblick auf die Modellvorstellungen zum mechanischen Verhalten von Fasermaterialien sowie die Entwicklung eines neuen Ansatzes zur Beschreibung der experimentellen Befunde (Kapitel 7). Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Arbeit und einem Ausblick in Kapitel 8.

# Kapitel 1

## Zellulose – ein biologisches Polymer

Biologische Polymere werden von Lebewesen zu einer Vielzahl von Zwecken auf einer Vielzahl von Ebenen eingesetzt. Neben der Verwendung als Kleb- und Haftstoff ist eine herausragende Anwendung die Nutzung als struktur- und haltgebender Baustoff. Dabei zeigt sich eine hohe Bandbreite an vorkommenden Materialien und ihren Verwendungen. So ist die hohe Adaptionsfähigkeit von Bäumen sowie Pflanzen im Allgemeinen auf unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich ihrer mechanischen Belastbarkeit ein Resultat ihres komplexen hierarchischen Aufbaus. Durch die Variation von eingesetzten Materialien sowie ihrer Anordnung ist es dem Baum möglich, je nach Belastungstyp und -stärke unterschiedlichste Aufgaben zu lösen. Die Zellulose ist dabei als Hauptbestandteil von besonderer Bedeutung. Ihr chemischer Aufbau, ihre kristalline Struktur und ihre Morphologie im Zusammenhang mit anderen Materialien sowie ihre Funktion als Bestandteil von Pflanzenzellen werden im Folgenden beschrieben (Kap. 1.1). Die für die unterschiedlichen Experimente verwendeten Proben und ihre Herkunft werden am Ende dieses Kapitels vorgestellt (Kap. 1.2).

### 1.1 Zellulose

Zellulose ist das am häufigsten vorkommende biologische Polymer und der Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden. Die geschätzte Jahresproduktion beträgt  $10^{10} - 10^{11}$  t/Jahr (Ebert und Ebert 1980; Krässig 1993). In der Natur tritt Zellulose immer zusammen mit anderen Stoffen wie Hemizellulose, Lignin und Pektin auf, mit denen es in den Zellwänden ein Verbundmaterial bildet. Neben seinem Vorkommen in Pflanzen tritt Zellulose auch in den Zellwänden einiger Bakterien sowie bei Manteltieren (*Tunicata*) als Bestandteil ihrer Aussenhülle auf. Durch chemische Prozessierung wird sie im industriellen Maßstab in künstliche Zellulose (Viskose) umgesetzt und dient als Ausgangsstoff zur Produktion von weiteren Verbindungen wie Zelluloseestern oder -acetaten.

#### 1.1.1 Das Polymer

Zellulose ist ein aus dem Zucker D-Glucose aufgebautes, unverzweigtes Fadenmolekül, dessen Pyranoseringe  $\beta$ -glykosidisch 1,4-verknüpft sind (Abb. 1.1). Auf Grund dieses

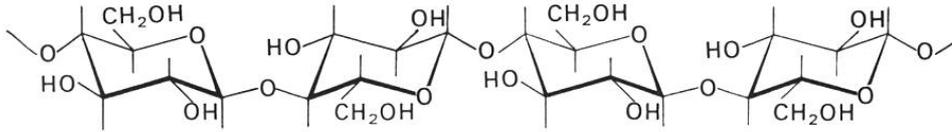


Abbildung 1.1: Zellulosemolekül. Aus (Christen 1972).

Bindungstypes sind je zwei aufeinanderfolgende Ringe um  $180^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Kette ist damit aus dem Disaccharid Cellobiose als Baustein zusammengesetzt und ist im Gegensatz zur  $\alpha$  1,4-verknüpften Stärke nicht zu einer Helix verwunden. Die Pyranoseringe befinden sich in der gegenüber der Bootkonfiguration energetisch günstigeren Sesselkonformation  ${}^4C_1$  (Krässig 1993). Natürliche Zellulose weist einen Polymerisationsgrad (DP) von 2000 bis zu über 25 000 Pyranoseringen auf. So besitzt z. B. Zellulose aus Baumwolle einen Polymerisationsgrad von etwa 15 000, Zellulose aus Holz von etwa 10 000 Ringen. (Brown u. a. 1996; O’Sullivan 1997, und Referenzen darin)

Zellulose wird in der Pflanzenzelle durch Enzymkomplexe, die in Gruppen, den *terminal complexes* (TCs), in die Plasmemembran eingebettet sind, synthetisiert. Form und Größe der TCs unterscheiden sich von Spezies zu Spezies. Während in Algen und Bakterien lineare TC-Formen gefunden wurden, bestehen die TCs höherer Pflanzen aus sechs zu einer Rosette zusammengefassten Zellulosesynthaseeinheiten. Das Polymer Zellulose wird von der Synthase aus Uridin Diphosphoglucose (UDP-Glu) zusammengesetzt. Die Synthaseeinheiten hängen dabei immer zwei Ringe gleichzeitig an eine Kette an und produzieren so eine Cellobioseeinheit pro Syntheseschritt. UDP-Glu wird in der Zelle aus Saccharose durch Saccharosesynthase hergestellt, die an die Plasmamembran gebunden ist. Die in einer Rosette produzierten Zelluloseketten treten aus dem TC aus und lagern sich in der Folge zu kleinen Kristallen, den Mikrofibrillen (MF), zusammen. Form und Größe der Mikrofibrillen werden durch die TCs bestimmt. Sowohl die Biosynthese von Zellulose als auch die Bildung der Mikrofibrillen aus den Polymerketten ist bis heute Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen. (Brown 1996; Brown u. a. 1996; Delmer 1999; Lai–Kee–Him u. a. 2002)

### 1.1.2 Kristalliner Aufbau

Kristalline Zellulose besitzt sieben zur Zeit bekannte Polymorphe, von denen allerdings nur zwei, nämlich Zellulose  $I_\alpha$  und Zellulose  $I_\beta$ , von Lebewesen synthetisiert werden.<sup>1</sup> Die Tatsache, dass Zellulose I in zwei verschiedenen Polymorphen auftritt, ist erst spät entdeckt worden (Atalla und VanderHart 1984; Sugiyama u. a. 1991). In der Natur treten die beiden Polymorphe von Zellulose I in einem Organismus in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen nebeneinander auf. Dies ist nicht nur innerhalb einer Zellwand, sondern auch innerhalb einzelner Mikrofibrillen der Fall (Imai und Sugiyama 1998). Zellulose  $I_\alpha$  ist metastabil und läßt sich durch Behandlung mit Natronlauge in Zellulose

<sup>1</sup>Nur einige wenige Organismen wie z. B. das Gram-positive Bakterium *Sarcina* synthetisieren Zellulose II (Brown 1996). Für Rosenzellen wurde in *in vitro* Untersuchungen das Auftreten von Zellulose  $IV_1$  beobachtet (Chanzy u. a. 1979).

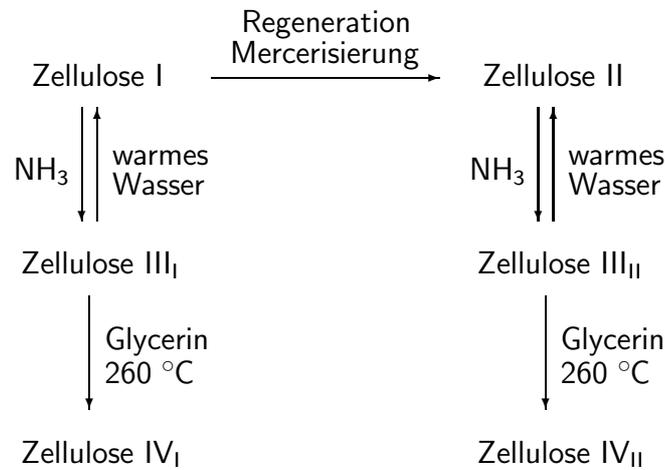


Abbildung 1.2: Umwandlung der verschiedenen Zellulosepolymorphe ineinander. Nicht gezeigt ist die Umwandlung von Zellulose  $I_\alpha$  in Zellulose  $I_\beta$ . Nach (O’Sullivan 1997) und (Kroon-Batenburg u. a. 1996).

$I_\beta$  überführen. Neben dem in der Natur vorkommenden Polymorph Zellulose I ist das Polymorph Zellulose II das bekannteste. Es kann aus Zellulose II durch zwei Prozesse gewonnen werden: a) Regeneration, bei der Zellulose I durch Hydrolyse aufgelöst wird und dann aus einer wässrigen Lösung in einem Säurebad gefällt wird oder b) Mercerisierung, d. h. das Aufquellen von Zellulose I in konzentrierter Natronlauge, das Ausgangsmaterial wird hierbei nicht aufgelöst (Abb. 1.2). Da Zellulose II die thermodynamisch stabilere Kristallform ist, ist dieser Prozess nicht reversibel. Regenerierte Zellulose ist auch unter dem Begriff Regeneratzellulose oder den Namen Rayon und Viskose bekannt. Zellulose  $III_I$  und  $III_{II}$  lassen sich in einem reversiblen Prozess durch Behandlung von Zellulose I bzw. II mit flüssigem Ammoniak herstellen. Erhitzt man diese Polymorphe zusammen mit Glycerin auf  $260^\circ\text{C}$ , so erhält man Zellulose  $IV_I$  und  $IV_{II}$ .

	Zellulose $I_\alpha$	Zellulose $I_\beta$	Zellulose II
Raumgruppe	triklin $P1$	monoklin $P2_1$	monoklin $P2_1$
a / Å	6,717(7)	7,784(8)	8,10(1)
b / Å	5,962(6)	8,201(8)	9,03(1)
c / Å	10,400(6)	10,380(10)	10,31(1)
$\alpha / ^\circ$	118,08(5)	90,0	90,0
$\beta / ^\circ$	114,80(5)	90,0	90,0
$\gamma / ^\circ$	80,37(6)	96,5	117,10(5)

Tabelle 1.1: Parameter der Einheitszellen der Zellulosepolymorphe  $I_\alpha$ ,  $I_\beta$  und II. Die Ziffern in Klammern geben die Unsicherheit in der letzten signifikanten Stelle an. Aus (Nishiyama u. a. 2003a; Nishiyama u. a. 2002; Langan u. a. 2001).

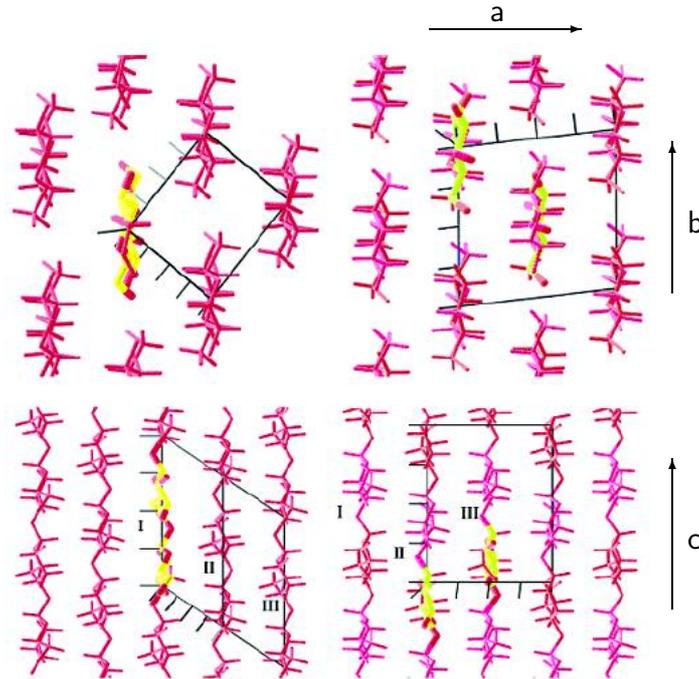


Abbildung 1.3: Kristallstrukturen von Zellulose I $\alpha$  (links) und Zellulose I $\beta$  (rechts). Blickrichtung entlang der Kettenachse (oben) und entlang der durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Ringebenen (unten). Die Einheitszellen sind in schwarz eingezeichnet. Die zueinander asymmetrischen Einheiten sind gelb gekennzeichnet. Aus (Nishiyama u. a. 2003a).

Die Kristallstruktur der unterschiedlichen Zellulosepolymorphe wird bis heute erforscht. Von besonderem Interesse sind hierbei die in großen Mengen vorkommenden und in industriellen Prozessen verwendeten Zellulosen I und II. Die übrigen Polymorphe sind von geringer technischer Bedeutung. Die genaueste Strukturbestimmung unter Berücksichtigung der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wurde von Nishiyama u. a. mittels Röntgen- und Neutronenstreuung vorgenommen (Langan u. a. 2001; Nishiyama u. a. 2002; Nishiyama u. a. 2003a) (Tab. 1.1).

Die Polymorphe Zellulose I $\alpha$  und I $\beta$  unterscheiden sich in der Konformation der Anhydroglucoseresste sowie der  $\beta$ -(1,4)-glykosidischen Bindung voneinander. Diese Unterschiede führen zu unterschiedlichen Einheitszellen und zur Ausbildung unterschiedlicher Wasserstoffbrückenbindungen. Zellulose I $\alpha$  besitzt eine triklone Einheitszelle mit einer Polymerkette, während Zellulose I $\beta$  eine aus zwei Polymerketten bestehende monokline Einheitszelle aufweist (Abb. 1.3). Der Hauptunterschied der beiden Polymorphe besteht in der unterschiedlichen Verschiebung der durch die Pyranoseringe vorgegebenen Ebenen entlang der Kettenachse. In Zellulose I $\alpha$  sind aufeinanderfolgende Kettenebenen jeweils um  $\sim c/4$  gegeneinander verschoben, in Zellulose I $\beta$  ist die übernächste Kette dagegen wieder um  $\sim c/4$  zurückverschoben (Abb. 1.3, Abb. 1.4), man beachte die Abfolge der Zelluloseketten I, II und III und den daraus resultierenden jeweiligen Winkel zwischen der  $c$ -Achse und der  $a$ - $b$ -Ebene. In beiden Polymorphen besteht eine starke intermole-

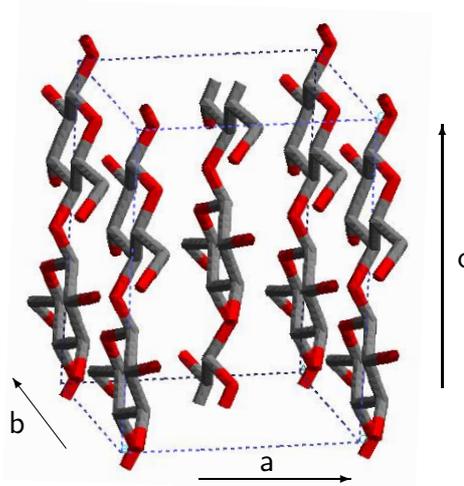


Abbildung 1.4: Die aus zwei Cellobioseeinheiten bestehende Einheitszelle von Zellulose  $I_\beta$ . Zusätzlich zu den am Ursprung und in der Mitte der Einheitszelle liegenden Polymerketten sind an den Kanten drei weitere Ketten wiedergegeben, die zu den angrenzenden Einheitszellen gehören. Die Verschiebung der mittleren gegenüber der Eckkette um  $c/4$  ist deutlich sichtbar.

kolare Wasserstoffbrückenbindung  $O3-H\cdots O5$ , die parallel zur  $\beta$ -(1,4)-glykosidischen Bindung liegt. Wasserstoffbrückenbindungen, die O2 und O6 Atome als Donor enthalten, liegen in beiden Polymorphen jeweils in zwei verschiedenen Netzwerken vor, die je nach Polymorph unterschiedlich besetzt sind. In allen Fällen verlaufen diese Bindungen nur innerhalb der Ringebenen. Zwischen diesen Ebenen bestehen lediglich schwache  $C-H\cdots O$  Bindungen sowie van der Waals Anziehungskräfte, die den Kristall zusammenhalten. Da Zellulose I ursprünglich eine monokline Einheitszelle zugeordnet wurde, bezieht sich die Indizierung von Streubildern, sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt, auf Zellulose  $I_\beta$  und folgt für die Benennung der Achsen der Konvention von Woodcock und Sarko (Woodcock und Sarko 1980).

Zellulose II besitzt ebenfalls eine aus zwei Ketten bestehende monokline Einheitszelle (Abb. 1.4), weist allerdings gegenüber Zellulose I ein stark verändertes Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen auf. Neben den wie in Zellulose I vorhandenen  $O3-H\cdots O5$  Bindungen bilden sich eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen mit O2 und O6 Atomen als Donor aus, die sowohl zwischen den Eckketten bzw. den Ketten im Mittelpunkt der Einheitszelle, als auch zwischen diesen beiden Kettenarten verlaufen. Das Netzwerk aus starken Wasserstoffbrückenbindungen erstreckt sich also im Gegensatz zum Netzwerk von Zellulose I in alle drei Raumrichtungen.

Die Form und Größe der Zellulosekristalle variiert stark. Es treten sowohl sehr dünne (15 Å bis 20 Å) als auch vergleichsweise sehr breite Kristallite (200 Å) auf. Aus Röntgendiffraktionsmessungen, Neutronenspektroskopie und elektronenmikroskopischen Untersuchungen sind für die Querschnittsfläche in der  $a$ - $b$ -Ebene der Einheitszelle Werte von  $49 \text{ \AA} \times 66 \text{ \AA}$  für Baumwolle (Müller u. a. 2000b),  $41 \text{ \AA} \times 44 \text{ \AA}$  für Flachs (Müller u. a. 2000b),  $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$  für *Tunicata* (Favier u. a. 1995),  $25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$  für Holz (Jakob u. a. 1994) und  $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$  für *Valonia* (Sugiyama u. a. 1985) ge-

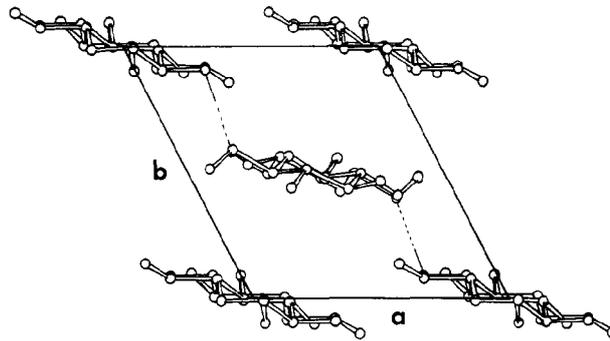


Abbildung 1.5: Die Einheitszellen von Zellulose II. Blickrichtung entlang der Kettenachse der Zellulosemoleküle. Aus (Kolpak und Blackwell 1976).

funden worden. Letzteres entspricht einer Ausdehnung von etwa  $30 \times 40$  Zelluloseketten entlang der Kanten des Kristallquerschnittes. Die Länge in Richtung der  $c$ -Achse ist nicht genau bekannt, es werden aber Werte von einigen Mikrometern angenommen (Wardrop 1953), was im Rahmen der Untersuchungen von Favier u. a. gestützt wird (Favier u. a. 1995). Darüber hinaus gibt es Hinweise auf eine Unterbrechung der kristallinen Periodizität in Richtung der Zelluloseketten in einem Abstand von etwa  $1500 \text{ \AA}$  (Nishiyama u. a. 2003b). Verschiedene Studien mit Diffraktionsmethoden haben gezeigt, dass bis auf Ausnahmen (Helbert u. a. 1998) die Seiten der Kristalle durch die  $110$  und  $1\bar{1}0$  Ebenen begrenzt werden (O'Sullivan 1997; Sugiyama u. a. 1985). Die Ebene, in der die Pyranoseringe liegen, verlaufen also für gewöhnlich annähernd diagonal im Querschnitt der Einheitszelle.

In älteren Studien findet sich häufig die Annahme, dass die Mikrobibrillen aus kleineren Elementarfibrillen zusammen gesetzt sind (Frey-Wysseling 1954). In der Literatur weit verbreitet ist hierbei ein Modell für Zellulose in Holz von Fengel (Fengel 1971), in dem sich so genannte Elementarfibrillen zu größeren Einheiten, den Mikroibrillen, zusammen lagern. Als Größe der kleinsten kristallinen Einheit wird ein Querschnitt von  $50 \text{ \AA}$  bis  $100 \text{ \AA}$  angegeben, was sich von der Größenordnung mit den Angaben für die Kristallgröße anderer Autoren deckt (s. o.). Allerdings haben andere Untersuchungen keinerlei Hinweise auf solche Überstrukturen gefunden (Sugiyama u. a. 1985).

### 1.1.3 Morphologie

Neben den kristallinen Bereichen tritt Zellulose in Materialien auch in ungeordneter, nicht kristalliner, Form und, sofern sie natürlichen Ursprunges ist, zusammen mit anderen Stoffen wie Hemicellulose, Pektin und Lignin auf. Diese biologischen Polymere ergeben zusammen mit den Mikroibrillen ein faseriges Verbundmaterial, das die Zellwände von Zellulose produzierenden Organismen bildet. Die relativen Anteile dieser Stoffe variieren je nach Herkunft der Zellulosefasern (Ebert und Ebert 1980; Fan u. a. 1987)(Tab. 1.2). Hemizellulose ist ein amorphes Gemisch aus Xylanen, Mannanen und Galaktanen und dient als Bindeglied zwischen der Zellulose und dem Lignin. Pektine sind Polymere der Glucuron- und Galacturonsäure und treten überwiegend zwischen einzelnen Pflan-

	Zellulose	Hemi- zellulose	Pektin	Lignin	Wasserlösliche Substanzen	Fett u. Wachs
Baumwolle	82,7		5,7	0,0	1,0	0,6
Flachs						
ungeröstet <sup>†</sup>	56,5	15,4	3,8	2,5	10,5	1,3
geröstet <sup>†</sup>	64,1	16,7	1,8	2,0	3,9	1,5
Hanf	67,0	16,1	0,8	3,3	2,1	0,7
Ramie	68,8	13,1	1,9	0,6	5,5	0,3
am. Buche <sup>‡</sup> ( <i>Fagus grandifolia</i> )	61,0	17,0	–	23,0	–	–
Balsamtanne <sup>‡</sup> ( <i>Abies balsamea</i> )	58,0	12,0	–	29,0	–	–

Tabelle 1.2: Zusammensetzung von natürlichen Zellulosefasern in % bei 10 % Feuchtigkeit nach (Ebert und Ebert 1980, S. 211) sowie (Fan u. a. 1987, S. 12) (<sup>‡</sup>, aus wasserfreier Basis). <sup>†</sup> siehe 1.2.1.

zenzellen auf (Christen 1972). Lignin ist kein Polysaccharid, sondern eine aromatische Verbindung mit einem hohen Molekulargewicht und ist ebenfalls amorph. Es verleiht der Zellwand Steifigkeit und hält die Polysaccharidfibrillen zusammen. Seine Struktur und Zusammensetzung unterscheidet sich von Organismus zu Organismus und ist bisher nur wenig im Detail untersucht. Ein Beispiel für seine verzweigte Struktur findet sich in (Fan u. a. 1987, S. 10).

Der morphologische Aufbau von künstlich hergestellter Zellulose (Zellulose II) ähnelt dem anderer künstlicher Polymere wie z. B. Nylon oder Kevlar (Bobeth 1993). Die einzelnen Mikrofasern ergeben zusammen mit den ungeordneten, nicht kristallinen, Bereichen den Kunststoff. Im Gegensatz zu natürlichen Faserstoffen sind diese Materialien in der Regel frei von Beimengungen anderer Stoffe. Liegt das Polymer als Faser vor, so weisen die Kristalle bedingt durch den Herstellungsprozess häufig eine Vorzugsorientierung ihrer Längsachse in Richtung der eigentlichen Faserachse auf.

Zur Beschreibung des Grades an Orientierung der Mikrofasern in einer Faser wird häufig die Hermans'sche Orientierungsfunktion  $f_c$  als Parameter verwendet. Definiert ist diese Funktion durch die Beziehung

$$f_c = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad , \quad (1.1)$$

wobei  $\phi$  der Winkel zwischen der Längsachse einer Mikrofibrille und einer festgelegten Vorzugsrichtung ist. Im Falle perfekter Orientierung entlang der Vorzugsorientierung gilt  $f_c = 1$ , für eine vollständige Ausrichtung der Fibrillen quer dazu ( $\phi = 90^\circ$ )  $f_c = -1/2$  und für eine isotrope Winkelverteilung  $f_c = 0$  (Ward 1975, S. 75). Eine genauere Beschreibung der Hermans'schen Orientierungsfunktion und ihrer experimentellen Bestimmung mittels Röntgendiffraktion ist in Kapitel 3.1.2 gegeben.



Abbildung 1.6: Definition des Mikrofibrillenwinkels  $\mu$  als Steigungswinkel der Helix, die die Mikrofibrillen in der Pflanzenzellwand bilden.

### 1.1.4 Überstruktur

Die fibrillar aufgebaute Zellwand von Zellulose produzierenden Organismen ist vielfach strukturiert. Die Zellulosefibrillen winden sich in verschiedenen Schichten um die Zelle herum, man unterscheidet dabei mehrere primäre und sekundäre Zellwände mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Orientierung. Bei zylinderförmigen Zellen findet sich dabei häufig eine helikale Anordnung der Fibrillen. Kennzeichnender Parameter für die Orientierung ist dabei der Mikrofibrillenwinkel  $\mu$ , der als Steigungswinkel der Helix definiert ist (Abb. 1.6). Dabei wird der Winkel abweichend von der sonst üblichen Konvention zur Angabe von Steigungswinkeln zwischen den Längsachsen der Zelle und der Mikrofibrillen gemessen.

Die äußere Form der Zellen unterliegt einer großen Variation. Neben eher kugel- bzw. quaderförmigen Zellen kommen auch lange, zylinderförmige Formen vor. Der grundsätzliche Aufbau der Zellwände ist in Abb. 1.7 am Beispiel einer Tracheide, die in Nadelhölzern 90% bis 95% der Struktur ausmachen, wiedergegeben (Fengel und Wegener 1984). Die typische Schichtstruktur entwickelt sich im Laufe des Zellwachstums nacheinander:

- Die Mittellamelle (ML) wird als erstes gebildet und ist reich an Hemizellulose, Pektin und Lignin. Sie fungiert als Bindschicht und hält benachbarte Zellen zusammen.
- Die primäre Zellwand (P) entsteht in einem frühen Stadium des Zellwachstums und besteht hauptsächlich aus Hemizellulose. Die in geringen Anteilen vorhandenen Zellulosemikrofibrillen sind in einem ungeordneten fibrillaren Netzwerk angeordnet. Die Zelle dehnt sich in diesem Stadium noch aus.
- Die sekundäre Zellwand (S) wird nach Abschluß des Zellwachstums gebildet und besteht hauptsächlich aus eng gepackten, annähernd parallel zueinander angeordneten Zellulosefibrillen und macht einen Großteil der Wandstärke einer Zellwand aus. Sie unterteilt sich in zwei bis drei Schichten, von denen die zweite Schicht ( $S_2$ ) den Hauptanteil von 50% bis 90% an der gesamten Wanddicke stellt und den kleinsten Mikrofibrillenwinkel besitzt.

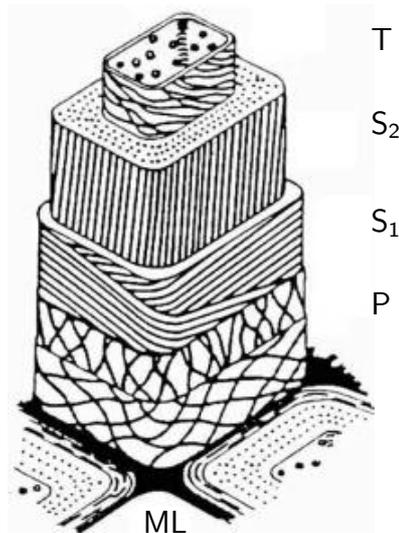


Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau einer Holzzellwand. Die Wand besteht aus der Mittellamelle (ML), der primären Wand (P), der sekundären Wand (S) sowie der tertiären Wand (T). Aus (Fengel und Wegener 1984).

- Die tertiäre Zellwand (T) bildet den inneren Abschluß der Wand. Sie ist wie die primäre Zellwand sehr dünn und besitzt einen gegenüber der sekundären Zellwand geringeren Zelluloseanteil.

In der Mitte verbleibt das Lumen, in dem sich die eigentliche Zelle befindet. Stirbt diese ab, bleibt die Zellwand zurück und dient neben der strukturellen Verstärkung der Pflanze als Röhre für den Transport von Wasser und Nährstoffen.

Von besonderem Interesse im Rahmen dieser Arbeit sind Zellen, die zu Faserstoffen verarbeitet werden können. Sie zeichnen sich durch ihr ungewöhnlich hohes Längen-zu-Breiten Verhältnis aus, das in der Größenordnung von 1000:1 liegt. Solche Zellen treten als Bastfasern in den Stengeln von Pflanzen wie Hanf, Flachs oder Jute, als Blattfasern in Pflanzen wie Sisal oder auch als Samenhaarfaser bei Baumwolle auf. Auf Grund der Tatsache, dass die sekundäre Schicht  $S_2$  den überwiegenden Anteil der Zellwand darstellt und zudem einen hohen Grad an Orientierung aufweist, ist sie für die Betrachtung der mechanischen Eigenschaften von natürlichen Fasermaterialien von entscheidender Bedeutung. Für Holzzellen ist eine Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Mikrofibrillenwinkel in der  $S_2$  nachgewiesen worden (Reiterer u. a. 1999). Je geringer der Mikrofibrillenwinkel  $\mu$  ist, d. h. je steiler die Fibrillen in der Zellwand verlaufen, desto größer ist der Elastizitätsmodul und desto geringer die maximal erreichbare Dehnung. Die hierbei erzielbare Variation der Werte liegt bei über einer Größenordnung. Diese Beziehung findet sich auch bei einem Vergleich von Baumwollfasern mit einem hohen Mikrofibrillenwinkel und Bastfasern mit einem niedrigen Mikrofibrillenwinkel wieder (Bobeth 1993, S. 175).

## 1.2 Probentypen

Da natürliche Zellulose Bestandteil der Zellwand ist, muss sie zur Untersuchung ihrer mechanischen Eigenschaften aus der Pflanze herausgetrennt und nach Möglichkeit von den anderen Bestandteilen der Zellwand getrennt werden. Ein vollständiges Herauslösen auf chemischem Wege würde allerdings in der Regel zu einer Auflösung der pflanzlichen Struktur und letztendlich zu Proben in der Größenordnung der Mikrofibrillen führen, die zu klein für mechanische Untersuchungen sind. Dabei ginge auch die fibrillare Morphologie aus kristalliner und ungeordneter Zellulose verloren, welche für die mechanischen Eigenschaften von Fasermaterialien bestimmend ist. Als Ausweg bieten sich ganze Pflanzenzellen als Modellsystem an, sofern sie groß genug sind um handhabbar zu sein und einen hohen Zelluloseanteil aufweisen. Um eine ausreichende Größe für mechanische Zugversuche zu erhalten, kommen lange, zylinderförmige Zellen in Frage, wie sie in Stämmen und Stengeln von vielen Pflanzen vorkommen. Darüber hinaus muss der Mikrofibrillenwinkel der  $S_2$ -Schicht, die den überwiegenden Anteil der Zellwände einnimmt, nahe Null liegen, d. h. die Mikrofibrillen müssen entlang der Zellachse laufen. Diese Anforderung ist von großer Bedeutung, da ein Mikrofibrillenwinkel ungleich null einen weiteren Parameter bezüglich der mechanischen Eigenschaften einführen würde. Als Modellsystem für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Bastzellen aus den Stengeln von Flachs sowie Ramie gewählt. Trotz ihres deutlich höheren Zelluloseanteils (Tab. 1.2) sind die Samenfasern der Baumwollpflanze für diese Untersuchungen nicht geeignet, da sie mit etwa  $25^\circ$  einen zu hohen Mikrofibrillenwinkel aufweisen (Bobeth 1993, S. 175). Gleiches spricht auch gegen die Verwendung von Tracheiden aus Nadelhölzern, die auf Grund ihrer äußeren Geometrie ebenfalls in Frage kommen würden.

Kunstfasern aus Zellulose II weisen bedingt durch ihren Herstellungsprozess bereits eine sehr gute Ausrichtung der Mikrofibrillen entlang der Faserachse auf und sind frei von anderen chemischen Komponenten. Eine besondere Vorauswahl hinsichtlich der eingesetzten Materialien braucht im Rahmen der hier vorgestellten Messungen daher nicht getroffen zu werden. Für die Neutronenspektroskopieversuche von Zellulose unter Zug (Kap. 5.1) wurden ausschließlich künstlich hergestellte Zellulosefasern verwendet. Dies hat in Bezug auf die Probenpräparation den Vorteil, dass die Fasern herstellungsbedingt als Endlosware geliefert werden und es daher nicht wie im Falle natürlicher Fasern eine Beschränkung der Probenlänge auf die Länge der Zellen der verwendeten Pflanzen gibt.

Für die Versuche zu hydrolysierten Zellulose (Kap. 5.2) wurden Proben aus Baumwolle und Holzzellstoff verwendet. Im Vergleich zu Holzzellstoff besitzt Baumwolle deutlich größere Kristalle und damit ein geringeres Verhältnis von Zellulosemolekülen an der Kristalloberfläche zu Molekülen im Kristallvolumen. Für Referenzmessungen wurde künstlich hergestellte amorphe Zellulose verwendet.

### 1.2.1 Flachs und Ramie

Flachsfasern werden aus den Stengeln der Flachspflanze (*Linum usitatissimum* L.) gewonnen. Der Stengel einer Flachspflanze ist 80 cm bis 100 cm lang und im Mittel 2 mm breit. Der Querschnitt des Stengels wird größtenteils von verholztem Gewebe eingenommen, das von Rindengewebe umgeben ist. Ummantelt wird der Stengel von der Epider-

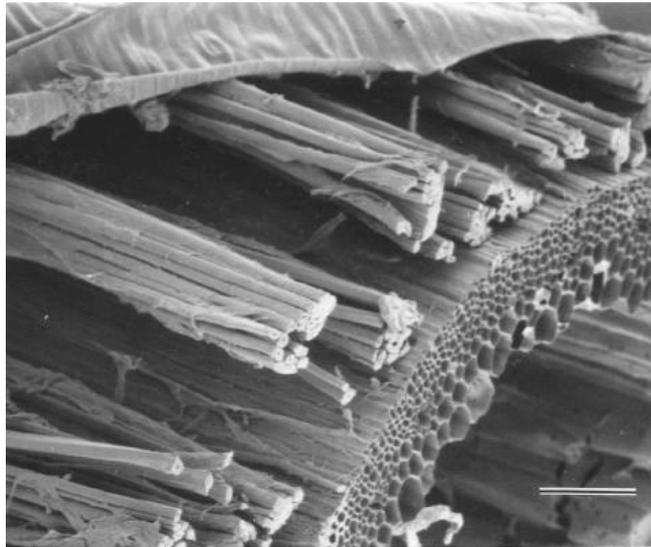


Abbildung 1.8: SEM-Aufnahme eines enzymatisch gerösteten Flachsstengels. Von rechts unten nach links oben sind zu erkennen: die lignifizierte Zellen des Holzzylinders, die in Bündeln zusammenliegenden Bastfasern und am oberen Bildrand Reste der Cuticula. Balken = 100 µm. Aus (Akin u. a. 1997).

mis. Bestandteil des Rindengewebes sind Bastfasern, die in 20 bis 50 Bündeln ringförmig um den zentralen Holzzylinder angeordnet sind (Abb. 1.8). Diese Bündel bestehen aus etwa 10 bis 30 einzelnen Zellen, die den technisch verwertbaren Flachs ausmachen und durch Pektine zusammengehalten wird. Die Zellen zeichnen sich durch ihre große Länge von 20 mm bis 40 mm und ihr im Vergleich zu den Zellwänden sehr kleines Lumen aus. Sie haben einen Durchmesser von 10 µm bis 30 µm und einen Querschnitt, der ein mehrkantiges Polygon darstellt. Von den Zellwänden stellt die  $S_2$  den wesentlichen Anteil des Querschnittes. Ihr Mikrofibrillenwinkel liegt deutlich unterhalb von  $10^\circ$ . Alle anderen Zellwandschichten sind nur schwach ausgeprägt und daher vernachlässigbar. (Bobeth 1993; Dambroth und Seehuber 1988; Turner 1949)

Die Extraktion der Bastfasern ist ein mehrstufiger Prozess, bei dem nach und nach die unerwünschten Pflanzenteile entfernt werden. Zunächst wird durch einen Verrottungsvorgang, dem sogenannten Rösten, die Bindung zwischen Bast und Holzanteil des Stengels zerstört. Dieser Vorgang erfolgt in warmen Wasser oder durch mehrwöchige Lagerung auf dem Feld. In neuerer Zeit werden auch enzymatische Röstmethoden erforscht (Akin u. a. 1997). Danach werden das verholzte Gewebe und die übrigen Pflanzenteile in mehreren Schritten mechanisch durch Brechen des Stengels und Reißen von den Bastfasern getrennt. Am Ende steht ein spinnbares Fasermaterial, das aus den langen Bastfasern der Flachspflanze besteht, das Leinen. Leinen findet als Textilfaser Verwendung und zeichnet sich durch seine hohe Haltbarkeit und Festigkeit sowie seine niedrige Dehnbarkeit aus.

Ebenso wie bei Flachs werden auch bei Ramie (Chinagrass, *Boehmeria nivea* (L.) Gaud. und *Boehmeria tenacissima*) die Bastfasern des Stengels für Textilfasern verwendet. Diese Nesselart wird auch als „Leinen des Orients“ bezeichnet. Die Pflanze wird über

zwei Meter hoch und kann mehrmals im Jahr geerntet werden. Der Aufbau des Stengels ist dem von Flachs ähnlich. Die einzelnen Bastzellen werden 120 mm bis 150 mm lang und besitzen ein Durchmesser von 40  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ . Ihr Querschnitt ist länglich mit zusammengedrücktem Lumen, der Mikrofibrillenwinkel wie bei Flachs sehr gering. (Bobeth 1993)

Der Aufschluß der Faser erfolgt zunächst auf mechanischem Wege durch Ablösen der Rinde und vom Stengel sowie das Reißen, da bei dieser Pflanzenart die Bindung zwischen den Einzelfasern durch die Rüste zerstört wurde, was die weitere Verarbeitung erschweren würde. Die Extraktion der spinnbaren Einzelfasern erfolgt später durch Behandlung mit alkalischen Lösungen (Degummierung). Auch hier werden aktuell neuere, umweltfreundlichere Verfahren untersucht (Leupin 1996). Die fertige Faser ist verrottungsfest, lichtbeständig und besitzt eine der höchsten Reißfestigkeiten natürlicher Fasern.

Für die hier vorgestellten Experimente wurden gebleichter, ungesponnener Industrieflachs sowie ungebleichte, ungesponnene Ramiefasern verwendet. Einzelne Pflanzenzellen und kleine Bündel von Zellen wurden mit einer Pinzette unter dem Mikroskop aus einem größeren Faden herauspräpariert. Dabei musste darauf geachtet werden, dass die einzelnen Zellen nicht durch seitlichen Druck zerstört werden. Wenn im weiteren Text von einzelnen Zellulosefasern natürlichen Ursprungs gesprochen wird, sind darunter solche einzelnen Flachs- oder Ramiezellen zu verstehen.

### 1.2.2 Regeneratzellulose

Regeneratzellulose wird aus Holzstoff, Baumwolllinters<sup>2</sup> oder anderen pflanzlichen Stoffen durch Herstellung einer Spinnlösung hergestellt. Technisch von großer Bedeutung ist der Viskose- bzw. Xanathprozess. Dabei wird der Ausgangsstoff mit Natronlauge aufgelöst und durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Die entstandene Lösung wird in einem Säurebad gefällt und zu einer Endlosfaser gezogen. (Celanese Acetate LLC 2001)

Für die Röntgendiffraktionsmessungen an künstlich hergestellter Zellulose wurden Fasern aus Fortisan, einer hochfesten Zellulosefaser verwendet. Die Proben wurden von H. Chanzy, CERMAV, Grenoble, zur Verfügung gestellt. Für die Neutronenspektroskopieversuche wurde künstlich hergestellte Zellulose von der Firma Goodfellow bezogen. Es handelt sich dabei um regenerierte Zellulosefasern mit einem Durchmesser von 15  $\mu\text{m} \pm 25\%$ , die als Garn mit 60  $\pm 10\%$  Fäden und 16,7 Tex  $\pm 10\%$  lieferbar ist.<sup>3</sup> Der spezifische Modul wird vom Lieferanten mit 300 – 700 cN/Tex angegeben<sup>4</sup>, die Bruchdehnung mit 20 – 40 %, die Zähigkeit mit 13 – 23 cN/Tex und die Dichte mit 1,5 – 1,55 g/cm<sup>3</sup>. Die lineare Dichte wurde zur Überprüfung der Probenqualität im Labor mit einer Waage durch Abwiegen eines 30 cm langen Fadens zu (16,6 $\pm$ 0,3) Tex bestimmt.

### 1.2.3 Hydrolysierte Proben

Die Proben aus Baumwolllinters und Holzstoff für die Neutronenstreuungsmessungen wurden ebenfalls von H. Chanzy zur Verfügung gestellt und wurden ohne weitere Behandlung

<sup>2</sup>Linters bezeichnet kurze, nicht verspinnbare Samenfasern der Baumwolle.

<sup>3</sup>Angabe der linearen Dichte des Fadens in Tex. 1 Tex = 1 g/km

<sup>4</sup>100 cN/Tex  $\cdot$  1 g/cm<sup>3</sup> = 1 GPa; 1 mN/tex  $\cdot$  1 g/cm<sup>3</sup> = 1 MPa

verwendet. Die Hydrolyse der Baumwoll- und Holzproben erfolgte durch Behandlung mit 3N Salzsäure für 60 Minuten bei 100° C. Die amorphe Zellulose wurde von A. Isogai zur Verfügung gestellt. Diese Probe wurde durch Regeneration von Zellulose aus einer SO<sub>2</sub>-diethylamine-dimethylsulfoxide Lösung hergestellt (Isogai und Atalla 1991).



# Kapitel 2

## Mechanische Eigenschaften von Fasern

Werden Werkstoffe einer mechanischen Belastung durch äußere Kräfte wie Druck, Zug oder Scherung ausgesetzt, so wird ihr Verhalten durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst. Diese beinhalten die Umweltbedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, etc.) ebenso wie den inneren Aufbau des Werkstoffes, Defekte in der Struktur oder die Vorgeschichte der Belastungen. Grundsätzlich wird bei der Beschreibung der auftretenden Verformungen zwischen reversiblen (elastischen) und irreversiblen (plastischen) Effekten unterschieden. Bei der modellhaften Beschreibung der Verformungen werden die betrachteten Systeme auf wenige Parameter reduziert und in der Regel unter Vernachlässigung ihrer genauen inneren Struktur behandelt.

In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Begriffe und Konzepte der Materialkunde eingeführt (Kap. 2.1). Ausführliche Darstellungen auch zu weiterführenden Aspekten finden sich in verschiedenen Lehr- und Sachbüchern zur Materialkunde (Beitz und Küttner 1990; Gottstein 1998; Niklas 1992; Rubinstein und Colby 2003; Vincent 1990; Young und Lovell 1991). Im Anschluss werden verschiedene Modelle zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Polymerfasern, speziell Fasern aus Zellulose, vorgestellt (Kap. 2.2), die in Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien relevant sind.

### 2.1 Mechanisches Verhalten von Werkstoffen

#### 2.1.1 Grundbegriffe der Werkstoffkunde

Eine auf einen Festkörper wirkende Kraft kann in eine senkrecht zur Oberfläche und eine waagrecht dazu wirkende Komponente zerlegt werden (Gottstein 1998, S.185). Auf die Fläche  $Q_0$  bezogen erzeugen diese Kräfte die Normalspannung

$$\sigma = \frac{F_n}{Q_0} \quad (2.1)$$

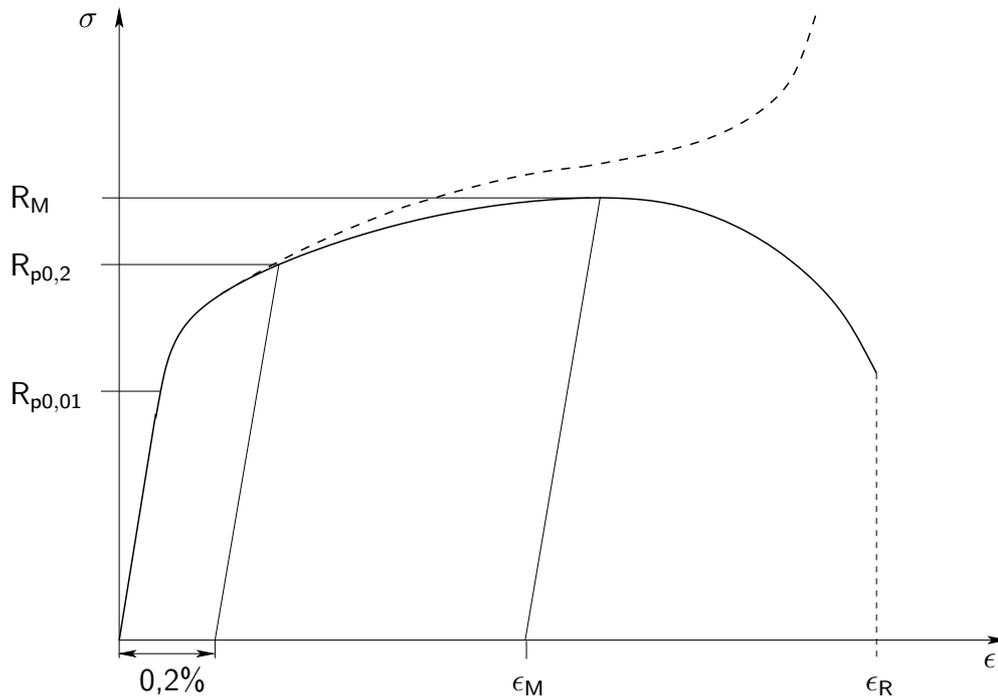


Abbildung 2.1: Schematisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für ein Material ohne ausgeprägte Streckgrenze. Eingezeichnet sind die Verläufe für die Nennspannung  $\sigma$  (—) sowie die wahre Spannung  $\sigma_w$  (- -).  $\epsilon_M$ : Gleichmaßdehnung,  $\epsilon_R$ : Bruchdehnung,  $R_M$ : Zugfestigkeit,  $R_{p0,01}$ : 0,01%-Dehngrenze,  $R_{p0,2}$ : 0,2%-Dehngrenze.

sowie die Tangential- oder Schubspannung

$$\tau = \frac{F_t}{Q_0} . \quad (2.2)$$

Diese Kräfte bewirken eine relative Längenänderung

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.3)$$

entlang des Körpers der Ausgangslänge  $L_0$  sowie eine Scherung

$$\gamma = \frac{\Delta x}{d} = \tan \alpha \quad (2.4)$$

quer zur Dicke  $d$  des Körpers mit dem Winkel  $\alpha$ . Erfolgt die Verformung proportional zur Spannung, so gilt mit dem Elastizitätsmodul  $E$  und dem Schubmodul  $G$

$$\sigma = E\epsilon \quad (2.5)$$

$$\tau = G\gamma . \quad (2.6)$$

Das Spannungs-Dehnungsverhalten von Werkstoffen wird in einem Zugversuch bei einachsiger Belastung bestimmt. In einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abb. 2.1)

wird die Kraft zur Verformung des Werkstückes bezogen auf den Ausgangsquerschnitt  $Q_0$ , die so genannte Nennspannung, gegen die Dehnung  $\epsilon$  aufgetragen.

Im ersten Teil der Spannungs-Dehnungskurve, der einen zur Längenänderung  $\epsilon$  proportionalen Verlauf aufweist, gilt das Hooksche Gesetz (2.5) mit dem Elastizitätsmodul  $E$ . An diesen Bereich der rein elastischen Verformung schließt sich ein Bereich an, in dem die Dehnung nicht mehr proportional zur Spannung ist. Die Dehnung setzt sich aus einem elastischen Anteil  $\epsilon_e$  und einem nichtelastischen Anteil  $\epsilon_p$  zusammen. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen ist die **Elastizitätsgrenze**. Da dieser Übergang schwer zu messen ist, wird üblicherweise die Spannung bei  $\epsilon_p = 0,01\%$ , die 0,01%-Dehngrenze  $R_{p0,01}$ , verwendet<sup>1</sup>. Kurz hinter der Elastizitätsgrenze liegt die Fließ- bzw. **Streckgrenze**. Sie macht sich bei einigen wenigen Materialien wie kohlenstoffarmem, geglühtem Stahl als eine Unstetigkeit in den Spannungs-Dehnungskurven verbunden mit einem vorübergehenden Absinken der Spannung bemerkbar und ist diejenige Spannung, bei der das Material zu fließen beginnt (Domke 1986, S. 312). Bei der Mehrzahl der Materialien kommt es zu einem kontinuierlichen Übergang vom elastischen Verhalten zum Fließen. Dieser Fall ist in Abb. 2.1 wiedergegeben. Die Streckgrenze kann hier nicht experimentell eindeutig erfasst werden, es wird stattdessen als Ersatz die 0,2%-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  angegeben. Der Spannungshöchstwert  $R_M$  ist die **Zugfestigkeit** des Materials, die bei der **Gleichmaßdehnung**  $\epsilon_M$  erreicht wird. Sie ist die zum Spannungshöchstwert gehörige *nicht*proportionale Dehnung. Gelegentlich findet sich in der Literatur stattdessen die entsprechende Gesamtdehnung (Beitz und Küttner 1990, S. E64), was bei einem Vergleich von entsprechenden Daten beachtet werden muss. Nach Erreichen dieses Punktes beginnt das Werkstück sich an einer Stelle einzuschnüren. Die weitere Dehnung des Werkstoffes bis zum Bruch bei der **Bruchdehnung**  $\epsilon_R$  geschieht nur noch in der Umgebung der Einschnürstelle.

Da sich im Verlaufe des Zugversuches der Probenquerschnitt  $Q$  verringert, liegt die tatsächliche Spannung innerhalb des Werkstückes über der Nennspannung. Für den Bereich der plastischen Verformung ist dieser Effekt nicht mehr zu vernachlässigen und wird durch die Angabe der wahren Spannung  $\sigma_w$  und der wahren Dehnung  $\epsilon_w$  beschrieben (Gottstein 1998, S.192)

$$\sigma_w = \frac{F_n}{Q} \quad (2.7)$$

$$\epsilon_w = \int_{L_0}^L \frac{dl}{l} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln(1 + \epsilon) \quad . \quad (2.8)$$

Bei einer plastischen Verformung der Probe bleibt das Volumen erhalten und die wahre Dehnung ist bis zum Erreichen der Gleichmaßdehnung näherungsweise durch

$$\sigma_w = \sigma(1 + \epsilon) \quad (2.9)$$

gegeben. Nach Erreichen der Gleichmaßdehnung steigt  $\sigma_w$  am Ort der Einschnürung des Werkstückes stark an (s. Abb. 2.1), was schließlich zum Bruch des Materials an dieser Stelle führt. Das wahre Spannungs-Dehnungsdiagramm wird auch als Fließkurve bezeichnet.

<sup>1</sup>Die Spannung bei einer bestimmten nichtproportionalen Dehnung wird Dehngrenze genannt.

Im Bereich der elastischen Verformung tritt im Zugversuch neben einer Verlängerung des Werkstückes ebenfalls eine Querkontraktion auf, die aber gegenüber der Veränderung im plastischen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve klein ist. Dabei bleibt das Volumen der Probe im Gegensatz zur Verformung durch plastisches Fließen nicht notwendigerweise erhalten. Das Verhältnis aus Quer- zu Längsdehnung ist die Poissonzahl  $\nu$

$$\nu = -\frac{\epsilon_q}{\epsilon_n} = -\frac{\Delta A/A_0}{\Delta L/L_0} \quad , \quad (2.10)$$

wobei  $A$  die Ausdehnung der Probe quer zur Länge  $L$  ist. Die relative Änderung des Volumens berechnet sich daraus zu

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \epsilon_n + 2\epsilon_q = \epsilon_n(1 - 2\nu) \quad . \quad (2.11)$$

Für die Poissonzahl gilt i. A.  $0 \leq \nu \leq 0,5$ . Falls keine Änderung des Volumens auftritt, ist  $\nu = 0,5$ . Dies ist annähernd bei Flüssigkeiten der Fall, was durch ihre weitestgehende Inkompressibilität erklärt wird. Für Festkörper findet man typischerweise Werte von  $0,2 \leq \nu \leq 0,4$ . Die Poissonzahl ist materialspezifisch und kann für ein Werkstück in den beiden Richtungen quer zur Zugrichtung jeweils unterschiedliche Werte  $\nu_{np}$ ,  $\nu_{nq}$  aufweisen. Für einen inkompressiblen Körper gilt dann  $\nu_{np} + \nu_{nq} = 1$  (Vincent 1990). Einige wenige Materialien weisen eine negative Poissonzahl auf, d. h. ihre Ausdehnung senkrecht zur Zugrichtung und unter Umständen auch ihr Volumen nehmen unter Zug zu. Dieses ungewöhnliche Verhalten tritt u. a. bei einigen Polymerschäumen und kolloidalen Kristallen auf (Lakes 1987; Smith 2000), aber auch bei bestimmten Carbonfasern (Paris 2004).

Der Zusammenhang zwischen Elastizitäts- und Schubmodul sowie Poissonzahl ist gegeben durch

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad . \quad (2.12)$$

### 2.1.2 Elastisches und plastisches Verhalten von Werkstoffen

Zugversuche stellen eine Klasse von Untersuchungen dar, mit deren Hilfe Aussagen über Kennparameter von Festkörpern gewonnen werden können. Der weitere Verlauf des Kapitels beschränkt sich auf die Darstellung von Modellen zur Beschreibung des Verhaltens von Proben unter Zugbelastung.

Die Verformung eines Festkörpers bei uniaxialer Belastung ist zum einen durch die bei Entlastung sofort vollständig reversible elastische Längenänderung  $\epsilon_e$  gegeben, zum anderen durch die nicht-elastische Längenänderung  $\epsilon_p$ . Diese setzt sich zusammen aus einem irreversiblen viskosen oder plastischen Anteil  $\epsilon_v$ , der nach der Entlastung des Werkstückes erhalten bleibt sowie der relaxierenden oder viskoelastischen Längenänderung  $\epsilon_r$ , die nach der Entlastung nach einiger Zeit vollständig zurückgeht (Abb. 2.2) (Ehrenstein 1978, S. 108). Zur modellhaften Beschreibung dieser Materialeigenschaften werden Systeme aus Federn (Hookesche Elemente) und Dämpfungskolben (Newtonsche

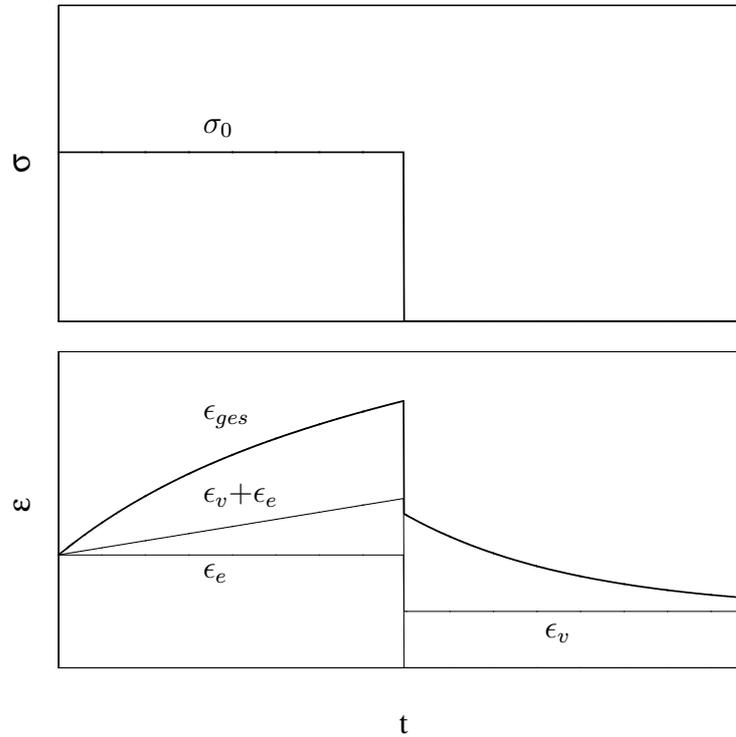


Abbildung 2.2: Verlauf von Spannung (oben) und Dehnung (unten) in einem Kriechversuch, bei dem eine Probe für eine bestimmte Zeitspanne mit einer konstanten Spannung  $\sigma_0$  belastet wird. Die Gesamtdehnung setzt sich aus einem elastischen, einem viskosen und einem relaxierenden Anteil zusammen ( $\epsilon_e$ ,  $\epsilon_v$ ,  $\epsilon_r$ ). Nach (Ehrenstein 1978).

Elemente) verwendet, die die rein elastische bzw. rein plastische Verformung wiedergeben. Durch unterschiedliche Kombinationen dieser Elemente lassen sich viskoelastisches Verhalten sowie die Randbedingungen des Verformungsablaufes beschreiben.

Ein Hookesches Element wird durch das Hookesche Gesetz  $\sigma(t) = E_e \epsilon(t)$  (Gl. 2.5) beschrieben. Im Newtonschen Element ist die Spannung proportional zur Dehnrates  $\dot{\epsilon}$ , es gilt  $\sigma(t) = \eta \dot{\epsilon}(t)$ , dabei ist  $\eta$  die Viskosität des Dämpfungselements. Das Maxwell-Modell (Abb. 2.3a), bei dem eine Feder und ein Dämpfungsglied in Reihe zusammengeschaltet sind, beschreibt elastisch-plastisches Verhalten, bei dem die Dehnung linear mit der Zeit ansteigt und nach erfolgter Entlastung die im Dämpfungsglied aufgetretene Verformung zurückbleibt. Die Spannungen beider Elemente sind gleich und die Dehnungen addieren sich. Das Voigt-Kelvin-Modell (Abb. 2.3b) ist durch die parallele Anordnung eines Hookeschen und eines Newtonschen Elements gegeben und beschreibt viskoelastisches Verhalten, bei dem sich die Dehnung bei Be- und Entlastung gegenüber dem elastischen Fall verlangsamt auf- bzw. abbaut. In diesem Fall ist die Dehnung der beiden Elemente identisch und die Spannungen addieren sich. Allerdings zeigt ein solches Modell für den Fall  $\dot{\epsilon} = 0$  keine Spannungsrelaxation. Eine Kombination dieser beiden Modelle zum Burger- oder 4-Parametermodell (Abb. 2.3c) ergibt dann den allgemeinen Fall von elastischer, viskoelastischer und plastischer Verformung und erlaubt eine umfassende Beschreibung

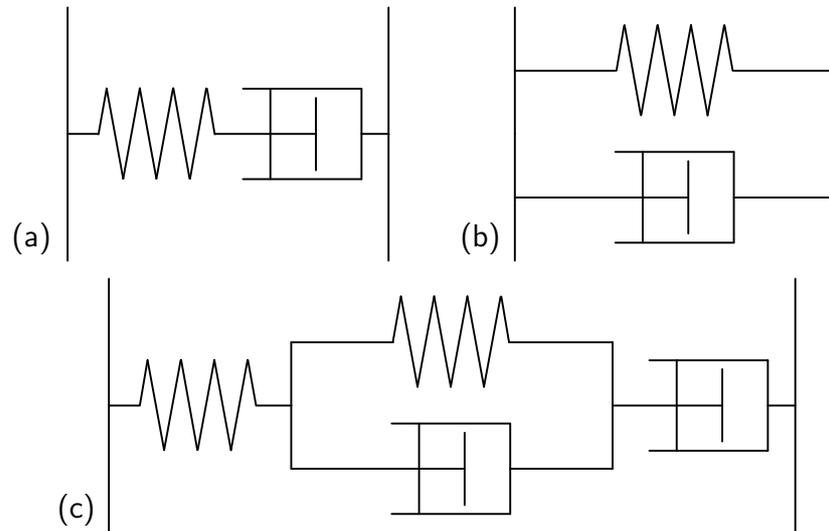


Abbildung 2.3: (a) Maxwell-Modell eines Festkörpers. (b) Voigt-Kelvin-Modell eines Festkörpers. (c) Burger-Modell eines Festkörpers.

von Spannungs-Dehnungskurven.

Für eine in einem Kriechversuch für eine bestimmte Zeit mit einer konstanten Zugspannung belastete Probe ergibt sich daraus durch Integration für den elastischen, den viskosen und den relaxierenden Dehnungsanteil

$$\epsilon_e(t) = \frac{\sigma}{E_e} \quad (2.13)$$

$$\epsilon_v(t) = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (2.14)$$

$$\epsilon_r(t) = \frac{\sigma}{E_r} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.15)$$

Dabei ist  $E_r$  der Relaxationsmodul und  $\tau$  die Relaxationszeit der Probe. Der relaxierende Anteil geht nach Entfernen der Spannung mit  $\exp(-t/\tau)$  zurück, während der plastische Anteil vollständig erhalten bleibt (Abb. 2.2). Eine solche Beschreibung durch eine additive Überlagerung einzelner Dehnungsanteile besitzt nur bis zu einer bestimmten materialspezifischen Grenze Gültigkeit. Innerhalb dieser Grenzen gilt das Boltzmannsche Superpositionsprinzip, welches besagt, dass für eine beliebige Abfolge von kleinen Spannungsschritten die Gesamtspannung eine lineare Überlagerung aller vorhergehenden Spannungen ist. Ein solches Verhalten wird als linear-viskoelastisch bezeichnet.

Wird ein Werkstück einer zyklischen Belastung unterworfen, so werden Dehnung, Spannung und der komplexe Elastizitätsmodul durch

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta(\omega)} \quad (2.16)$$

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 e^{i\omega t} \quad (2.17)$$

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon(t)} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} e^{i\delta(\omega)} = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (2.18)$$

beschrieben (Gottstein 1998, S. 278). Der Phasenwinkel  $\delta(\omega)$  zwischen Spannung und Dehnung ergibt sich aus  $\tan \delta(\omega) = E''(\omega)/E'(\omega)$  und wird als logarithmisches Dekrement bezeichnet,  $E'$  ist der Speichermodul und  $E''$  der Verlustmodul. Der Betrag  $|E^*|$  wird als dynamischer Elastizitätsmodul  $E_{dyn}$  bezeichnet. Im rein elastischen Fall ist  $\delta$  nicht frequenzabhängig und es gilt  $E^* = E$  sowie  $\delta = 0$ , während im rein plastischen Fall  $E^* = i\omega\eta$  und  $\delta = \pi/2$  gelten. Im allgemeinen Fall sind  $E'$ ,  $E''$  und  $\delta$  frequenzabhängig.

Vielfach wird bei der Behandlung von Materialproben lediglich der elastische Bereich der Spannungs-Dehnungskurve betrachtet. Zur Beschreibung des elastischen Verhaltens eines aus mehreren Materialien bestehenden Komposits, können Hookesche Elemente entweder parallel zueinander (Voigt-Näherung) oder seriell hintereinander gelegt werden (Reuss-Näherung). Für ein Material bestehend aus einer Matrix und darin eingeschlossenen Verstärkungsanteilen wie z. B. Fasern oder *whiskers* werden den beiden Bestandteilen zwei unterschiedliche Elastizitätsmodulen  $E_1$  und  $E_2$  zugeordnet (Harris 1999, S. 45). Für den Elastizitätsmodul des Kompositmaterial ergibt sich für die Voigt-Näherung

$$E = E_1V_1 + E_2(1 - V_1) \quad (2.19)$$

sowie in der Reuss-Näherung

$$E = \frac{E_1E_2}{E_2V_1 + E_1(1 - V_1)} \quad (2.20)$$

Dabei ist  $V_1$  der Volumenanteil des Materials 1 am Gesamtmaterial. Zur Beschreibung komplizierterer Verknüpfungen sowie der besseren Beschreibung von Scher- sowie Transversalmoduln wurden von Halpin und Tsai Näherungsformeln angegeben, die eine ganze Reihe von unterschiedlichen Zusammensetzungen des Komposits abdecken (Halpin 1992, S. 161). Sie enthalten einen Kopplungsparameter zur Beschreibung von Einflüssen der Form, der Abmessungen sowie der Verteilung des Verstärkungsmaterials auf die Elastizität, der durch den Vergleich mit Ergebnissen aus mikromechanischen Rechnungen gewonnen werden kann oder aber empirisch bestimmt wird (Harris 1999, S. 51). Eine solcher Fall wird in dem Modell von Eichhorn und Young diskutiert (s. u.). Eine gesonderte Stellung nimmt die Beschreibung von Werkstücken, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind, ein (Chou und Carleone 1972). Eine solche Beschreibung ist auch zur Erklärung des mechanischen Verhaltens von Holzzellen verwendet worden (Gassan u. a. 2001; Watanabe und Norimoto 2000).

## 2.2 Mechanische Modelle für Polymerfasern

Zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Zellulosefasern unter Zugbelastung sind im Laufe der Zeit unterschiedliche Modelle entwickelt worden, die jeweils verschiedene Aspekte der Probe und ihrer Morphologie berücksichtigen und die jeweiligen experimentellen Befunde erklären. Einige dieser Modelle werden im Folgenden vorgestellt.

### Modell von Sakurada und Nakamae (S/N)

Sarakuda und Nakamae favorisieren auf Grund ihrer experimentellen Befunde ein einfaches seriellles Modell aus zwei elastischen Komponenten (Reuss-Näherung) für die Me-

chanik verschiedener Polymere, darunter auch Zellulose (Sakurada und Nakamae 1964).

Unterschiedliche Probentypen wie Einzelfasern, Filme, nasse und trockene Proben verschiedener Polymere wurden in einem Zugtest einer konstanten Spannung unterworfen und die Änderung der Gitterabstände der kristallinen Bereiche mittels Röntgendiffraktion für verschiedene Spannungswerte untersucht (Sakurada u. a. 1962). Der Elastizitätsmodul der Kristalle  $E_c$  wurde aus diesen Daten unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Zugkraft über den gesamten Querschnitt der Probe, also konstanter Spannung, berechnet. Obwohl die unterschiedlichen Proben zum Teil erheblich voneinander abweichende makroskopische Eigenschaften aufweisen, wird für jedes Polymer durch dieses Vorgehen jeweils ein materialtypischer Wert für  $E_c$  gefunden. Bei einer bestimmten auf die Probe aufgebrachte Spannung  $\sigma_{Probe}$  stellt sich für die untersuchte Probe unabhängig von ihrer Form, ihrer Feuchte oder ihres spezifischen makroskopischen Moduls ein identischer, für das jeweilige Material typischer Wert der Dehnung des Kristalls  $\epsilon_c$  ein. Da der Elastizitätsmodul des Kristalls als material- und nicht probenspezifisch angesehen werden kann, folgt daraus unmittelbar, dass  $\sigma_{Probe} = \sigma_c$  gilt. Daraus ziehen Sarakuda und Nakamae den Schluss, dass die Polymere ausreichend durch die einfache serielle Anordnung von kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen im Rahmen der Reuss-Näherung beschrieben werden. Zu derselben Schlußfolgerung gelangten auch Mann und Roldan-Gonzalez in ihrer Untersuchung von Zellulose II Fasern bei unterschiedlichen Feuchtigkeitsgraden (Mann und Roldan-Gonzales 1962).

Eine Betrachtung von viskoelastischem oder plastischem Verhalten wird nicht vorgenommen, obwohl bedingt durch das Messprotokoll eine deutliche weitere Dehnung der Faserprobe auch über eine Stunde nach Aufbringen der Last beobachtet wurde (Sakurada u. a. 1962, Abb. 3). Es wurde keine zeitliche Abhängigkeit der Dehnung der kristallinen Bereiche gefunden.

Als Zelluloseproben wurden gebleichte Ramiefasern sowie Fasern zweier unterschiedlicher Zellulose II Sorten verwendet. Der Elastizitätsmodul der Fasern aus Ramie betrug in trockenem Zustand  $E_{f,I,trocken} = 24$  GPa und in feuchtem Zustand  $E_{f,I,feucht} = 12$  GPa. Für mercerisiertes Ramie in trockenem Zustand wird  $E_{f,II,trocken} = 5$  GPa und für regenerierte Zellulose (Rayon)  $E_{f,II,trocken} = 10$  GPa respektive  $E_{f,II,feucht} = 5$  GPa angegeben. Für den Elastizitätsmodul der kristallinen Bereiche von Zellulose I ergibt sich unter Berücksichtigung der oben dargestellten Annahmen ein Wert von  $E_{c,I} = 130$  GPa sowie von  $E_{c,II} = 90$  GPa für Zellulose II. Dabei wird hervorgehoben, dass die beiden Zellulose II Proben auf Grund des unterschiedlichen Herstellungsprozesses einen unterschiedlichen morphologischen Aufbau besitzen. Die Fasern können also als unterschiedliche Proben-typen ein und desselben Materials im Sinne der Untersuchungen von Sarakuda und Nakamae gesehen werden.

### Modell von Northolt und de Vries (N/V)

Für Zellulose II Fasern haben Northolt und de Vries eine semi-quantitative Beschreibung des mechanischen Verhaltens entwickelt. Sie beschreiben die Morphologie als ein „Ein-Phasen-Modell“ von in Serie geschalteten Kristallen, d. h. es werden lediglich kleine, vernachlässigbare, ungeordnete Bereiche zwischen den Kristallen angenommen („Defektzonen“). Im Unterschied zu (S/N) weist das Modell nur einen Elastizitätsmodul als

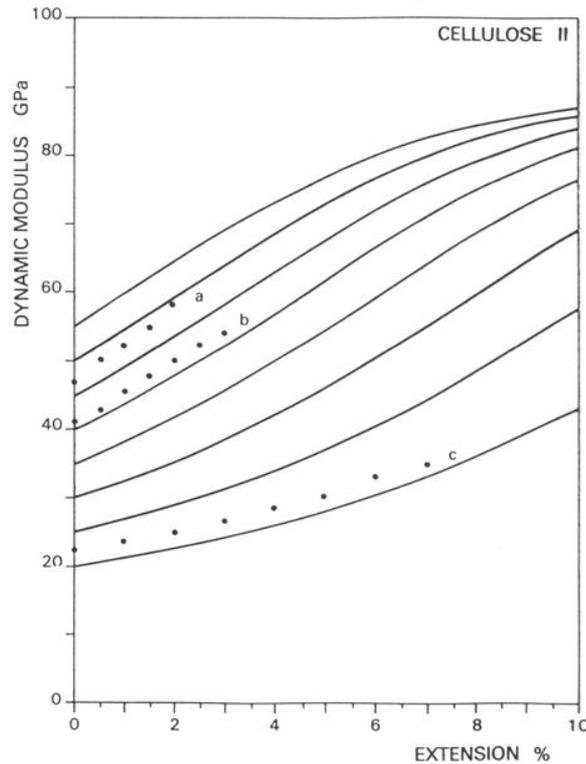


Abbildung 2.4: Dynamischer Elastizitätsmodul  $E_{dyn}$  gegen Faserdehnung in Prozent für Zellulose II. Die durchgezogenen Linien sind Rechnungen nach Gleichung 2.22 für verschiedene Ausgangsmoduln. Die Punkte sind Messwerte für unterschiedliche Zellulose II Fasern. Aus (Northolt und de Vries 1985).

Parameter auf. Das mechanische Verhalten der Faser bis zum Erreichen der Gleichmaßdehnung wird von Northolt und de Vries durch eine Verknüpfung des dynamischen Elastizitätsmoduls<sup>2</sup>  $E_{dyn}$  mit dem Modul der kristallinen Bereiche  $E_c$ , dem Schermodul  $G$  und der Orientierungsverteilung  $\langle \sin^2 \phi \rangle$  der Kristalle in Bezug auf die Faserachse beschrieben (Northolt und de Vries 1985). Darüberhinaus stellt das Modell eine Beziehung zwischen dynamischem Elastizitätsmodul und Faserdehnung und damit zwischen  $E_{dyn}$  und der Orientierungsverteilung her.

Die Grundgleichungen des Modells sind

$$\frac{1}{E_{dyn}} = \frac{1}{E_c} + \frac{\langle \sin^2 \phi \rangle}{2G} \quad (2.21)$$

$$\epsilon = G(1/E_{dyn,0} - 1/E_{dyn}) + \frac{G}{E_c} \ln \left[ \frac{1/E_{dyn,0} - 1/E_c}{1/E_{dyn} - 1/E_c} \right]. \quad (2.22)$$

Dabei ist  $\phi$  der Winkel zwischen der Kettenrichtung und der Faserachse und  $E_{dyn,0}$  der dynamische Modul bei  $\epsilon = 0$ .

<sup>2</sup>Der dynamische Elastizitätsmodul wird von Northolt u. a. als „*immediate elastic response*“ bezeichnet (Northolt und de Vries 1985, S. 186).

Gleichung 2.21 beschreibt den Kehrwert des Elastizitätsmoduls der Faser mit einem Anteil, der durch die elastische Dehnung der Kristalle hervorgerufen wird, und einem Anteil, der die Drehung der Kristalle zur Faserachse hin wiedergibt und neben elastischen Effekten auch geringfügig viskoelastische Vorgänge erlaubt. Nach Überschreiten der Streckgrenze gehen Northolt und de Vries davon aus, dass die Drehung der Kristalle nicht mehr durch Wasserstoffbrückenbindungen behindert wird (Northolt und de Vries 1985, S. 188). Gleichung 2.22 behält auch in diesem Fall ihre Gültigkeit. Allerdings weist Northolt ausdrücklich darauf hin, dass trotz der Verformung über die Streckgrenze hinaus viskoelastische Effekte zur Bestimmung der Fasereigenschaften (wie Elastizitätsmodul und Reißfestigkeit) keine ausschlaggebende Bedeutung haben (Northolt und de Vries 1985, S. 195). Da der Elastizitätsmodul des Kristalls und der Schermodul als konstant angesehen werden, folgt aus den Gleichungen 2.21 und 2.22 eine kontinuierliche Veränderung der Orientierungsverteilung bei Zunahme der Faserdehnung. Anzumerken ist, dass für Fasern aus Viskose ein Längenverhältnis von Defektzonen zu kristallinem Bereich von etwa 0,7 angegeben wird, die Faser aber trotzdem als ein Ein-Phasen-System betrachtet wird, also ein Einfluss der ungeordneten Bereiche auf die Mechanik nicht in Betracht gezogen wird.

Der dynamische Elastizitätsmodul  $E_{dyn}$  wurde von Northolt und de Vries in Abhängigkeit von der momentanen Faserdehnung für verschiedene Zellulose II Sorten gemessen und die Resultate mit den Vorhersagen für  $E_{dyn}(\epsilon)$  nach Gleichung 2.22 verglichen (Abb. 2.4). Zur Berechnung des dynamischen Elastizitätsmoduls wurde dabei ein Wert von  $E_c = 90$  GPa (aus (Sakurada und Nakamae 1964)) verwendet. Für den Schermodul wurde mit Hilfe von Gleichung 2.21 unter Verwendung eigener Messungen der Abhängigkeit des dynamischen Elastizitätsmodul von der Orientierungsverteilung ein Wert  $G = 2,5$  GPa errechnet. Die Werte für  $\langle \sin^2 \phi \rangle$  wurden von Northolt und de Vries durch optische Doppelbrechung gemessen (Hermans 1949).

### Modell von Eichhorn und Young (E/Y)

Eichhorn und Young beschreiben in ihren Untersuchungen zu mikrokristalliner Zellulose ein „Zwei-Phasen-Modell“ für Zellulose, das den Elastizitätsmodul der Faser mit ihrem Grad an Kristallinität verknüpft (Eichhorn und Young 2001).

Die Faser wird als ein Kompositmaterial aus einem kristallinen und einem ungeordneten Bereich beschrieben, wobei  $V_c$  den Volumenanteil des kristallinen Bereichs angibt. Weder die Voigt- noch die Reuss-Näherung (Gl. 2.19, Gl. 2.20) stimmen mit dem experimentellen Befund für den Zusammenhang zwischen Kristallinität und Elastizitätsmodul überein, wenn für den kristallinen Elastizitätsmodul  $E_c = 128$  GPa (aus (Marhöfer u. a. 1996) und (Sakurada u. a. 1962)<sup>3</sup>) und für den nicht-kristallinen Elastizitätsmodul  $E_a = 5$  GPa (aus (Young und Lovell 1991)<sup>4</sup>) angenommen werden (Abb. 2.5). Stattdessen wird ein von McCoullough (McCullough u. a. 1976) entwickeltes und von Ganster (Ganster u. a. 1994) für Zellulose angepasstes Modell verwendet, das sich an die Beschreibung von Halpin und Tsai (s. Kap. 2.1.2) anlehnt. Es verknüpft eine

<sup>3</sup>Dort findet sich nur (und im Unterschied zu (Sakurada und Nakamae 1964) mit  $E_c = 130$  GPa, s. o.) ein Wert von  $E_c = 137$  GPa.

<sup>4</sup>„... since this is close to the modulus for a glassy polymer.“ (Eichhorn und Young 2001, S. 204)

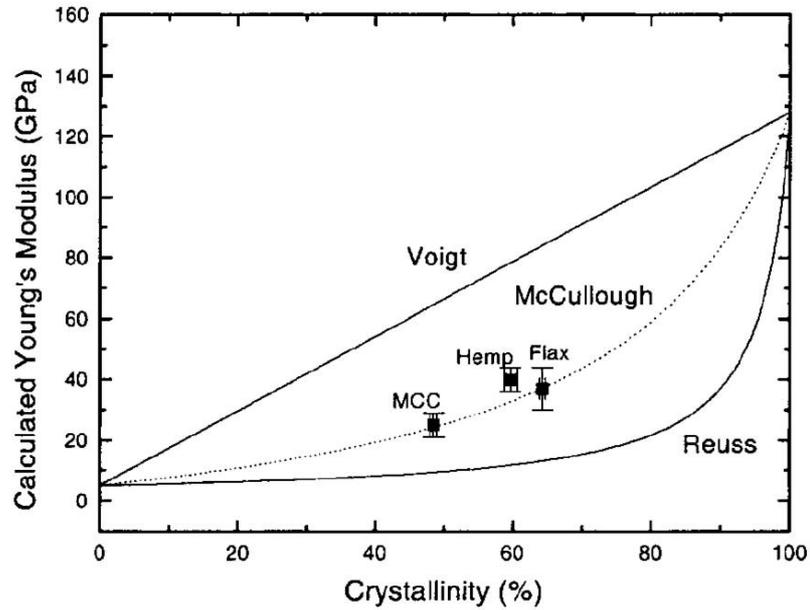


Abbildung 2.5: Elastizitätsmodul von Kompositmaterialien gegen den Volumenanteil eines der beiden Kompositbestandteile. Eingezeichnet sind mit Literaturwerten für Zellulose berechnete Kurven nach den Näherungen von Voigt, Reuss und McCullough sowie gemessene Werte für Flachs, Hanf und mikrokristalline Zellulose (MCC). Aus (Eichhorn und Young 2001).

Anzahl von parallelen und seriellen Einheiten durch den Kopplungsparameter  $\xi$ . Der Elastizitätsmodul entlang der Faserachse ist gegeben durch

$$\bar{E} = \frac{\bar{E}_a(1 + \xi V_c \Xi)}{1 - V_c \Xi} \quad (2.23)$$

mit

$$\Xi = \frac{\bar{E}_c - \bar{E}_a}{\bar{E}_c + \xi \bar{E}_a} \quad (2.24)$$

Dabei sind die Elastizitätsmoduln der Faser  $\bar{E}$ , des kristallinen Bereichs  $\bar{E}_c$  und des amorphen Bereichs  $\bar{E}_a$  jeweils als Mittelwert angegeben und hängen von der Orientierungsverteilung der einzelnen Komponenten ab. Es gilt  $0 \leq \xi \leq \infty$ , wobei das Modell für  $\xi = 0$  in die Reuss-Näherung und für  $\xi = 1$  in die Voigt-Näherung übergeht. Der Kopplungsparameter  $\xi$  ist von Halpin und Tsai mit dem Längen-zu-Breitenverhältnis der verstärkenden Komponente in Verbindung gebracht worden (Halpin und Kardos 1972).

Eichhorn und Young bestimmen mit den angegebenen Werten für  $E_c$  und  $E_a$  aus ihren Daten für den Kopplungsparameter einen Wert von  $\xi = 5$ . Daraus ergibt sich nach (Halpin und Kardos 1972) ein hohes Längen-zu-Breitenverhältnis der Zellulosekristalle. In Verbindung mit dem von Ganster u. a. beschriebenen Modell (Ganster u. a. 1994) kommen Eichhorn und Young ferner zu der Schlußfolgerung, dass die amorphen Bereiche ein hohes Maß an Orientierung aufweisen müssen.

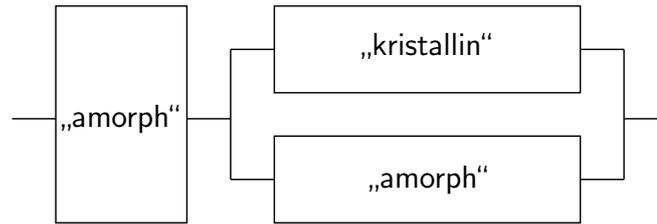


Abbildung 2.6: Parallel-serielles Zwei-Phasen-Modell von Ishikawa u. a. zur Beschreibung des elastischen Verhaltens von Zellulosefasern (Ishikawa u. a. 1997).

Eichhorn und Young benutzen bei dieser Betrachtung für den Elastizitätsmodul des kristallinen Bereichs  $E_c$  einen Wert, der von Sakurada und Nakamae ausdrücklich für ein rein seriellles Modell, also die Reuss-Näherung, errechnet wurde. Es stellt sich die Frage nach der Gültigkeit dieser Annahme. In Bezug auf die Schlußfolgerung auf die Orientierung ist unklar, ob eine Neuberechnung des gesamten Modells erfolgte oder nicht. Dies ist auf Grund der Tatsache, das die in (Ganster u. a. 1994) abgebildeten Graphen, auf die sich Eichhorn und Young in ihrer Arbeit beziehen, für  $E_c = 162$  und  $E_a = 60$  GPa errechnet worden sind, von Bedeutung.

### Modell von Ishikawa u. a. (Ish)

Ishikawa u. a. haben basierend auf ihren Messungen an Fasern aus Zellulose I bis IV ein Zwei-Phasen-Modell zur Beschreibung des elastischen Verhaltens von Zellulosefasern entwickelt (Ishikawa u. a. 1997).

Die Fasern wurden einem Zugversuch bei konstanter Dehnung unterworfen und die sich nach Abklingen des Kriechvorganges einstellende Dehnung des kristallinen Bereichs durch Röntgendiffraktion gemessen. Aus der Beobachtung, dass die Dehnung der Faser für alle Zellulosepolymorphe mindestens um einen Faktor Drei größer ist als die Dehnung des kristallinen Bereichs, folgern Ishikawa u. a., dass eine rein parallele Anordnung der beiden Phasen nicht in Frage kommt. Stattdessen wird ein Modell bestehend aus einer Serien- und Parallelschaltung von drei Elementen, von denen zwei den amorphen Bereich der Faser und eines den kristallinen Bereichen beschreibt (Abb. 2.6), entwickelt. Dieses Modell wurde bereits von Takayanagi u. a. für gezogene Polymere beschrieben (Takayanagi u. a. 1966).<sup>5</sup> und stellt eine lineare Interpolation zwischen dem Reuss'schen und dem Voigt'schen Grenzfall dar (McCullough u. a. 1976). Als Parameter gehen neben dem Elastizitätsmodul der Faser  $E_f$  und dem Verhältnis  $k = \epsilon_c/\epsilon_f$  die relative Länge  $m$  und der relative Querschnitt  $n$  des kristallinen Bereiches im Vergleich zum Gesamtsystem ein.

Die Verhältnisse der Elastizitätsmodule des kristallinen und des ungeordneten Bereichs zum Modul der Faser werden durch

$$\frac{E_c}{E_f} = \frac{1}{n} \left\{ \frac{1}{k} - \frac{(1-m)(1-n)}{1-km} \right\} \quad (2.25)$$

<sup>5</sup>Ishikawa u. a. haben hiervon offensichtlich keine Kenntnis gehabt, da jeglicher Verweis auf Takayanagi u. a. fehlt.

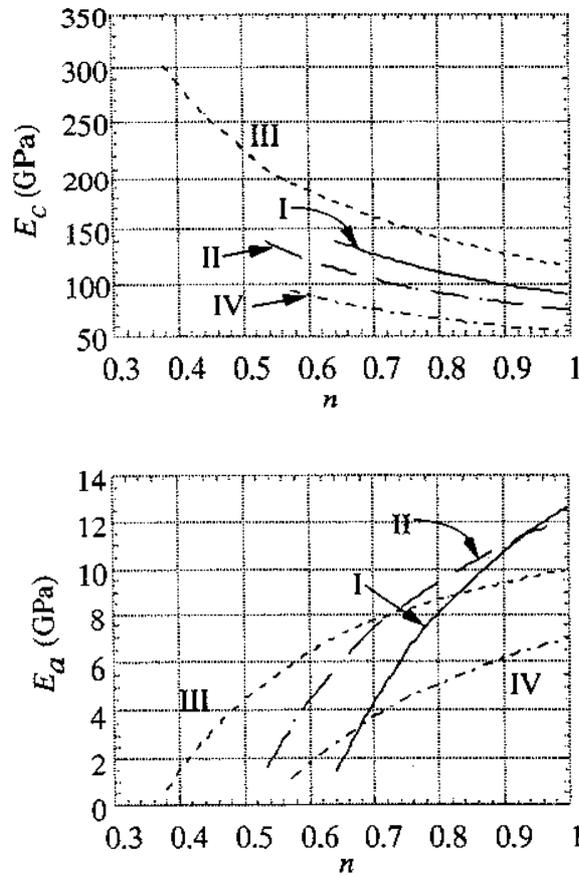


Abbildung 2.7: Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul der kristallinen (oben) bzw. der nicht-kristallinen Komponente (unten) und dem Anteil der kristallinen Komponente am Querschnitt ( $n$ ) nach dem Modell von Ishikawa u. a. für Zellulose I bis Zellulose IV. Aus (Ishikawa u. a. 1997).

$$\frac{E_c}{E_f} = \frac{1 - m}{1 - km} \quad (2.26)$$

beschrieben. Für den Fall  $m = 1$ ,  $k = 1$  lässt sich dieses Modell in die Voigt-Näherung überführen, für  $n = 1$  in die Reuss-Näherung. Unter Verwendung der Beziehungen

$$\rho_f = mn\rho_c + (1 - mn)\rho_a \quad (2.27)$$

$$\rho_f = mn\rho_c V_c \quad (2.28)$$

lassen sich  $E_a$  und  $E_c$  vollständig auf experimentell bestimmbare Parameter zurückführen, als einzige Unbekannte verbleibt das Verhältnis der Querschnittsflächen des kristallinen Bereiches zur gesamten Faser  $n = A_c/A$ .

Für eine Zellulose I Probe aus Ramiefasern geben Ishikawa u. a.  $E_f = 27$  GPa und  $V_c = mn = 0,617$  an, was mit den Werten von Eichhorn u. a. konsistent ist (Abb. 2.5). Die Abhängigkeit von  $E_c$  sowie  $E_f$  von  $n$  sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Daraus ergeben

sich für  $n = 1$  (Reuss-Näherung)  $E_c = 90$  GPa und  $E_a = 13$  GPa. Diese Werte liegen deutlich unter- bzw. oberhalb der von Sakurada u. a. sowie Eichhorn u. a. bestimmten Werten. Nimmt man für  $E_a$  den Wert von Eichhorn u. a mit 5 GPa an, so ergeben sich durch Rückrechnung mit Hilfe der Gleichungen 2.25 und 2.25 Werte von  $n \simeq 0,72$ ,  $m \simeq 0,86$  und  $E_c \simeq 123$  GPa, was sehr nahe an dem Wert von Sakurada u. a. von  $E_c \simeq 130$  GPa liegt.

### Zusammenfassende Beschreibung der Modelle

Sakurada und Nakamae (S/N) verwenden zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Polymerfasern ein einfaches serielles Modell aus zwei elastischen Komponenten (Reuss-Näherung), die die kristallinen und nicht-kristallinen Bereiche der Faser beschreiben. Die Parameter dieses Modells sind die Elastizitätsmoduln dieser beiden Komponenten sowie ihr relativer Anteil an der Materialprobe.

Ishikawa u. a. (Ish) erweitern dieses Modell durch die Annahme, dass die kristalline Komponente der Faser nicht den gesamten Querschnitt der Faser einnimmt, sondern auch eine parallele Anordnung von kristallinem und nicht-kristallinem Material zu finden ist. Neben den Parametern aus dem einfachen seriellen Modell (S/N) geht noch die Verteilung der beiden Komponenten im Querschnitt der Faser mit in das Modell ein.

Eichhorn und Young (E/Y) verwenden ebenfalls ein aus zwei Komponenten bestehendes Modell, das mit Hilfe eines Kopplungsparameters, der in der Regel empirisch bestimmt wird, zur Beschreibung von Materialien verwendet werden kann, die weder durch ein Reuss- noch durch eine Voigt-Näherung ausreichend beschrieben werden. In einer erweiterten Behandlung dieses Modells gehen zusätzlich zu den Elastizitätsmoduln der einzelnen Komponenten auch Faktoren wie die relativen Anteile der Komponenten am Material, Vorzugsorientierungen einzelner Komponenten und geometrische Faktoren wie die Länge und Form der Kompositbestandteile ein.

Northolt und de Vries (N/V) geben eine Beschreibung des Zusammenhanges zwischen dem dynamischen Elastizitätsmodul der Faser und der Änderung der Vorzugsorientierung der kristallinen Komponente der Faser unter zunehmender Dehnung. Als zusätzlicher Parameter gehen noch der Elastizitätsmodul der Kristalle sowie der Schermodul des Matrixmaterials in das Modell ein.

# Kapitel 3

## Streutheorie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind in weiten Teilen mit Streumethoden durchgeführt worden. Zur Bestimmung von strukturellen Eigenschaften der untersuchten Proben wurde Röntgenweitwinkeldiffraktion (WAXS) eingesetzt, während für spektroskopische Untersuchungen der Probensysteme die Methode der inelastischen Neutronenstreuung (INS) benutzt wurde.

In diesem Kapitel werden zunächst die für diese Arbeit relevanten Begriffe und Konzepte der Röntgendiffraktion vorgestellt (Kap. 3.1) und der für die Beschreibung eines Fasermaterials wichtige Parameter einer Orientierungsfunktion eingeführt (Kap. 3.1.3). Danach folgt eine Beschreibung der zur Analyse der experimentellen Daten benötigten Grundlagen der inelastischen Neutronenstreuung (Kap. 3.2) und der Methode der Kontrastvariation mittels Isotopenaustausch (Kap. 3.2.2).

### 3.1 Röntgendiffraktion

Die Diffraktion von Röntgenstrahlung stellt eine Methode dar, mit der die Struktur von Materie auf Längenskalen unterhalb von  $1\ \mu\text{m}$  untersucht werden kann. Die Vorteile dieser Methode gegenüber Mikroskopiemethoden wie STM, AFM oder TEM liegen zum einen darin, dass die Probe nicht zerstört werden muss, um eine Aufnahme zu erlangen, und dass die gewonnenen Daten einen Mittelwert über den betrachteten Probenraum ergeben, die Methode also vergleichsweise unempfindlich gegenüber lokalen Schwankungen der Probe ist. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, Informationen über das gesamte Volumen der Probe und nicht nur über die Oberfläche zu gewinnen. Ein Nachteil ist, dass bei der Röntgenstreuung der reale Raum mittels einer Fouriertransformation abgebildet wird. Da bei der Aufnahme der Daten die Information über die Phase der gestreuten Intensität verloren geht, erfordert die Interpretation der Daten in der Regel Modellannahmen.

Die Grundlagen der Röntgendiffraktion sind in vielen Lehrbüchern ausführlich dargestellt (siehe u. a. Ashcroft und Mermin 2001; Kittel 1993). Eine ausführliche Darstellung der Röntgendiffraktion an Polymeren, insbesondere der Streuung an Fasermaterialien findet sich in (Alexander 1979).

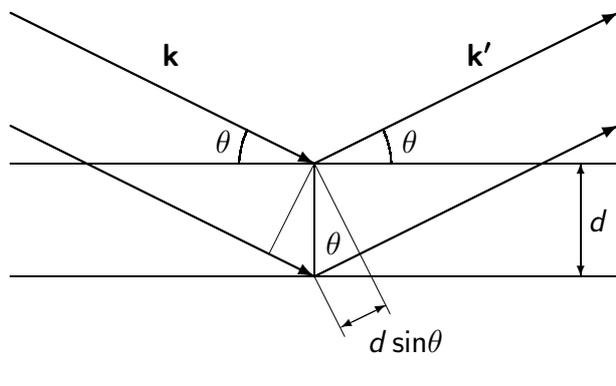


Abbildung 3.1: Bragg'sches Streugesetz. Der Gangunterschied der von einer Gitterebene mit dem Abstand  $d$  reflektierten Strahlen mit dem Einfallswinkel  $\theta$  ist  $2d \sin \theta$ .

### 3.1.1 Braggsche und Lauesche Theorie der Röntgenbeugung

Das Braggsche Streugesetz beschreibt die Streuung von Röntgenstrahlen an zueinander parallel angeordneten Ebenen von Atomen eines Kristalls. Unter der Annahme, dass jede Netzebene einen kleinen Teil der einfallenden Röntgenstrahlung reflektiert, ergibt sich für den Fall der spekulären Reflexion an den Ebenen dann ein gestreuter Strahl, wenn die reflektierten Strahlen der zueinander parallelen Ebenen konstruktiv miteinander interferieren.

Für ein Gitter mit dem Ebenenabstand  $d$  beträgt der Gangunterschied der von zwei benachbarten parallelen Ebenen reflektierten Strahlen  $2d \sin \theta$ , wobei  $\theta$  der Winkel zwischen der Gitterebene und einfallendem Strahl ist (Abb. 3.1). Konstruktive Interferenz entsteht im Fall der elastischen Streuung ( $\lambda_i = \lambda_f = \lambda$ ) genau dann, wenn dieser Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht, so dass gilt

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad , \quad (3.1)$$

was einen einfachen Zusammenhang zwischen den Abständen der Atome des Kristallgitters und dem beobachteten Streubild herstellt.

Eine äquivalente Beschreibung der Röntgenbeugung ist die von Max von Laue, die auf das zu einem Kristallgitter gehörige reziproke Gitter zurückgreift. Unter der Annahme, dass die Atome des Kristalls die unter einem Winkel  $\theta$  einfallende Röntgenstrahlung in alle Richtungen streuen, tritt auch hier konstruktive Interferenz in eine beliebige Ausfallsrichtung  $\theta'$  nur dann auf, wenn der Gangunterschied zwischen einfallendem Strahl  $\mathbf{k}$  und ausfallendem Strahl  $\mathbf{k}'$  ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt (Abb. 3.2).

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = 2\pi m \quad , \quad (3.2)$$

wobei  $d$  der Abstand der beiden Streuzentren ist und  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  gilt. Die Streuzentren wiederholen sich periodisch auf den Kristallgitterplätzen  $\mathbf{R}$ . Wird konstruktive Interferenz für alle in eine bestimmte Richtung gestreuten Strahlen verlangt, so bedeutet dies,

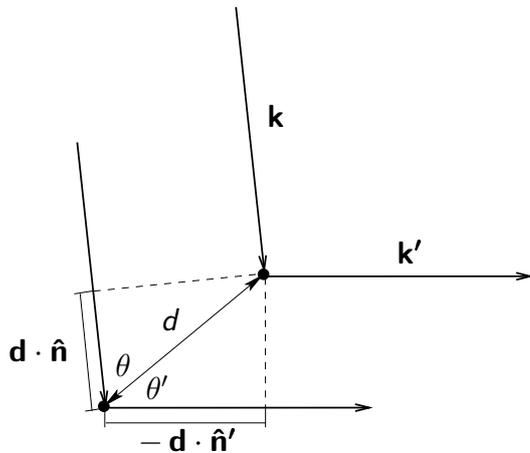


Abbildung 3.2: Laue'sche Ableitung des Streugesetzes.  $\hat{\mathbf{n}}$  ist der Einheitsvektor des Streuvektors  $\mathbf{k}$ . Ein- und Ausfallswinkel sind i. a. nicht identisch.

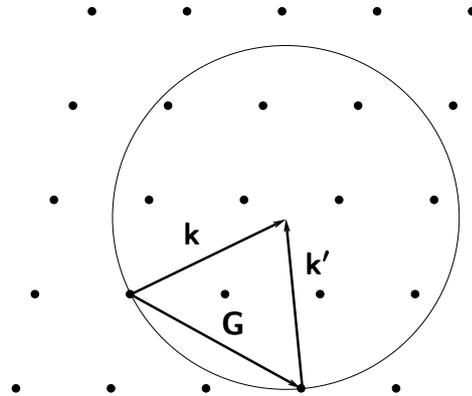


Abbildung 3.3: Ewald-Konstruktion. Beugungsmaxima ergeben sich, wenn der Wellenvektorübertrag einem Vektor  $\mathbf{G}$  des reziproken Gitters entspricht.

das die Bedingung 3.2 für alle Werte von  $\mathbf{d}$  gilt, die Gittervektoren des Kristallgitters sind; also  $\mathbf{d} = \mathbf{R}$  gilt. Dies läßt sich auch schreiben als

$$e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad . \quad (3.3)$$

Da dies der Definition des reziproken Gitters entspricht, ist die Streubedingung 3.2 immer dann erfüllt, wenn die Änderung des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  genau ein Vektor  $\mathbf{G}$  des reziproken Gitters ist.

Die Lauesche Betrachtungsweise der Röntgenstreuung im reziproken Raum ermöglicht eine einfache geometrische Konstruktion der Beugungsmaxima, die Ewald-Konstruktion (Abb. 3.3). Eine Kugel mit dem Radius  $|\mathbf{k}|$  wird so über das reziproke Gitter gelegt, dass ein Punkt des Gitters auf der Kugeloberfläche zu liegen kommt. Die Streubedingung 3.2 ist für einen Wellenvektor  $\mathbf{k}$  offensichtlich dann erfüllt, wenn ein zweiter Gitterpunkt ebenfalls auf der Kugeloberfläche zu liegen kommt, da dann gilt  $\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ .

### 3.1.2 Streuung an Fasermaterialien

Die Ewald-Konstruktion verdeutlicht, dass für eine Probe, die aus einem einzigen Kristall besteht, die Streubedingung bei der Bestrahlung mit monochromatischem Röntgenlicht für eine bestimmte Orientierung des Kristalls relativ zum einfallenden Strahl nur für wenige Punkte des reziproken Gitters erfüllt ist und daher in einem Diffraktionsbild nur wenige Bragg-Reflexe zu erwarten sind. Liegt die Probe hingegen nicht als Einkristall, sondern als polykristallines Material vor, so kann die Streubedingung u. U. auch bei Bestrahlung mit monochromatischem Röntgenlicht sehr viel häufiger erfüllt werden.

In einer polykristallinen Probe weisen die einzelnen Kristalle eine bestimmte Verteilung der Orientierung ihrer Kristallachsen relativ zur Probe auf. Diese Orientierungsverteilung wird als Textur der Probe bezeichnet. Neben dem Einkristall stellen noch die

Pulver- sowie die Fasertextur zwei einfache Fälle dar. Bei einer Pulvertextur sind die einzelnen Kristalle mit ihren Achsen isotrop in alle Raumrichtungen verteilt. Die Fasertextur zeichnet sich gegenüber der Pulvertextur durch eine Anisotropie der Winkelverteilung der Kristallachsen aus und nimmt eine Mittelstellung zwischen Pulver- und Einkristalltextur ein. Bei ihr ist eine Kristallachse bevorzugt in Richtung der Faserlängsachse ausgerichtet. Die anderen Kristallachsen sind in ihrer Orientierung darüber hinaus nicht weiter eingeschränkt, es besteht also Rotationssymmetrie bezüglich der Vorzugsachse. Im Weiteren sei dies ohne Beschränkung der Allgemeingültigkeit die  $c$ -Achse.

Wird eine Faser senkrecht zur  $c$ -Achse mit Röntgenlicht beleuchtet, so ergibt sich ein typisches Faserstreudiagramm. Auf Grund der Rotationssymmetrie bezüglich der ausgezeichneten Achse gleicht es einer Drehkristallaufnahme, bei der ein Einkristall während einer Aufnahme um eine bestimmte Achse, die sich senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl befindet, gedreht wird. Der Aufbau eines solchen Diagramms kann anschaulich mit der Ewald-Konstruktion erklärt werden.

Wird das reziproke Gitter eines Kristalls um seinen Ursprung gedreht, so beschreiben alle Gitterpunkte Kreise um die Drehachse. In der Ebene, die senkrecht zur Drehachse liegt und den Ursprung enthält, schneiden alle Kreise, die die Bedingung  $0 \leq |\mathbf{G}| \leq 2|\mathbf{k}|$  erfüllen, die Ewaldkugel und ergeben damit einen Streureflex (Abb. 3.4). Für Gitterpunkte, die ober- oder unterhalb dieser Ebene liegen, sind die Grenzen dieses Bereichs entsprechend enger. Für Ebenen, die einen größeren Abstand als  $|\mathbf{k}|$  vom Ursprung haben, kann die Streubedingung überhaupt nicht mehr erfüllt werden. Durch die Drehung des Gitters um die ausgezeichnete Achse wandern sukzessive alle Punkte des reziproken Raumes, die auf einem entsprechenden Kreis liegen, durch die Ewaldkugel und erfüllen damit die Streubedingung. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu einer einfachen Einkristallaufnahme eine sehr viel größere Anzahl an Bragg-Reflexen in einer Diffraktionsaufnahme erscheinen. Fällt die Drehachse mit einer kristallographischen Hauptachse (hier  $\mathbf{c}$ ) zusammen, so liegen alle zu den Millerindizes  $(hkl)$ ,  $l = \text{const.}$  gehörenden Gitterpunkte in einer dazu senkrechten Ebene. Die entsprechenden Reflexe im Streudiagramm kommen bei der Verwendung eines zylinderförmigen Detektors auf einer Linie, der sogenannten Schichtlinie zu liegen. Bei Verwendung eines ebenen Detektors sind diese Linien zu Hyperbeln verzerrt (Abb. 3.5).

Aus Abbildung 3.4 ist ersichtlich, dass die  $00l$ -Reflexe auf dem Hauptmeridian des Streubildes für ein monoklines Gitter ( $\mathbf{c} \parallel \mathbf{c}^*$ ) nicht auftreten können, da sie die Ewaldkugel außer im Ursprung des reziproken Gitters niemals berühren. Bei der Aufnahme eines Diffraktogrammes einer Faser treten diese Reflexe trotzdem auf, da die Kristalle nicht alle mit ihrer ausgezeichneten Achse exakt entlang der Vorzugsachse orientiert sind, sondern eine gewisse Verteilung um diese Achse herum aufweisen. Diese Verteilung zeigt sich auch in der azimuthalen Verbreiterung der Reflexe. Ist die Orientierungsverteilung vollständig isotrop, so liegt wiederum eine Pulvertextur vor und die Bragg-Reflexe werden zu Debye-Scherrer-Ringen.

### Zusammenbruch der Fasertextur bei Einsatz von Röntgenmikrodiffraction

Neben konventioneller Röntgendiffraktion wurde im Rahmen dieser Arbeit auch Röntgenmikrodiffraction ( $\mu$ -XRD) eingesetzt. Bei dieser Technik wird der Primärstrahl, der

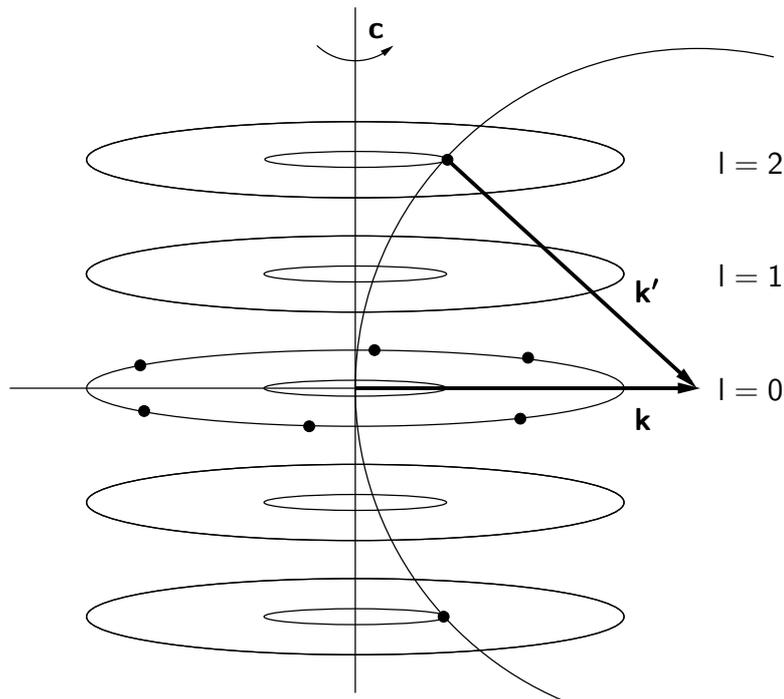


Abbildung 3.4: Drehkristall- bzw. Fasertexturaufnahme. Wird das reziproke Gitter eines Kristalls um eine Achse senkrecht zu  $\mathbf{k}$  gedreht, so beschreiben alle Gitterpunkte, die in einer zur Achse senkrechten Ebene liegen, einen Kreis. Fällt die Drehachse mit einer Hauptachse des Kristalls zusammen (hier  $\mathbf{c}$ ), so ergeben sich für alle dazugehörigen Ebenen mit  $h, k$  beliebig und  $l = 0, 1, 2, \dots$  äquidistante Kreise. Die Ewaldkugel ist angedeutet.

von der Röntgenquelle emittiert wird, durch fokussierende Elemente auf eine Größe von wenigen Mikrometern bis hinunter zu einigen 10 Nanometern komprimiert.

Wird Röntgenmikrodiffraction zur Untersuchung von Fasermaterialien eingesetzt, so kann es mit zunehmender Verringerung des Strahldurchmessers zu einem Zusammenbruch der Fasertextur im Diffraktogramm kommen. Dies ist dann der Fall, wenn innerhalb der Faser Bereiche existieren, die neben der Orientierung entlang der Faserachse noch eine weitere Vorzugsrichtung aufweisen und damit die Bedingung der Rotations-symmetrie nicht mehr erfüllt ist, es besteht also lokal keine Fasertextur mehr. Ist das durchstrahlte Gebiet der Probe kleiner als dieser Bereich, so fehlen im Diffraktogramm Reflexe (Riekel 2000; Gazzano u. a. 2001). Ein Zusammenbruch der Fasertextur kann auch dann auftreten, wenn der Strahldurchmesser in der Größenordnung der einzelnen Kristallite in der Probe liegt. Obwohl das Material eine Fasertextur aufweist, fehlen im Streubild dann Reflexe oder sie haben eine zu geringe Intensität bzw. eine schwache Intensitätsverteilung, da nur noch vereinzelte Kristalle beleuchtet werden.

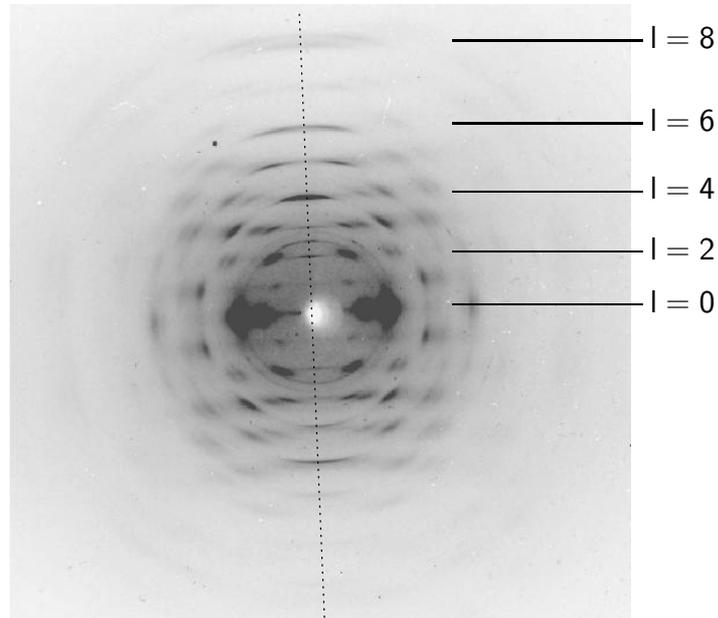


Abbildung 3.5: Diffraktogramm einer Flachsfaser. Die Faserachse verläuft senkrecht innerhalb der Bildebene ( $\cdots$ ). Die geraden Schichtlinien sind gekennzeichnet. Ihre hyperbolische Verzerrung auf Grund der Verwendung eines ebenen Detektors ist am Beispiel von  $l = 4$  gut zu erkennen. (Müller 2004)

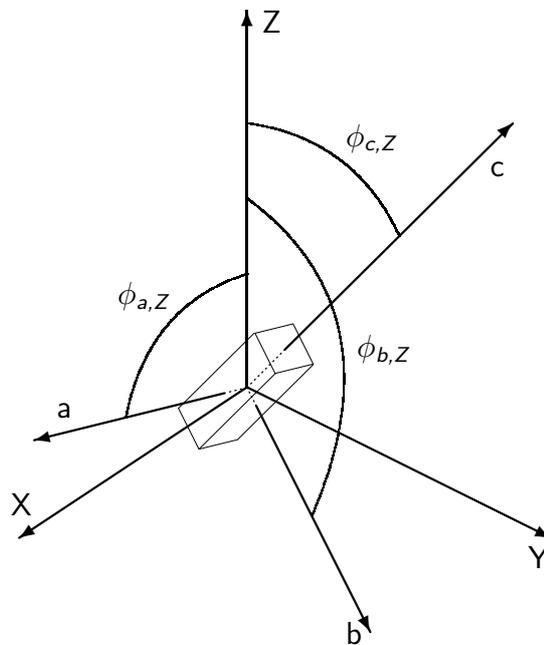


Abbildung 3.6: Steins Koordinatensystem zur Angabe der Orientierungsverteilungen in einem orthorhombischen Kristall. Nach (Stein 1958).

### 3.1.3 Die Hermans'sche Orientierungsfunktion

In einem Fasermaterial sind die Kristalle für gewöhnlich nicht alle vollständig in Richtung der Faserachse ausgerichtet, sondern weisen eine axiale Orientierungsverteilung auf. Zur Beschreibung einer solchen Verteilung einer Richtung der Kristalle in Bezug auf eine bestimmte Vorzugsrichtung wurde von Hermans u. a. (Hermans und Platzek 1939; Hermans u. a. 1946) eine Orientierungsfunktion eingeführt, die von Stein (Stein 1958) auf alle drei Achsen eines orthorhombischen Kristalls erweitert wurde.

$$\begin{aligned} f_{a,Z} &= \frac{3\langle \cos^2 \phi_{a,Z} \rangle - 1}{2} \\ f_{b,Z} &= \frac{3\langle \cos^2 \phi_{b,Z} \rangle - 1}{2} \\ f_{c,Z} &= \frac{3\langle \cos^2 \phi_{c,Z} \rangle - 1}{2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dabei ist  $\phi_{i,Z}$  der Winkel zwischen einer gegebenen Kristallachse und der Referenzrichtung  $Z^1$ , für die üblicherweise die Längsachse der Faser verwendet wird (Abb. 3.6). Stein behandelt lediglich den Fall einer uniaxialen Verteilung mit Rotationssymmetrie um die  $Z$ -Achse, die Definitionen der Orientierungsfunktionen setzten eine solche Einschränkung aber nicht voraus. Im Falle perfekter Orientierung einer bestimmten Kristallachse  $i$  entlang  $Z$  gilt  $f_{i,Z} = 1$ , für eine vollständige Ausrichtung der Achse  $i$  quer zur Faserachse  $f_{i,Z} = -1/2$  und für eine isotrope Winkelverteilung  $f_{i,Z} = 0$ . Dieselbe Funktion wird unter der Einschränkung der Rotationssymmetrie um die Vorzugsachse auch zur Beschreibung der Vorzugsorientierung von nematischen Flüssigkristallen verwendet (de Gennes und Prost 1993). Falls die Kristallachsen alle senkrecht zueinander stehen, gilt

$$\cos^2 \phi_{a,Z} + \cos^2 \phi_{b,Z} + \cos^2 \phi_{c,Z} = 1 \quad (3.5)$$

und damit

$$f_{a,Z} + f_{b,Z} + f_{c,Z} = 0 \quad . \quad (3.6)$$

Zur vollständigen Festlegung der Orientierung der Achsen bezüglich der Referenzrichtung ist somit nur die Angabe von zwei Orientierungsfunktionen notwendig.

Die Orientierungsfunktion lässt sich im allgemeinen Fall experimentell mittels Röntgendiffraktion aus einer entsprechenden Polfigur (den relativen Poldichten) bzw. den korrigierten Intensitäten  $I(\phi, \beta)$  (den Poldichten) gewinnen (Alexander 1979, S. 244). Die Poldichten sind ein direktes Maß für die Anzahl der Kristallebenen mit Normalen in Richtung  $(\phi, \beta)$  (s. Abb. 3.7). Es gilt (Hermans 1946)

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,Z} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad (3.7)$$

---

<sup>1</sup>Im Weiteren wird zur Bezeichnung der Referenzachse immer  $Z$  verwendet.

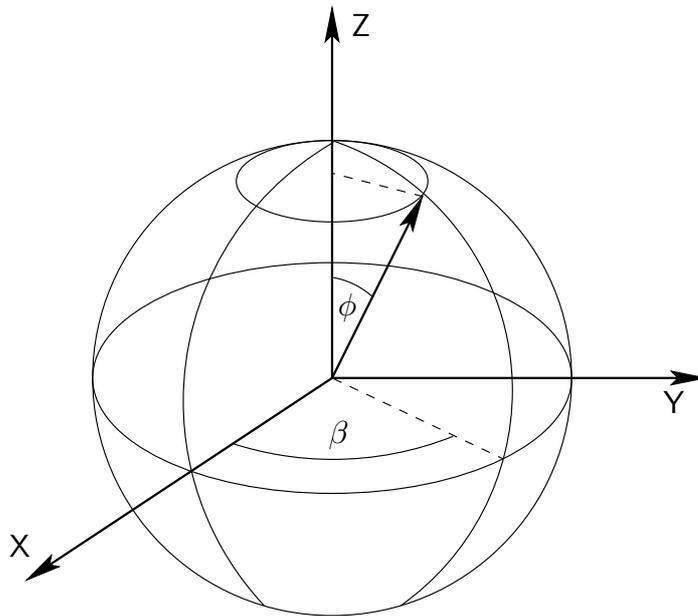


Abbildung 3.7: Koordinatensystem für eine Polfigur. Nach (Alexander 1979).

mit

$$I(\phi) = \int_0^{2\pi} I(\phi, \beta) d\beta \quad . \quad (3.8)$$

Der Index  $hkl, Z$  ist der Übersichtlichkeit halber auf der rechten Seite der Gleichung 3.7 weggelassen worden. Im Falle einer vorhandenen Rotationssymmetrie bezüglich der Referenzachse ist zur Berechnung nur die Integration 3.7 erforderlich. Durch die Integration 3.8 über  $\beta$  gehen alle Informationen über eine komplexere Textur in Bezug auf den Winkel  $\phi$  verloren, das bedeutet, dass alle Systeme so betrachtet werden, als ob sie eine Rotationssymmetrie bezüglich der Referenzachse aufweisen würden. Da es sich bei den Orientierungsfunktionen um Mittelwerte handelt, kann bei Angabe nur eines Wertes prinzipiell nicht zwischen unterschiedlichen Orientierungen unterschieden werden, die zu ein und dem selben Wert der Orientierungsfunktion führen. So kann der Fall  $f_{c,Z} = 0$  nicht nur bei einer isotropen Verteilung der  $c$ -Achse bezüglich der  $Z$ -Achse auftreten, sondern auch für den Fall, dass  $\phi_c$  immer  $54,7^\circ$  ist, womit  $\cos^2 \phi_c = 1/3$  und damit  $f_{c,Z} = 0$  folgt. Es sei ferner noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass *keine* Forderung nach einer Rotationssymmetrie bezüglich der Vorzugsachse und auch nicht bezüglich irgendeiner der Kristallachsen gemacht wird. Letzteres würde z. B. bei einer vorhandenen Rotationssymmetrie um die  $c$ -Achse für einen bestimmten Wert von  $f_{c,Z}$  zu einem anderen Wert von  $f_{a,Z}$  und  $f_{b,Z}$  führen, als wenn keine Rotationssymmetrie besteht.

Die Betrachtung von Stein wurde von Wilchinsky (Wilchinsky 1959) auf nicht-orthorhombische Kristallsysteme ausgedehnt. Für diese Kristalle sind nicht notwendigerweise Ebenen senkrecht zur zu betrachtenden Kristallachse vorhanden, d. h., dass bei der Be-

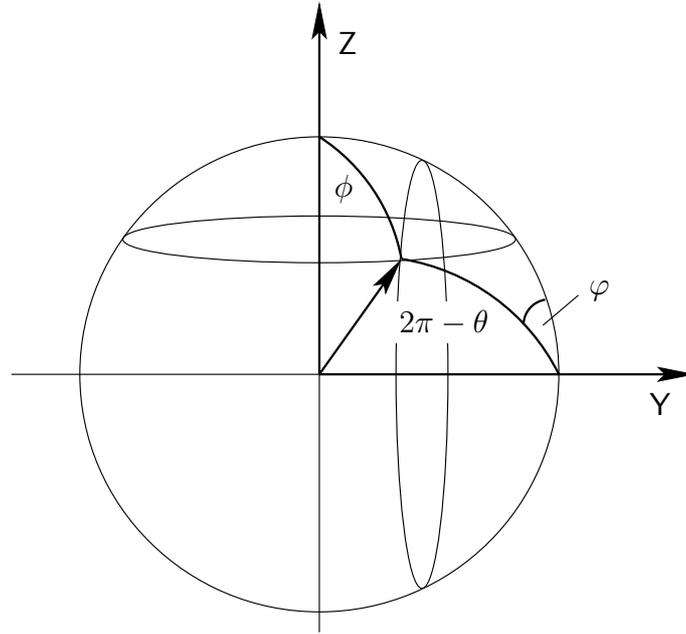


Abbildung 3.8: Winkeldefinitionen für Gleichung 3.10. Der Winkel  $\varphi$  entspricht dem azimuthalen Winkel auf einem ebenen Detektor parallel zur XY-Ebene. Der einfallende Röntgenstrahl verläuft entlang der Y-Achse.

rechnung von  $f_{i,Z}$  die Achse  $i$  nicht mit einer Ebenennormalen des Kristalls zusammenfällt. Es müssen daher i. a. Polfiguren von mehreren Kristallebenen betrachtet werden, um eine bestimmte Orientierungsfunktion zu erhalten. Durch Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften der untersuchten Probe kann diese Anzahl reduziert werden. Ist die Kristallachse  $i$ , deren Orientierung festgestellt werden soll, die ausgezeichnete Achse einer monoklinen Einheitszelle, so kann die Berechnung der Orientierungsfunktion  $f_{i,Z}$  direkt aus der Polfigur einer zu dieser Kristallachse senkrechten Ebene erfolgen. Ist die Achse nicht monoklin oder aber der zur Achse gehörige Reflex nicht stark genug, um für eine Bestimmung der Winkelverteilung verwendet zu werden, so kann, falls Rotations-symmetrie bezüglich der zu betrachtenden Kristallachse  $i$  vorliegt, die Orientierungsfunktion trotzdem aus der Polfigur einer einzigen beliebigen Kristallachse gewonnen werden (Alexander 1979, S. 247). Wird für diesen Zweck eine Ebene, deren Normale senkrecht zur zu untersuchenden Kristallachse steht, also eine Ebene mit den Indizes  $(hk0)$ , gewählt, so gilt

$$\langle \cos^2 \phi_{i,Z} \rangle = 1 - 2 \langle \cos^2 \phi_{hk0,Z} \rangle \quad , \quad (3.9)$$

wobei  $hk0$  denjenigen Reflex bezeichnet, dessen Winkelverteilung ausgemessen wird (Alexander 1979, S. 250). Durch Einsetzen von Gleichung 3.9 in 3.4 erhält man für die Orientierungsfunktion

$$f_{c,Z} = 1 - 3 \langle \cos^2 \phi_{hk0,Z} \rangle \quad . \quad (3.10)$$

Falls die Referenzachse  $Z$  senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl steht, läßt sich

zeigen, dass

$$\cos \varphi = \frac{\cos \phi}{\cos \theta} \quad (3.11)$$

gilt (Hermans u. a. 1946; Paris und Müller 2003; Polanyi 1921), was für einen bestimmten Streuwinkel  $\theta$  und einen Verkippungswinkel  $\phi$  der Normalen der Ebene ( $hkl$ ) den Winkel  $\varphi$  festlegt, für den sich die betrachtete Ebene in der Streubedingung befindet.  $\varphi$  ist der Winkel, den der Pol  $P$  mit dem Längengrad, welcher  $\mathbf{k}_i$  schneidet, hat (Abb. 3.8). Wird ein ebener Detektor verwendet, ist  $\varphi$  auch der Azimutwinkel, den der Braggreflex auf dem Detektor hat. Liegt Fasertextur vor, d. h. dass Rotationssymmetrie bezüglich der Referenzachse besteht, so ist die Intensität des Braggreflexes direkt proportional zur Poldichte  $I(\phi)$ , da  $I(\phi)$  unabhängig von  $\beta$  ist. Für kleine Streuwinkel kann  $\cos \theta$  gleich Eins gesetzt werden. Somit ist  $I(\phi) = I(\varphi)$ , die Poldichte für  $\phi$  kann also direkt aus einem Faserstreudiagramm bestimmt werden.

Eine ausführliche Darstellung der Analyse von Vorzugsorientierungen in Polymeren mittels Röntgenstreuung einschließlich der Erstellung und Auswertung von Polfiguren wird in (Alexander 1979, Kap. 4) gegeben. Die Bestimmung der Orientierungsfunktion ist auch durch andere Methoden wie optische Doppelbrechung (Strobl 2002, S. 31) und NMR Messungen (de Gennes und Prost 1993, S. 43) möglich.

## 3.2 Inelastische Neutronenstreuung

Die inelastische Streuung von niederenergetischen Neutronen ermöglicht die spektroskopische Untersuchung sowohl von Gitter- als auch magnetischen Anregungen in Festkörpern. Eine ihrer charakteristischen Eigenschaften, die auch in den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt wurde, ist die Abhängigkeit des Streuprozesses von der Isotopenzusammensetzung der Probe.

Die Theorie der Neutronenstreuung ist in einer Reihe von Publikationen ausführlich dargestellt (Bée 1988; Lovesey 1984; Squires 1978). In diesem Kapitel werden nur die im weiteren verwendeten Begriffe eingeführt und die wichtigsten Zusammenhänge, die zum Verständnis der in Kapitel 5 vorgestellten Experimente nötig sind, erläutert. In Kapitel 3.2.2 wird gesondert auf die Technik der Variierung der Isotopenzusammensetzung der Probe eingegangen.

### 3.2.1 Grundlagen

Neutronen können nicht nur als Teilchen mit der kinetischen Energie

$$E = \frac{1}{2} m_n v^2 \quad (3.12)$$

beschrieben werden, sondern auch als Wellen mit dem Wellenvektor

$$\mathbf{k} = \frac{m_n}{\hbar} \mathbf{v} \quad (3.13)$$

und der dazugehörigen deBroglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} \quad . \quad (3.14)$$

Die Wellenlänge  $\lambda$ , der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und die kinetische Energie  $E$  eines Neutrons sind über

$$E = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m_n} = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} \quad (3.15)$$

miteinander verknüpft. Dabei ist  $m_n$  die Masse und  $\mathbf{v}$  die Geschwindigkeit des Neutrons.

In einem inelastischen Neutronenstreuexperiment werden sowohl der Wellenvektorübertrag  $\mathbf{Q}$  als auch der Energieübertrag  $\Delta E = \hbar\omega$  gemessen, die definiert sind als

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \quad (3.16)$$

$$\Delta E = E - E' \quad . \quad (3.17)$$

$E$  und  $\mathbf{k}$  sowie  $E'$  und  $\mathbf{k}'$  sind die Energie und der Wellenvektor des einfallenden respektive des gestreuten Neutrons. Energiegewinn und -verlust sind durch diese Definition auf die Probe bezogen.

Die Effizienz des Streuprozesses, beschrieben durch den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ , ist gegeben durch das Verhältnis aus der Anzahl der pro Sekunde gestreuten Neutronen  $I'$  und dem einfallendem Neutronenfluß  $I$

$$\sigma = \frac{I'}{I} \quad . \quad (3.18)$$

Der doppelt differenzielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \quad (3.19)$$

gibt die Anzahl der Neutronen an, die nach der Wechselwirkung mit der Probe in das Raumwinkелеlement  $d\Omega$  und den Energiebereich  $[E'; E' + dE']$  gestreut werden, normiert auf den einfallenden Neutronenfluß. Dies ist die im Streuexperiment zugängliche Größe.

Die Wechselwirkung zwischen Neutron und Probe ist sowohl vom streuenden Nuklid als auch vom Gesamtspin des Systems Neutron – Nuklid beim Streuprozess abhängig. Der doppelt differenzielle Wirkungsquerschnitt kann in der ersten Bornschen Näherung als

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum p_i |\langle \mathbf{k}' | \langle f | \hat{V} | i \rangle | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\Delta E - \hbar\omega_{fi}) \quad (3.20)$$

geschrieben werden, wobei  $\langle f |$  und  $|i\rangle$  der End- und Ausgangszustand des streuenden Systems sind,  $p_i$  die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes  $|i\rangle$  und  $\hbar\omega_{fi}$  die Änderung der Energie des streuenden Systems. Als Potential wird das Fermi-Pseudopotential

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.21)$$

verwendet.  $b$  ist die spin- und isotopenabhängige Streulänge des Streuers und  $R$  sein Ort. Diese Potentialform bringt zum Ausdruck, daß die Wechselwirkung zwischen Neutron und Streuer kurzreichweitig ist (Lovesey 1984, S. 11).

Die Mittelung der unterschiedlichen Streulängen  $b_i$  über alle Isotope und Spineinstellungen eines streuenden Systems ergibt die sogenannte kohärente Streulänge  $b_{coh}$ , die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Streulängen hingegen die inkohärente Streulänge  $b_{inc}$  (Bée 1988, S. 14)

$$b_{coh} = \langle b_i \rangle \quad (3.22)$$

$$b_{inc} = \sqrt{\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2} \quad (3.23)$$

Diese beiden Größen sind über

$$\sigma_{coh} = 4\pi(b_{coh})^2 \quad (3.24)$$

$$\sigma_{inc} = 4\pi(b_{inc})^2 \quad (3.25)$$

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (3.26)$$

mit dem Wirkungsquerschnitt verknüpft. Falls die Streulängen der verschiedenen Isotope nicht miteinander korreliert sind, gilt (Bée 1988, S. 32)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} \quad (3.27)$$

Im Weiteren ist nur der Anteil der Streuung von Interesse, der durch inkohärente, inelastische Streuvorgänge hervorgerufen wird. Der Anteil des inkohärent doppelt differenziellen Wirkungsquerschnitts, der Ein-Phonon-Streuprozesse beschreibt, ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc}^{inel} &= \frac{\sigma_{inc}}{8\pi M} \exp\{-2W(\mathbf{Q})\} \frac{k'}{k} \sum_{j,\mathbf{q}} \frac{|\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}^j(\mathbf{q})|^2}{\omega_j(\mathbf{q})} \\ &\times [n_j(\mathbf{q}) \delta(\omega + \omega_j(\mathbf{q})) + (n_j(\mathbf{q}) + 1) \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q}))] \quad (3.28) \end{aligned}$$

Dabei ist  $M$  die Masse des streuenden Nukleus, die Exponentialfunktion der Debye-Waller Faktor (Kittel 1993, S. 680),  $\boldsymbol{\sigma}^j(\mathbf{q})$  der Polarisationsvektor des  $j$ ten Phononzweigs und  $n_j(\mathbf{q})$  Bosefaktor  $[\exp \hbar\omega(\mathbf{q})/k_B T - 1]^{-1}$ . Zwar enthält diese Formel zwei  $\delta$ -Funktionen, die die Energieerhaltung beschreiben, allerdings wird keine Erhaltung des Impulses gefordert. Trotz dieser Einschränkung ist der Wirkungsquerschnitt 3.28 von großem Nutzen, da der Ein-Phononen-Anteil der inkohärenten Streuung direkt mit der Phononen-Zustandsdichte (VDOS) eines Bravaisgitters verknüpft ist (Lovesey 1984, S. 121). Die so gemessene generalisierte Zustandsdichte (GDOS) unterscheidet sich dabei von der tatsächlichen Zustandsdichte durch die Gewichtung mit der Streustärke des Nukleus  $\sigma_{inc}/M$ . Die Gewichtung führt dazu, dass für wasserstoffhaltige Proben das gemessene Streusignal von der Zustandsdichte des Wasserstoffatoms dominiert wird. Für eine Probe aus verschiedenen Isotopen mit der Konzentration  $c_i$  setzt sich die Zustandsdichte aus den partiellen Zustandsdichten  $F_i$  zusammen

$$Z(\omega) = \sum_i c_i F_i(\omega) \quad (3.29)$$

Wird für einen inkohärenten Streuer der doppelt differenzielle Wirkungsquerschnitt über den Streuwinkel integriert, so gilt

$$\int_{\Theta_{min}}^{\Theta_{max}} d\Theta \sin \Theta \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} \propto u(\omega) \sum_i \frac{\sigma_{inc,i}}{M_i} c_i F_i(\omega) \quad , \quad (3.30)$$

wobei

$$u(\omega) = \frac{Q_{max}^4 - Q_{min}^4}{\omega [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]} \quad (3.31)$$

ist. Dabei sind  $Q_{max}$  und  $Q_{min}$  der maximale und minimale Wellenvektorübertrag der elastisch gestreuten Neutronen. Sie sind durch den Aufbau des Instrumentes vorgegeben. Ist der Integrationsbereich ausreichend groß, fällt für eine pulverförmige Probe die Beschränkung auf inkohärente Streuer weg (Taraskin und Elliott 1997; Bredov u. a. 1967), und die Zustandsdichte ist direkt aus dem gemessenen Streusignal bestimmbar.

Der doppelt differenzielle Wirkungsquerschnitt ist im Rahmen der linearen Antworttheorie proportional zum imaginären Teil der Suzeptibilität  $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$  (Lovesey 1984, S.301)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto S(\mathbf{Q}, \omega) = \{1 + n(\omega)\} \frac{1}{\pi} \chi''(\mathbf{Q}, \omega) \quad . \quad (3.32)$$

Die Suzeptibilität ist eine intrinsische Eigenschaft der Probe und kann direkt mit Vorhersagen aus der linearen Störungstheorie verglichen werden. Sie ist für harmonische Systeme unabhängig von der Temperatur.

### 3.2.2 Deuterierung

Wasserstoff zeichnet sich durch einen gegenüber allen anderen Elementen großen inkohärenten Streuquerschnitt  $\sigma_{inc}$  aus (Tab. 3.1). Im

Gegensatz dazu ist der inkohärente Streuquerschnitt des Wasserstoffisotops Deuterium geringer als dessen kohärenter Querschnitt  $\sigma_{coh}$ . Diese Tatsache kann man sich zu Nutze machen, um in inelastischen Neutronenstreuexperimenten durch gezielte Deuterierung von Proben die Dynamik von wasserstoffhaltigen Gruppen zu maskieren. Werden innerhalb einer Probe bestimmte Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt, ergibt sich eine Verminderung der Streukraft der Probe  $\Sigma = \sum_i p_i$  mit der partiellen Streukraft  $p_i = c_i \sigma_i / M_i$ . Falls die Voraussetzungen der inkohärenten Näherung erfüllt sind und die partiellen Zustandsdichten durch die Deuterierung nicht verändert werden, kann aus der Verminderung des inelastischen Signals nach Gleichung 3.30 unmittelbar das Verhältnis  $r = \Sigma_{nachher} / \Sigma_{vorher}$  und somit der Grad der Deuterierung  $\mathcal{D}$  bestimmt werden (Müller u. a. 2000b).

In einer Probe aus Verbindungen wie Zellulose können bei einer Deuterierung durch Eintauchen in Wasser lediglich die Wasserstoffatome der OH-Gruppen, nicht jedoch die direkt an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome ausgetauscht werden. Somit gilt in einem solchen Fall  $\mathcal{D} < 1$ . Sind darüber hinaus auch noch Teile der Probe kristallin, so sind auch diese Teile nicht für eine Deuterierung zugänglich. Mit der Zugänglichkeit der Probe für Wasser  $a$  sowie dem Deuterierungsgrad  $\mathcal{D}$  ergibt sich der durch die

Element (Isotop)	$\sigma_{coh}$ (barn)	$\sigma_{inc}$ (barn)	$\sigma_{abs}$ (barn)
H	1,76	79,91	0,33
D	5,60	2,04	0,00
C	5,55	0,001	0,004
O	4,24	0,00	0,00
Cd	3,3	2,4	2520,0
Al	1,50	0,01	0,23
V	0,02	5,19	5,08

Tabelle 3.1: Streu- und Absorptionsquerschnitte einzelner Elemente (Bée 1988). Die Werte sind für die Isotopenmischungen gemäß des natürlichen Vorkommens angegeben. Die gebräuchliche Einheit ist  $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$ .

Deuterierung hervorgerufene Unterschied in der Streustärke zu

$$\Sigma_{vorher} - \Sigma_{nachher} = a\mathcal{D}(p_H - p_D) \quad . \quad (3.33)$$

Das Produkt aus Zugänglichkeit der Probe und Deuterierungsgrad lässt sich dann nach

$$a\mathcal{D} = (1 - r) \frac{\Sigma_{vorher}}{p_H - p_D} \quad (3.34)$$

durch Integration des inelastischen Streusignals über den Streuwinkel und die Energie bestimmen, wobei  $r$  aus der Integration bestimmt wird und  $\Sigma_{vorher}$  sowie  $p_H - p_D$  probenspezifische Werte sind, die bei bekannter Zusammensetzung der Probe errechenbar sind (Czihak 2000, S. 31).

# Kapitel 4

## Experimentelle Anordnungen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden sowohl in den Laboren der Arbeitsgruppe in Kiel als auch an verschiedenen nationalen und internationalen Synchrotronstrahlungs- und Neutronenquellen durchgeführt. Während mehrerer Messreisen wurden Instrumente des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) in Hamburg und der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich sowie der Neutronenquellen des Instituts Max von Laue – Paul Langevin (ILL) in Grenoble und des Paul Scherrer Instituts (PSI) in Villigen, Schweiz genutzt.

In diesem Kapitel werden zunächst die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Apparaturen zur Durchführung der mechanischen Belastungstests (Kap. 4.1) beschrieben. Es folgt dann eine Vorstellung der an den verschiedenen Großforschungseinrichtungen verwendeten Instrumente (Kap. 4.2, Kap. 4.3).

### 4.1 Streckapparaturen

Zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens von Fasermaterialien unter Zugbelastung mittels Streumethoden. Da konventionelle Laborgeräte zur Durchführung von mechanischen Tests nicht in die an den verschiedenen Großinstrumenten vorhandenen Probenumgebungen eingepasst werden können, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Streckapparaturen für Zugtests an Einzelfasern sowie an Faserbündeln aufgebaut. Beide Apparaturen sind mit Blick auf den Einsatz an bestimmten Großinstrumenten entwickelt worden, können aber auch unabhängig davon im Kieler Labor verwendet werden.

Die kleinere der beiden Apparaturen ist für Zugversuche an einzelnen Fasern und damit für die Verwendung am Mikrofokussmessplatz der ESRF konzipiert worden. Die große Apparatur ist für das Verstrecken von Faserbündeln und makroskopischen Holzproben geeignet und wurde primär für Messungen an Neutronenspektrometern gebaut, kam aber auch bei Experimenten, die am Messplatz A2 des HASYLAB durchgeführt wurden, zum Einsatz.

Gerät	Streckrahmen	Kraftsensor
Hersteller	piezोजना	Entran
Modellbezeichnung	Rahmen PZS 1 Netzteil ENT 150/20 Steuereinheit ENV 40 Regelkreis ER 1 AD/DA Wandlerkarte EDA 3	Sensor ELG-H-0.5N Ausleseeinheit MM40

Tabelle 4.1: Die Komponenten der kleinen Streckapparatur

### 4.1.1 Kleine Streckapparatur

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von einzelnen Fasern sowohl im Labor als auch im Rahmen von Diffraktionsmessungen an einem Synchrotronmessplatz war die Konstruktion einer geeigneten Apparatur notwendig, die an die begrenzten Raumverhältnisse an einem Synchrotronmessplatz angepasst ist. Im Besonderen muß eine störungsfreie Aufnahme der Diffraktionsdaten möglich sein. Neben diesen räumlichen Anforderungen müssen auch die Ausmaße und die Festigkeit der Probe berücksichtigt werden.

#### Anforderungen

Eine typische Faserprobe hat eine Länge von wenigen Millimetern und einen Durchmesser von deutlich weniger als 0,1 Millimeter. Die maximale Belastbarkeit einer solchen einzelnen Faser unter Zug liegt je nach verwendetem Material bei etwa 0,1 N bis 2 N. Kommerziell erhältliche Maschinen zur Durchführung von Zugversuchen sind für den Einsatz an einer Synchrotronquelle, speziell dem auf Röntgenmikrodiffraction ausgelegten Messplatz ID13 der ESRF, nicht geeignet, da sie auf Grund ihrer Abmessungen und ihres Designs als reines Tischgerät die Aufnahme eines Röntgendiffraktogrammes einschränken bzw. die eingespannte Probe nicht nahe genug an den optischen Elementen der Messplätze platziert werden kann. Es musste daher eine kompakte Apparatur für die Messungen an einzelnen Fasern entwickelt werden. Zusätzlich zu den geringen Abmessungen muss die Apparatur vollständig fernbedienbar sein, da ein Aufenthalt innerhalb der Messhütte, in dem sich die Apparatur während einer Synchrotronmessung befindet, nicht möglich ist.

#### Beschreibung

Die kleine Streckapparatur ist eine Weiterentwicklung einer Apparatur, wie sie bereits am Mikrofokussmessplatz ID13 der ESRF zum Einsatz kam (Dieing 1999). Die Apparatur besteht aus einem modifizierten Piezoschlitzsystem PZS 1 der Firma piezosystem jena mit dazugehöriger Steuereinheit sowie einem Kraftsensor der Firma Entran mit passender Ausleseeinheit (Tab. 4.1). Ergänzt wird sie durch einen Computer zur Experimentkontrolle.

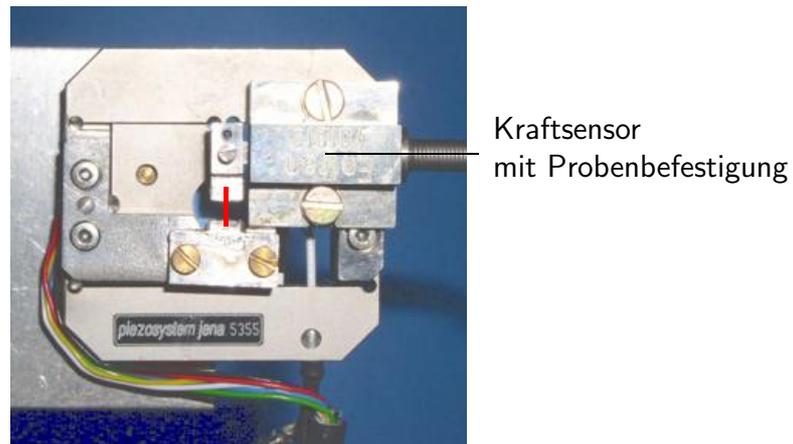


Abbildung 4.1: Die kleine Streckapparatur. Die äußere Kantenlänge des Rahmens beträgt etwa 4 cm. Der Piezokristall zur Verformung des Rahmens wird durch den Kraftsensor verdeckt. Deutlich zu erkennen sind die farbigen Zuleitungen zum Dehnungsmessstreifen, der sich an der linken Seite des Rahmens befindet. Der Probenort befindet sich in der Mitte des Bildes (roter Balken, Breite nicht maßstabsgetreu).

Die eigentliche Streckapparatur besteht aus einem etwa 4 cm großen Festkörpergerätekrahmen, der mittels eines Piezokristalls verformt wird, was zu einem Auseinanderfahren der beiden auf den Rahmen geschraubten Arme führt (Abb. 4.1). Die werksseitig mitgelieferten Befestigungsarme des Rahmens wurden zur Montage von Kraftsensor und Probe durch entsprechend angepasste Modelle ersetzt. Die Verformung des Rahmens wird durch einen Dehnungsmessstreifen gemessen und von einem PID-Regler ausgewertet. Die Apparatur ist vom Hersteller mit einem Interferometer kalibriert worden, die Einstellung des Hubs an der Steuereinheit erfolgt mittels eines Drehreglers an der Steuereinheit direkt in Mikrometern. Der maximal erreichbare Hub beträgt im Reglerbetrieb  $\Delta l = 195 \mu\text{m}$  bei einer maximalen Nichtlinearität der Bewegung von weniger als einem Promille. Im geregelten Betrieb ist die Auflösung durch die Dynamik des Reglers auf  $0,2 \mu\text{m}$ , entsprechend 1‰, beschränkt. Im Experiment erfolgt die Steuerung des Systems über eine AD/DA Wandlerkarte, die die Steuerspannung des Reglers mit einer Auflösung von 12 Bit in einen digitalen Wert überträgt, der an einen angeschlossenen PC übermittelt wird. Die Wandlerkarte verfügt zum Datenaustausch mit dem PC sowohl über einen seriellen Anschluss nach RS232 als auch einen IEEE 488.2 Bus (GBIP).

Der Kraftsensor besteht aus einem Biegebalkensystem mit einem Halbleiter als sensitivem Element. Er hat einen Messbereich von  $\pm 0,5 \text{ N}$  bei einem Überlastbereich von  $5 \text{ N}$  und ist für einen Bereich von  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  temperaturkompensiert. Die maximale Durchbiegung des Messbalkens bei Volllast ist laut Werksangaben kleiner  $80 \mu\text{m}$ . Die dazugehörige Ausleseeinheit verfügt über eine serielle RS232 Schnittstelle sowie einen analogen Ausgang, der den Messwert in eine Spannung von  $0 \text{ V}$  bis  $10 \text{ V}$  umsetzt.

Sowohl die Kontrolleinheit des Piezosystems als auch die Ausleseeinheit des Kraftsensors sind an einen PC zur Steuerung und Messdatenaufnahme angeschlossen. Zu diesem Zweck wurde eine Softwareapplikation unter LabView™ der Firma National Instruments entwickelt. Diese Applikation erlaubt das direkte Ansteuern der Zelle, das Auslesen des

Kraftsensoren sowie das Fahren unterschiedlicher voreingestellter Messmodi bei gleichzeitiger Aufnahme der Messwerte für gefahrene Strecke und Kraft. Neben einem einfachen Zugtest mit frei einstellbarer Zugrate ist auch das Fahren von manuell oder automatisch ausgelösten Schrittfolgen programmiert, was u. a. die Durchführung von Relaxationsmessungen ermöglicht. Die erreichbare Ausleserate der Sensoren liegt bei etwa 3 Punkten pro Sekunde, was für die Zwecke im Rahmen dieser Arbeit mehr als ausreichend ist.

Bei der Auswertung der Kraft-Weg-Kurven muss berücksichtigt werden, dass die Messwerte für den gefahrenen Weg mit zunehmender Last zu groß angezeigt werden. Dies liegt zum einen an der Verformung des Biegebalkens des Kraftsensors, zum anderen an der Tatsache, dass die Kalibrierung der Apparatur für einen unbelasteten Rahmen erstellt wurde, dieser sich aber unter Belastung anders verformt als ohne Last. Um eine nachträgliche Kompensation zu ermöglichen, wurden die Befestigungsbacken der Zelle fest mit einander verbunden und dann ein Messzyklus bis zur maximal möglichen Last gefahren. Der angezeigte Verfahrensweg, der durch die Verformung der Apparatur hervorgerufen wird, ist über den gesamten Messbereich proportional zur gemessenen Kraft. Bei einer Belastung von 0,5 N beträgt die vorzunehmende Korrektur 13  $\mu\text{m}$ . Die Kraftabhängigkeit des Korrekturwertes verursacht bei der Durchführung von Experimenten mit kontinuierlicher Dehnung der Probe mit steigender Belastung eine Verlangsamung der tatsächlichen gegenüber der eingestellten Streckrate, da der Kraftsensor nicht in den Regelkreis der Steuereinheit einbezogen wird. Um diesem Effekt klein zu halten, muss darauf geachtet werden, dass der maximal mögliche Kraftwert von 0,5 N erst am Ende des maximalen Verfahrensweges von 195  $\mu\text{m}$  erreicht wird.

Durch die flache und kompakte Bauweise des Piezorahmens ist es möglich, die Probe in unmittelbarer Nähe der optischen Komponenten der Synchrotronmessplätze zu platzieren. Da sich der Probeort auf der Aussenseite der Apparatur befindet, ist eine abschattungsfreie Aufnahme des Röntgendiffraktogramms möglich.

### 4.1.2 Große Streckapparatur

Für die Messungen von größeren Proben wie Faserbündeln oder Holzproben wurde eine zweite Apparatur entworfen und gebaut. Sie ist sowohl für Messungen im Kieler Labor der Arbeitsgruppe als auch an den unterschiedlichen Großgeräten konzipiert. Mit Hinblick auf mögliche Streckexperimente an Neutronenspektrometern mussten bei der Konstruktion zusätzliche Anforderungen bezüglich Probengröße und geometrischen Beschränkungen am Instrument erfüllt werden.

#### Anforderungen

Größere Proben, die im Rahmen dieser Arbeit und anderer Arbeiten der Arbeitsgruppe untersucht werden, erzeugen typische Belastungen von einigen wenigen Newton bis zu über 100 N. Bei möglichen Messungen an Neutronenspektrometern sind allerdings deutlich höhere Kräfte zu erwarten, da bedingt durch den im Vergleich zu Synchrotronmessplätzen sehr geringen Fluss an diesen Instrumenten die zu streckende Probe erheblich größer dimensioniert werden muss. Zum Erlangen eines ausreichenden Signal-zu-Rauschverhältnisses sind für Messungen an Polymerfasern Proben bestehend aus mehre-

Gerät	Lineartisch	Motor	Kraftsensor
Hersteller	SKF	Hauser EMD	Entran
Modellbezeichnung	LTB110	Motor SMH82 Steuereinheit COMPAX 1000SL/S2	Sensor ELPM-T3M-2.5kN Ausleseeinheit MM40

Tabelle 4.2: Komponenten der großen Streckapparatur

ren tausend einzelnen Fasern nötig. Aus einer Abschätzung der benötigten Probenmenge unter Berücksichtigung der Streustärke und des gegebenen Primärflusses ergibt sich eine maximal zu erwartende Zugbelast von etwa 2000 N. Um parasitäre Luftstreuung zu verhindern, muss der Flugweg der Neutronen evakuiert werden. Zur Vermeidung störender Fenstermaterialien und einer einfacheren Konstruktion halber wurde eine Bauweise gewählt, bei der sich die Probe ebenfalls unter Vakuumbedingungen befindet. Für die Messung an wasserhaltigen Materialien wie Zellulose bewirkt die Evakuierung des Probenraumes zugleich die Entfernung der vorhandenen Restfeuchte aus der Probe, die zu einem erheblichen Signaluntergrund führen würde. Eine Trocknung der Probe wäre daher für eine neutronenspektroskopische Untersuchung auf jeden Fall notwendig. Da der Probenort des verwendeten Neutronenspektrometers nur von der Instrumentenoberseite über einen etwa 35 cm breiten Schacht zugänglich ist, musste eine „hängende“ Konstruktionsweise gewählt werden.

### Komponenten

Die große Streckapparatur ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Verstreckapparatur selbst besteht aus einem Schubgestänge, das mittels eines Lineartisches mit einem Servomotor der Firma Hauser EMD verbunden ist. Der Servomotor wird über eine passende Steuereinheit derselben Firma angetrieben. Ferner befindet sich unmittelbar an der Probenbefestigung ein Kraftsensor der Firma Entran, der zu der Ausleseeinheit des für die kleine Streckapparatur verwendeten Kraftsensors passt (Tab. 4.2). Der zylinderförmige Stahlmantel dient zum Einsetzen der Apparatur in den Probenschacht eines Neutronenspektrometers und stellt dann gleichzeitig die Vakuumgrenze dar. Die Vakuumdichtigkeit am Schubgestänge wird durch einen Faltenbalg erreicht. Für die Verwendung als Tischgerät im Labor und zur Montage an einem Synchrotronmessplatz steht ein passender Untertisch zur Verfügung.

Der Servomotor der Firma Hauser besitzt ein nominelles Drehmoment von 2,3 Nm und verfügt über einen hochauflösenden SinCos<sup>®</sup> Geber. Die Regelung des Motors erfolgt über eine passende Servosteuerung, die mit einer RS232 Schnittstelle zum Datenaustausch mit einem PC ausgestattet ist. Weitere Steuerelektronik zur Absicherung des Sensors gegen Überlastung, zum Abfragen der Endschalter des Lineartisches und ein Handterminal zur manuellen Bedienung des Motors wurden in der Arbeitsgruppe ge-

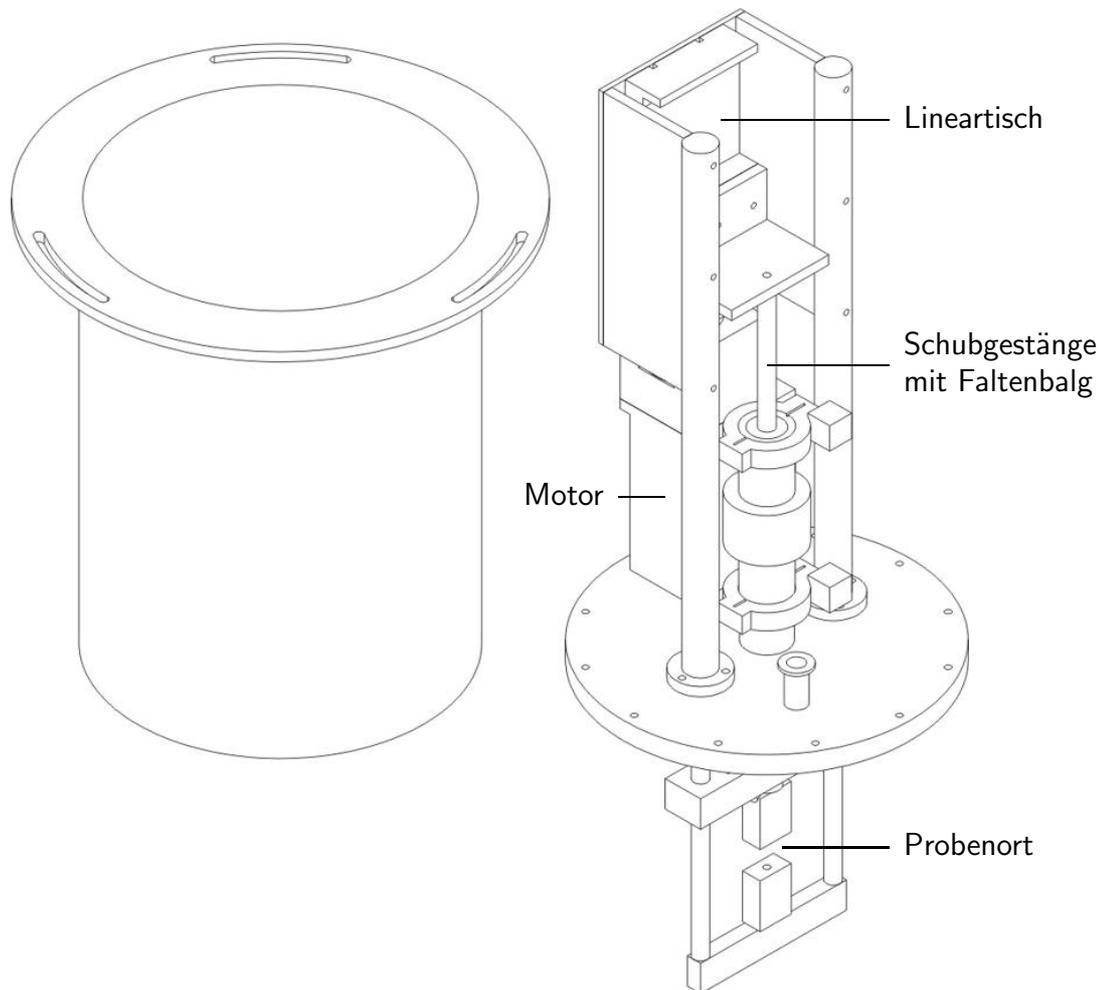


Abbildung 4.2: Die große Streckapparatur. Die Probe wird im unteren Teil eingesetzt. Der Kraftsensor befindet sich unmittelbar oberhalb der oberen Befestigungsbacke. Links ist der Stahlmantel zum Einsatz an einem Neutronenspektrometer abgebildet. Er wird im Messbetrieb von oben über die Antriebseinheit gesetzt und mit der Bodenplatte verschraubt.

baut. Der Schienenführungsschlitten der Firma SKF Linearsysteme besitzt einen Hub von 110 mm mit einer Spindelsteigung von 5 mm und ist mittels einer passenden Kuppelung direkt mit dem Motor verbunden. Auf Grund der geometrischen Beschränkungen für eine Verwendung an Neutronenspektrometern steht derzeit nur ein maximaler Verfahrweg von 45 mm zur Verfügung. Der Schlitten ist für ein maximales Drehmoment von 2,6 Nm ausgelegt. Bei einer maximal zu erwartenden Kraft auf die Probe von 2,5 kN ergibt sich ein maximale auf die Spindel des Lineartisches einwirkendes Drehmoment von 2,0 Nm.

Zur Kraftmessung stehen zwei Sensoren der Firma Entran mit einem Bereich von 125 N bzw. 2500 N zur Verfügung. Die Sensoren sind in einem Bereich von 0 °C bis 60 °C temperaturkompensiert. Die maximale Durchbiegung liegt laut Herstellerangaben bei 75 µm. Die Sensoren können über dieselbe Ausleseinheit wie der Kraftsensor der

kleinen Streckapparatur ausgelesen werden. Die Ansteuerung der Apparatur und die Kontrolle des Experimentes erfolgen über die serielle Schnittstelle mit einer angepassten Version des für die kleinen Streckapparatur entwickelten Kontrollprogrammes.

Die maximal erreichbare Auflösung des Hubs beträgt unter Berücksichtigung der Reglerdynamik  $0,2 \mu\text{m}$ . Die Durchbiegung der Apparatur unter maximaler Belastung wurde mit Hilfe eines Messtasters an der Schubstange unmittelbar oberhalb des Kraftsensors zu kleiner  $10 \mu\text{m}$  bestimmt.

## 4.2 Synchrotronmessplätze

Röntgendiffraktion ist eine Methode zur zerstörungsfreien Messung von Veränderungen in der kristallinen Struktur einer Probe. Zur Durchführung von Röntgendiffraktionsmessungen an schwach streuenden Proben wie z. B. Polymerfasern in Verbindung mit dynamischen Zugexperimenten ist eine sehr hohe Intensität sowie eine gute Strahlqualität des verwendeten Röntgenstrahls notwendig, was mit konventionellen Laborquellen nicht mehr erreichbar ist. An ihrer Stelle bieten Synchrotronstrahlungsquellen geeignete Voraussetzungen. An Strahlungsquellen der dritten Generation ermöglicht die hohe Brillianz der Strahlung darüber hinaus die Möglichkeit einer hohen Fokussierung des Strahls auf Größen im Bereich weniger Mikrometer.

Die Erzeugung von Röntgenstrahlung an Synchrotrons nutzt die Tatsache aus, dass geladene Teilchen Photonen emittieren, wenn sie beschleunigt werden. An einem Synchrotron werden Elektronen oder Positronen auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und dann durch geeignete Anordnungen von Magneten auf eine evakuierte ringförmige Bahn gelenkt. Bewegt sich ein geladenes Teil auf einer Kreisbahn, so wird die von ihm emittierte Strahlung bei Teilchengeschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit tangential zur Kreisbahn abgestrahlt. Zur Ablenkung der Teilchen werden an einem Speicherring sowohl einfache Ablenkmagneten als auch magnetische Strukturen mit einer engen Abfolge von Polen benutzt, die eine höhere Ausbeute an Photonen ermöglichen, sogenannte Wiggler und Undulatoren. (Thompson u. a. 2001; Walker 1994)

### 4.2.1 Der Messplatz A2 am HASYLAB

Der für Klein- und Weitwinkelröntgenstreuung ausgelegte Messplatz A2 des HASYLAB, einem Synchrotron der zweiten Generation, liegt an einem Ablenkmagnet des Positronenspeicherrings DORIS III (Abb. 4.3). Der vom Ablenkmagneten erzeugte Synchrotronstrahl wird durch einen Nickelspiegel vertikal fokussiert und auf einen Germanium-111 Monochromator gelenkt, der eine Wellenlänge von  $1,5 \text{ nm}$ , entsprechend einer Energie von  $8,3 \text{ keV}$ , selektiert sowie der horizontalen Fokussierung dient. Die Strahlgeometrie kann durch vertikale und horizontale Blenden weiter beeinflusst werden. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde der Strahl auf  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$  eingeschränkt. Es schließt sich eine  $3 \text{ m}$  lange optische Bank an, auf der die Probenumgebung sowie der Detektor montiert werden. Es stehen gasgefüllte 1D- und 2D-Detektoren sowie ein *image plate* System und ein CCD-Detektor der Firma marresearch GmbH, Norderstedt,

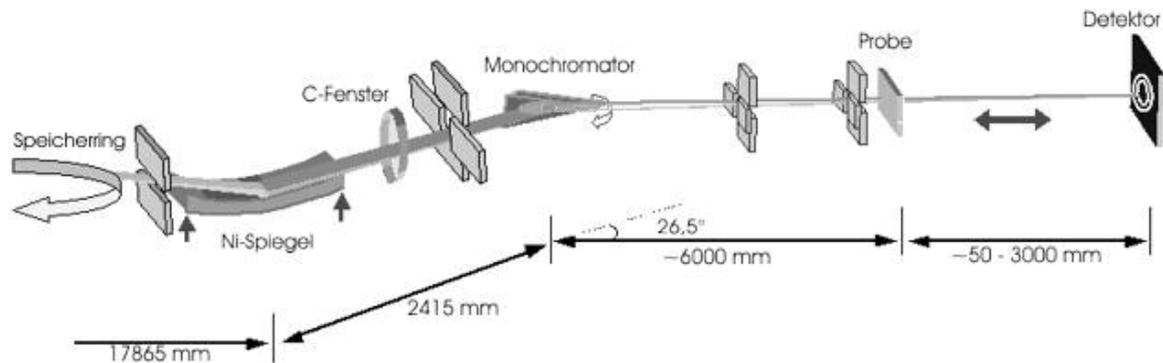


Abbildung 4.3: Schematische Ansicht des Synchrotronmessplatzes A2 am HASYLAB.

zur Verfügung. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde der CCD-Detektor verwendet, um die Vorteile einer gegenüber gasgefüllten Detektoren hohen Auflösung und einer im Vergleich zu *image plate* Systemen schnelleren und unkomplizierteren Bildaufnahme nutzen zu können.

Da auf Grund der verhältnismäßig langen Wellenlänge die typischen Streuwinkel einer kristallinen Probe groß sind, muss zur Messung von Weitwinkelstreubildern der Abstand zwischen Probe und Detektor klein ausfallen, typischerweise etwa 10 cm. Um eine möglichst geringe Abschattung des Streubildes zu erreichen, wurde ein zylinderförmiger Primärstrahlfänger mit den Maßen  $\varnothing = 1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  aus Blei gefertigt und mittels einer Glaskapillare in den Strahl gebracht. Um eine leichtere Positionierung des Strahlfängers zu ermöglichen, wurde dieser an einem in x- und y-Richtung motorisierten Halter montiert. Das aus diesen Maßnahmen resultierende Streubild zeichnet sich durch einen niedrigen Untergrund und einen geringen Abschattungsbereich aus.

Die Verwendung eines computergesteuerten CCD-Detektors ermöglicht die Reduzierung der für eine Aufnahme notwendigen Belichtungszeit für schwach streuende Proben auf wenige Sekunden gegenüber einigen Minuten für das *image plate* System. Damit ist es auch am Messplatz A2 möglich, zeitaufgelöste Röntgendiffraktionsmessungen in Kombination mit Zugversuchen vorzunehmen. Um eine genaue zeitliche Zuordnung der einzelnen Streubilder zu der Kraft-Weg-Kurve der untersuchten Probe zu ermöglichen, wurde die große Streckapparatur mit einem Triggerausgang versehen, der den Beginn des Verstreckexperimentes angibt und von dem Kontrollrechner des CCD-Detektors ausgelesen wird.

Für die Messungen am A2 wurde bei zwei aufeinanderfolgenden Messzeiten sowohl die kleine als auch die große Verstreckapparatur verwendet. Die Apparaturen wurden auf der optischen Bank so positioniert, dass sich die Probe nahe am Austrittsfenster der Synchrotronstrahlung aus Richtung des Beschleunigerringes befand (Abb. 4.4). So konnte der durch die Streuung des Primärstrahls an der Raumluft verursachte Untergrund minimiert werden.

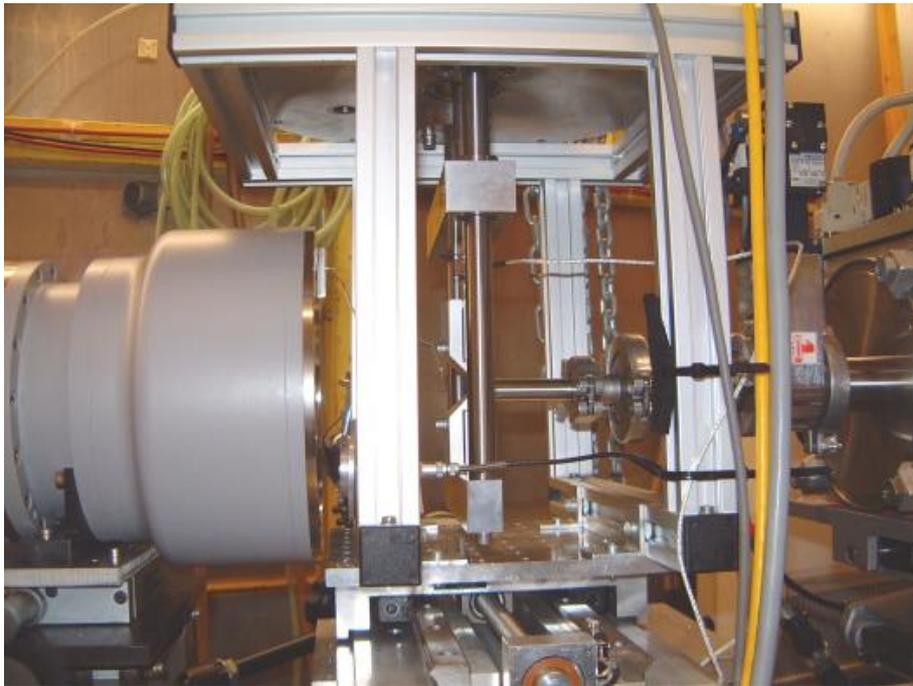


Abbildung 4.4: Experimenteller Aufbau am A2. Die Synchrotronstrahlung tritt von rechts in die Messhütte ein und verläuft bis unmittelbar vor den Probenort in einer evakuierten Röhre. Die Probe befindet sich in der Bildmitte zwischen den beiden Befestigungsbacken der großen Streckzelle. Auf der linken Seite ist der CCD-Dektor zu sehen.

#### 4.2.2 Der Messplatz ID13 an der ESRF

Der Messplatz ID13 der ESRF ist ein speziell auf die Röntgenmikrodiffraction ausgelegtes Instrument. Neben dem für alle Synchrotrons der dritten Generation typischen hohen Fluss zeichnet sich dieses Instrument durch die Möglichkeit der Erzielung eines sehr kleinen Strahlfokus aus. Als Quelle dient ein *in vacuo* Undulator mit einer Periode von 18 mm, der für eine Energie von 13 keV optimiert ist, sowie ein *ex vacuo* Undulator mit einer Periode von 46 mm. Die erzielbaren Energien liegen zwischen 5 keV und 17 keV, dies entspricht Wellenlängen von 2,5 Å bis 0,73 Å. Die Selektion der zur Messung verwendeten Wellenlänge erfolgt über einen Silizium-111 Doppelmonochromator. Der von der Synchrotronstrahlungsquelle aus gesehene erste Monochromatorkristall wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Zur weiteren Fokussierung der Synchrotronstrahlung dienen ein ellipsoidaler Spiegel und ein Schlitzsystem sowie Kollimatoren bzw. Glaskapillaren, die gestaffelte Strahlgrößen von 20 µm bis hinunter zu 2 µm ermöglichen. Routinemäßig wird am Probenort eine Strahlgröße von 5 µm mit Kollimatoren und 2 µm durch die Verwendung von Glaskapillaren als fokussierendes Element erreicht. Nach einem Umbau des Messplatzes stand während der letzten Messzeit auch ein Kirkpatrick-Baez Spiegelsystem zur Verfügung, das prinzipiell Strahldurchmesser von unter einem Mikrometer ermöglicht. Experimentell sind z. Zt. Strahlgrößen von 100 nm × 3 µm durch die Verwendung eines Wellenleiters möglich (Di Fonzo u. a. 2000). Die Intensität am Probenort

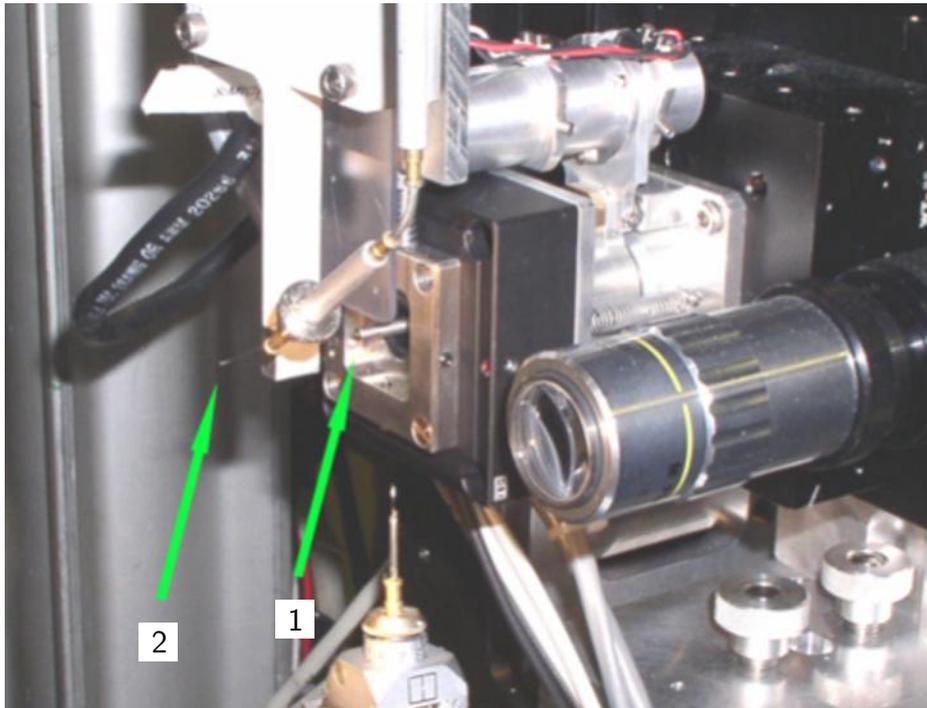


Abbildung 4.5: Der Probenort am ID13 während der zweiten Messzeit. Der Primärstrahl tritt von rechts kommend aus der fokussierenden Optik aus („1“), durchläuft ein Apertursystem und fällt dann auf den Strahlfänger („2“). Die Probe befindet sich während der Messung direkt vor dem Strahlfänger. Im Vordergrund sind das Zoommikroskop und davor eine Kalibrierprobe zu erkennen. An ihrer Stelle befindet sich während der Messung auf einem x-y-Translationstisch die Verstreckapparatur.

beträgt bei einer Strahlgröße von  $2 \mu\text{m}$  etwa  $5 \times 10^{12}$  Photonen/s bei einer Divergenz von  $2,3 \text{ mrad}$ .

Die Qualität des Synchrotronstrahls wird nicht allein durch seine Intensität und geometrische Abmessung bestimmt, sondern auch durch seine Divergenz. Der kennzeichnende Parameter für den Primärstrahl in einem Streuexperiment ist die Brillianz  $B_n$ , die gegeben ist durch den Photonenfluss pro Phasenraumeinheit und Bandbreite. Die Brillianz wird in der Einheit  $\text{s}^{-1} \cdot \text{mrad}^{-2} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot (0,1\% \text{ Bandbreite})^{-1}$  angegeben und kann für einen Undulator (s. Kap. 4.2) durch

$$B_n = \frac{F_n}{4\pi^2 \sigma_x \sigma'_x \sigma_y \sigma'_y} \quad (4.1)$$

dargestellt werden (Thompson u. a. 2001).  $F_n$  ist der Photonenfluss in Photonen  $\cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,1\% \text{ Bandbreite})^{-1}$ ,  $\sigma_x, \sigma_y$  ist die Größe und  $\sigma'_x, \sigma'_y$  die Divergenz des Strahls in transversaler Richtung. Da der Phasenraum, den der Strahl durchläuft, erhalten bleibt, verursacht eine Verringerung des Strahldurchmessers eine Erhöhung der Divergenz des Strahls.

Als Detektor stehen CCD-Detektoren der Firmen marresearch GmbH und Photonic Science Limited zur Verfügung. Während der marCCD über ein großes Eintrittsfenster und einen sehr niedrigen Bilduntergrund verfügt, kann mit dem System der Firma Pho-

tonic Science eine sehr hohe Bildrate bei kurzen Ausleszeiten erzielt werden. Das am ID13 vorhandene Photonic Science Modell weist produktionsbedingt eine starke Verzerrung der Bildebene auf, die bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden muss (Kap. 6.2.2).

Um eine präzise Ausrichtung der Probe im Strahl des Instrumentes zu ermöglichen, verfügt das ID13 über ein Zoommikroskop, das parallel zum Primärstrahl angebracht ist. Nach erfolgter Kalibrierung des Abstandes der Probenposition vor dem Mikroskop und im Strahl erfolgt die Positionierung der Probe softwareunterstützt mit Hilfe einer einmalig mit dem Mikroskop angefertigten Aufnahme der Probe. Als Strahlfänger dient ein aus Blei gefertigter Zylinder, der durch seine geringen, auf die Strahlgröße angepassten Abmessungen die Abschattung des Streubildes minimiert und an einer Glaskapillare angebracht ist (Abb. 4.5).

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden Strahlgrößen von 2  $\mu\text{m}$  sowie 5  $\mu\text{m}$  bei einer Wellenlänge von 0,96  $\text{\AA}$ , entsprechend einer Energie von 12,9 keV, verwendet. Für die Zugversuche wurde eine an der ESRF vorhandene Streckapparatur verwendet, die ebenso wie die kleine Kieler Apparatur (Kapitel 4.1.1) mit einem Piezoantrieb der Firma piezोजना ausgestattet ist, aber einen sehr viel größeren Verfahrweg zur Verfügung stellt (Abb. 4.6). Die Apparatur wurde während der Messzeiten mit einem 0,5 N Kraftsensor der Firma Entran betrieben. Die auf Grund der mechanischen Belastung zu korrigierende Verformung der Zelle wird durch die Gleichung  $\Delta l = 0,503 \mu\text{m} + 42,182 \mu\text{m}/\text{N} \cdot F$  beschrieben (Roth 2004). Sie beträgt bei einer Belastung von  $F = 0,5 \text{ N}$  also  $\Delta l = 21,6 \mu\text{m}$ . Als Detektor kamen während der beiden Messzeiten sowohl der marCCD als auch der Photonic Science CCD-Detektor zum Einsatz.

### 4.3 Neutronenflugzeitspektrometer

Die Erzeugung von hohen Neutronenflüssen, die eine Nutzung für Diffraktions- oder Spektroskopiemessungen ermöglichen, stellt eine nicht unerhebliche technische Herausforderung dar. Die derzeit flussstärkste Neutronenquelle ist der Forschungsreaktor des ILL in Grenoble, an dem ein Teil der Messungen durchgeführt wurden.

Zur Messung inelastischer Neutronenstreuung muss die Energieauflösung und der erreichbare Energiebereich des Instrumentes auf die Dynamik der zu untersuchenden Probe abgestimmt sein. Mittels des Einsatzes von Flugzeitspektrometern<sup>1</sup> kann bei einer Energieauflösung bis hinunter zu 0,1 meV ein Energieübertrag von 0 meV bis etwa 200 meV abgedeckt werden. Flugzeitspektrometer erzeugen zunächst vor der Probe einen monochromatischen Neutronenstrahl (primäres Spektrometer) und bestimmen dann nach dem Durchgang durch die Probe die Energie der gestreuten Neutronen durch eine Messung ihrer Flugzeit von der Probe zum Detektor (sekundäres Spektrometer). Ihre hohe Auflösung erreichen „kalte“ Flugzeitspektrometer durch die Verwendung von niederenergetischen Neutronen, d. h. von Neutronen großer Wellenlänge, die in sogenannten kalten Quellen erzeugt werden.

---

<sup>1</sup>Häufig wird auch die Abkürzung „TOF-Spektrometer“ (vom englischen *time of flight*) verwendet.

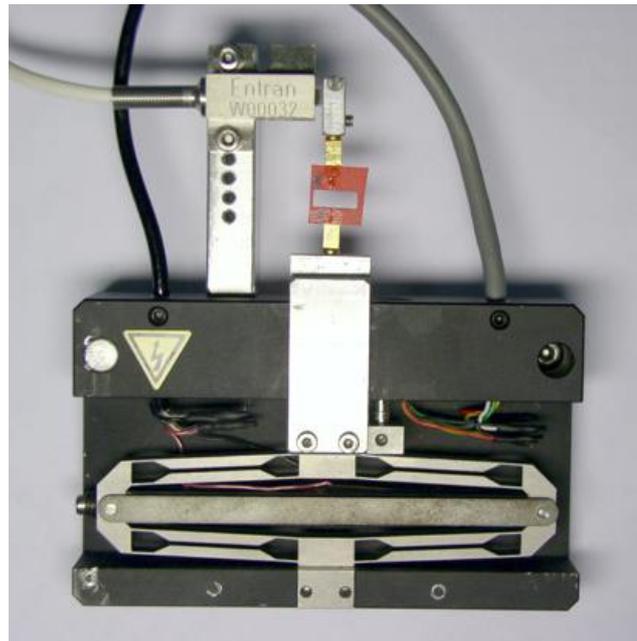


Abbildung 4.6: Die während der Messzeiten am ID13 verwendete Streckapparatur mit eingeklebten Montagerahmen für eine einzelne Faser. Im oberen Bereich ist der Kraftsensor der Firma Entran zu erkennen, im unteren der Piezomechanismus der Firma piezo jena.

### 4.3.1 Das zeitfokussierende Flugzeitspektrometer IN6 am ILL

Das Flugzeitspektrometer IN6 des ILL liegt am Neutronenleiter H15, der von der kalten Quelle des Reaktors ausgeht. Die kalte Quelle besteht aus einem Tank mit flüssigem Deuterium mit einer Temperatur von 25 K. Durch Moderation wird das Maximum der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen aus dem Reaktorkern zu niedrigeren Energien verschoben. Während die vom Reaktor erzeugten Neutronen eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung besitzen, deren Maximum bei einer Energie entsprechend  $\lambda = 1,2 \text{ \AA}$  liegt, liegt das Maximum der Verteilung der kalten Quelle bei über  $\lambda = 3 \text{ \AA}$ .

Abbildung 4.7 zeigt den Aufbau des IN6. Durch einen dreifachen Monochromator aus pyrolitischen Graphitkristallen wird ein Neutronenstahl aus dem Neutronenleiter extrahiert und auf den Probenort fokussiert. Der Monochromator lässt sich auf vier

einfallende Wellenlänge	$\lambda_0$	( $\text{\AA}$ )	5,1
Einfallsenergie	$E_0$	(meV)	3,15
Energieauflösung für $\Delta E = 0$ (FWHM)	$\delta E$	$\mu\text{eV}$	70,0
maximaler Energieübertrag	$\Delta E_{max}$	meV	3,0
minimaler Energieübertrag	$\Delta E_{min}$	meV	-200,0
maximaler elastischer Wellenvektorübertrag	$Q_{el,max}$	$\text{\AA}^{-1}$	2,6

Tabelle 4.3: Instrumentparameter der Messungen am IN6.

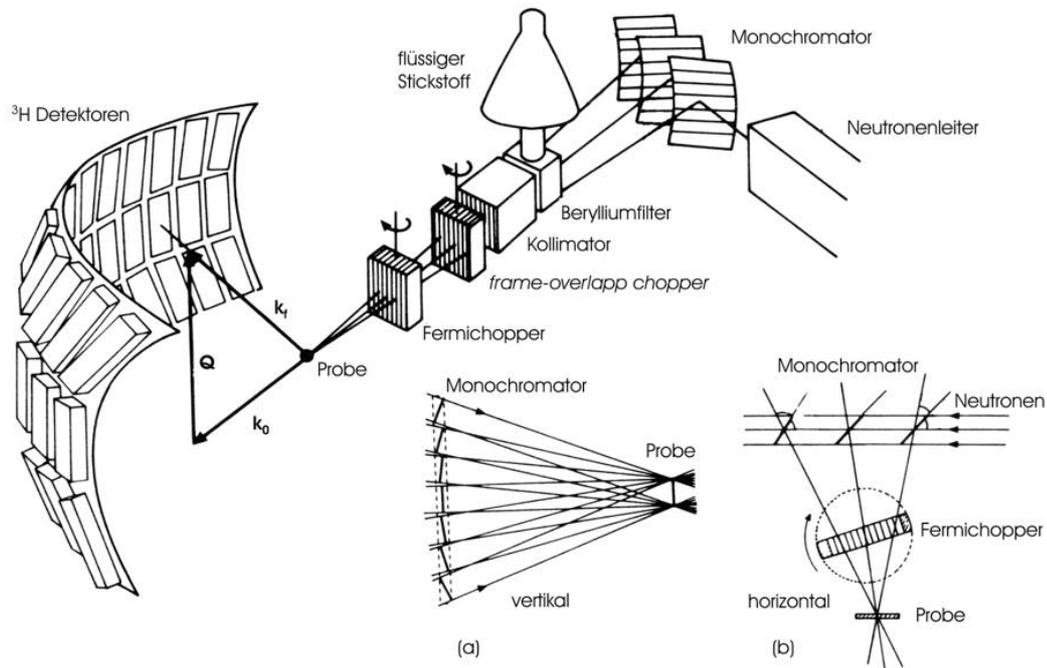


Abbildung 4.7: Schematische Ansicht des Flugzeitspektrometers IN6 am ILL. Der Dreifachmonochromator fokussiert die Neutronen in vertikaler (a) und horizontaler (b) Richtung auf den Probenort. Aus (Bée 1988).

Wellenlängen einstellen ( $4,1 \text{ \AA}$ ,  $4,6 \text{ \AA}$ ,  $5,1 \text{ \AA}$  und  $5,9 \text{ \AA}$ ). Ein nachfolgender mit flüssigem Stickstoff gekühlter Berylliumfilter unterdrückt unerwünschte höhere Reflexe. Der Fermi-Chopper dient zum einen der Unterteilung des Neutronenpulses in kurze, diskrete Pulse, die von der Probe gestreut werden und deren Flugzeit dann auf der Sekundärseite des Instrumentes bestimmt wird. Um ein Überlappen von zwei aufeinander folgenden Pulsen zu vermeiden, ist noch ein in Phase mitlaufender *frame-overlap chopper* vorgeschaltet. Er rotiert mit einer geringeren Umdrehungszahl und verhindert, dass im Flugweg des sekundären Spektrometers langsame Neutronen von schnellen Neutronen des darauffolgenden Pulses überholt werden und dadurch die Zählrate der Detektoren verfälscht wird. Zum anderen wird durch den Fermi-Chopper eine Zeitfokussierung der drei vom Monochromator reflektierten Neutronenstrahlen erreicht, d.h. die unterschiedlichen Laufzeiten der Neutronen von jedem der drei Monochromatorkristalle werden kompensiert. Wie in Abbildung 4.7 (b) gezeigt, besitzt jeder der drei Neutronenstrahlen auf Grund der unterschiedlichen Braggwinkel eine etwas andere Wellenlänge und damit eine unterschiedliche Geschwindigkeit. Der Fermi-Chopper lässt zuerst die langsamen und dann die schnellen Neutronen passieren. Durch geeignete Wahl der Drehgeschwindigkeit des Fermi-Choppers kann der Fokussierungspunkt entweder auf die elastische Linie gelegt werden oder in einen anderen Bereich des Spektrums verschoben werden. Prinzipbedingt weisen Flugzeitspektrometer durch die Aufteilung des einfallenden Neutronenstrahls in diskrete Pulse einen im Vergleich zu anderen Instrumenten sehr niedrigen Neutronenfluss

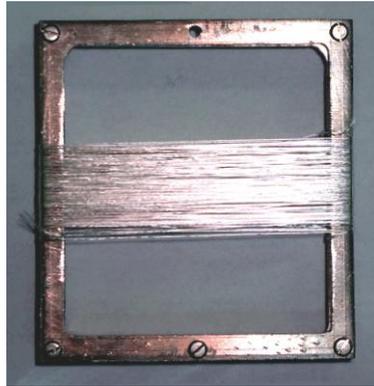


Abbildung 4.8: Die Probe für die Messungen am IN6. Die Zellulosefaser wurde auf einen Aluminiumrahmen gewickelt und in zwei Orientierungen gemessen.

am Probenort auf. Am IN6 liegt der maximal erreichbare Fluss in der Größenordnung von  $10^5$  Neutronen  $\cdot$  cm $^{-1}$   $\cdot$  s $^{-1}$ .

Die Neutronen durchlaufen, nachdem sie an der Probe gestreut wurden, einen mit Helium gefüllten Flugweg von 248 cm und werden dann von  $^3\text{He}$ -Detektoren zeitdiskriminiert gezählt. Die Detektoren sind in einem horizontalen Kreisbogen von einem Streuwinkel  $2\Theta$  von  $10^\circ$  bis  $115^\circ$  in 3 übereinanderliegenden Bänken angeordnet und überdecken einen vertikalen Streuwinkel von  $\pm 10^\circ$ . Die Energie der einfallenden Neutronen wird aus ihrer Flugzeit von Fermi-Chopper zum Detektor berechnet. Der Wellenvektorübertrag  $\mathbf{Q}$  wird durch die Anfangs- und Endenergie sowie den Streuwinkel  $2\Theta$  bestimmt (Abb. 4.7).

Eine ausführliche Beschreibung des Instrumentes findet sich im „*Yellow Book*“ des ILL (Scientific Coordination Office 2001) sowie in (Bée 1988, S. 87). Dort wird auch das Prinzip der Zeitfokussierung detailliert beschrieben. Die für die Messungen dieser Arbeit verwendeten Instrumentparameter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Am IN6 wurden künstliche Zellulosefasern unter Zugbelastung gemessen. Der fortlaufende Faden wurde mit einer Vorpannung versehen auf einen Aluminiumrahmen von 6,5 cm Kantenlänge gewickelt und dann im Probenraum des IN6 montiert (Abb. 4.8). Die plattenförmige Probe wurde in Transmissioneometrie gemessen. Der Aluminiumrahmen wurde zur Vermeidung parasitärer Streuung mit einer Cadmiummaske abgedeckt und die Probenkammer des Instrumentes der Messung evakuiert.

### 4.3.2 Das zeit- und ortsfokussierende Flugzeitspektrometer FOCUS am PSI

Das Flugzeitspektrometer FOCUS des PSI befindet sich am Ende des Neutronenleiters RNR 11 und schaut auf die kalte Quelle der Spaltionsquelle SINQ. Das Instrument gleicht dem IN6 weitestgehend in seiner Funktionsweise und seinen Parametern. Da das FOCUS im Gegensatz zum IN6 am Ende des Neutronenleiters steht, kann der Neutronenstrahl mit einem Scheibenchopper, der gleichzeitig als *frame-overlap-chopper* dient, in Pulse zerlegt werden. Es stehen je ein Monochromator aus pyrolytischem Graphit sowie Mica zur Verfügung. Der Monochromatorwinkel kann stufenlos zwischen  $17,5^\circ$  und  $70^\circ$  verstellt

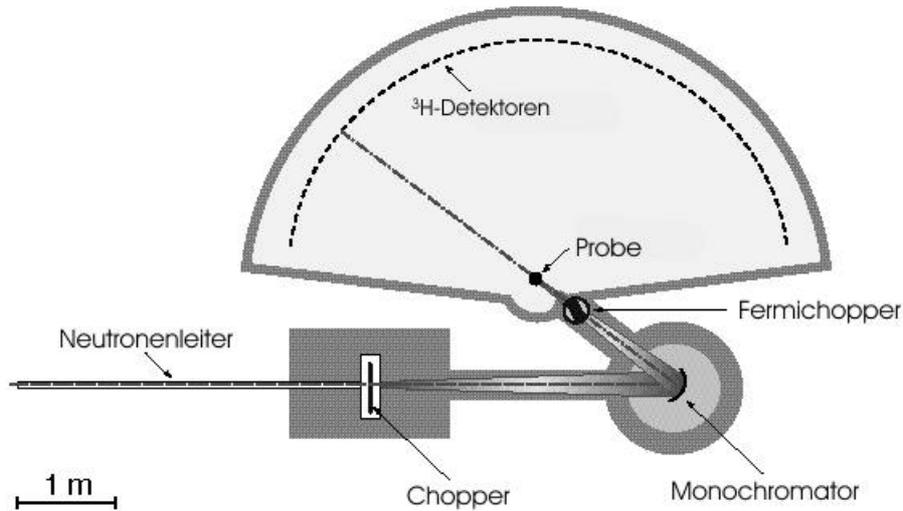


Abbildung 4.9: Schematische Ansicht des Flugzeitspektrometers FOCUS am PSI. Im Unterschied zum IN6 des ILL befindet sich das Instrument am Ende eines Neutronenleiters.

werden. Die damit einstellbaren Wellenlängen liegen zwischen  $2,0 \text{ \AA}$  und  $6,3 \text{ \AA}$  sowie  $16,5 \text{ \AA}$  für den Mica Monochromator. Es folgen wie am IN6 ein Berylliumfilter sowie der Fermichopper.

Nach der Interaktion mit der Probe durchqueren die Neutronen einen  $2,5 \text{ m}$  langen mit Argon gefüllten Flugweg und werden dann von  $400 \text{ }^3\text{H}$ -Detektoren gezählt. Die Detektoren sind in drei Bänken angeordnet und überdecken einen Streuwinkelbereich von  $10^\circ$  bis  $130^\circ$ . Das FOCUS lässt sich sowohl in einem zeitfokussierenden als auch in einem ortsfokussierenden Modus betreiben.

Trotz des im Vergleich zum vom Reaktor des ILL produzierten vergleichsweise niedrigeren Neutronenflusses der Spallationsquelle SINQ steht am FOCUS durch eine Optimierung des Instrumentenaufbaus ein nur etwa um den Faktor drei geringerer Neutronenfluss am Probenort zur Verfügung. Eine ausführliche Beschreibung des Instrumentes findet sich in (Janssen u. a. 1997). Die für die Messungen dieser Arbeit verwendeten Instrumentparameter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Am FOCUS wurden als Pulver vorliegende Zelluloseproben in deuteriertem und protoniertem Zustand gemessen. Die Probenzelle (Abb. 4.10) bestand aus einem gelochten

einfallende Wellenlänge	$\lambda_0$	$\text{\AA}$	5,0
Einfallsenergie	$E_0$	meV	3,27
Energieauflösung für $\Delta E = 0$ (FWHM)	$\delta E$	$\mu\text{eV}$	85,0
maximaler Energieübertrag	$\Delta E_{max}$	meV	0,3
minimaler Energieübertrag	$\Delta E_{min}$	meV	270,0
maximaler elastischer Wellenvektorübertrag	$Q_{el,max}$	$\text{\AA}^{-1}$	2,2

Tabelle 4.4: Instrumentparameter der Messungen am FOCUS.



Abbildung 4.10: Die Probe für die Messungen am Flugzeitspektrometer FOCUS. Das Probenmaterial wird mit einer Lage Aluminiumfolie (hier nicht gezeigt) auf dem Hohlzylinder fixiert. Deutlich zu erkennen sind die Löcher, die eine Deuterierung der Probe ohne einen Ausbau aus dem Probenbehälter ermöglichen.

Hohlzylinder aus Aluminium der Maße  $\varnothing 12 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$  mit einer Wandstärke von 0,5 mm. Die Probe nahm die unteren 40 mm des Zylinders ein und wurde mit Aluminiumfolie fixiert. Somit war eine Deuterierung der Probe direkt in der Probenkammer des Instruments möglich ohne die Probenmenge, -form oder -position zu verändern, was einen direkten Vergleich der aufgenommenen Spektren ermöglicht. Die Probenzelle war zur Temperaturstabilisierung an einen am Instrument vorhandenen *closed-cycle*-Kryostaten angeschlossen.

# Kapitel 5

## Neutronenmessungen

Es wurden zwei Messungen an zellulosehaltigen Proben mit inelastischer Neutronenstreuung durchgeführt. Zum einen wurden Fasern mit einer definierten Zuglast beladen und das inelastische Spektrum gemessen (Kap. 5.1). Über diese Messungen konnten Rückschlüsse auf das Verhalten einzelner Bindungen innerhalb des Zellulosemoleküls bei Auftreten einer mechanischen Belastung gezogen werden. Zum anderen wurden Messungen an nativen und hydrolysierten Proben durchgeführt (Kap. 5.2), aus denen Aussagen über den morphologischen Aufbau von zellulosehaltigen Materialien, im Besonderen der nicht kristallinen Bereiche, gemacht werden konnten. Diese Messungen stützen sich auf eine Variation des Streukontrastes der Probe mittels Deuterierung einzelner Probenbereiche und knüpft an vorhergehende Untersuchungen zu diesem Thema an (Müller u. a. 2000b).

### 5.1 Messungen am IN6

Am Neutronenflugzeitspektrometer IN6 des ILL wurden Messungen an Fasern aus Regeneratzellulose (Zellulose II) mittels inelastischer Neutronenstreuung vorgenommen. Mit diesen Messungen können Aussagen über das Verhalten von inter- und intramolekularen Bindungen der Zellulose unter einer axialen Zugbelastung getroffen werden. Aus technischen Gründen musste auf ein künstlich hergestelltes Fasermaterial zurückgegriffen werden (s. u.). Die Probe wurde in belastetem und unbelastetem Zustand jeweils zweimal gemessen. Der Wellenvektorübertrag war dabei einmal senkrecht zur Faserachse und einmal parallel dazu orientiert.

#### 5.1.1 Messprotokoll und Datenanalyse

Der im Vergleich zu anderen Methoden geringe Primärfluss eines Neutronenspektrometers macht lange Messzeiten von mehreren Stunden und große Proben bestehend aus mehreren tausend einzelnen Fäden notwendig. Um ein vorzeitiges Reißen der Probe und eine gleichmäßige Belastung der Fäden zu erreichen, wurde eine Probe aus regenerierter Zellulose (Zellulose II) verwendet. Aus natürlichen Fasern kann auf Grund der kurzen Faserlänge von wenigen Millimetern und der hohen Anzahl an benötigten Einzelfasern keine geeignete Probe hergestellt werden. Die so entstandene Probe hat eine Dicke von

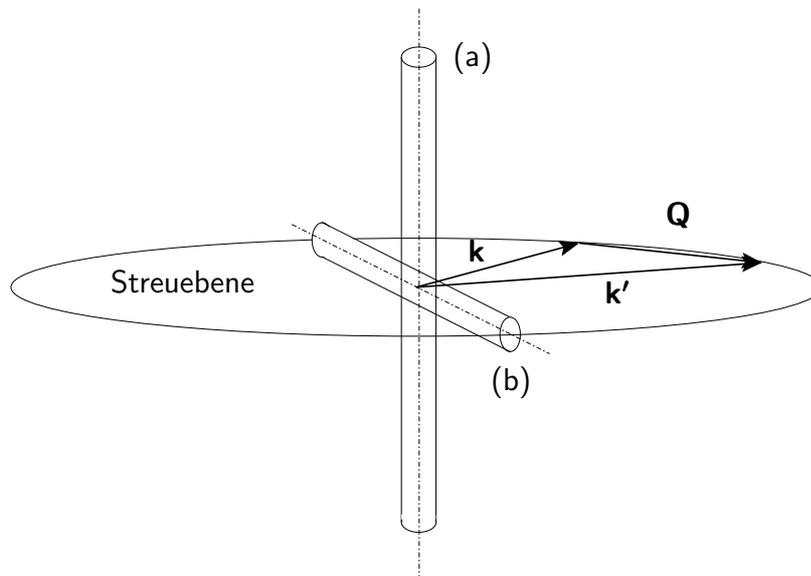


Abbildung 5.1: Streugeometrie am IN6. Die Fasern waren zur Messung einmal senkrecht (a) und einmal parallel (b) zur Streuebene ausgerichtet. Dargestellt ist der elastische Fall, für den  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$  gilt. Für Energieüberträge, die deutlich größer als die Einfallsenergie  $E$  des Neutrons sind, liegen  $\mathbf{Q}$  und  $\mathbf{k}'$  praktisch parallel zueinander. Für die horizontal liegende Probe bildet die Faserachse mit dem einfallenden Wellenvektor  $\mathbf{k}$  einen Winkel von  $130^\circ$ .

etwa 0,3 mm und eine Breite von 20 mm (Abb. 4.8). Die Probe besitzt eine Streustärke von 10%, wodurch eine Korrektur für Mehrfachstreuprozesse entfällt. Es wurden zwei Proben gemessen, von denen eine unter einer Zugspannung stand, die nahe an der für das Material zu erwartenden Bruchspannung lag, während die zweite Probe lastfrei präpariert wurde. Zur Erzeugung der unter Zuglast stehenden Probe hing während des Aufwickelns auf den Montagerahmen eine Rolle über dem Faden, die mit einem vorher bestimmten Gewicht beschwert war. Die Messungen wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt, der Winkel zwischen der Probennormalen und einfallendem Neutronenstrahl betrug  $40^\circ$ . Jede Probe wurde zweimal gemessen, die Faserachse war bei den Messungen jeweils einmal senkrecht zur Streuebene und einmal parallel dazu orientiert (Abb. 5.1). Der Probenraum wurde vor Beginn der Messung evakuiert. Dadurch wurde einerseits die Streuung der Neutronen an der Umgebungsluft vermieden, andererseits die Zelluloseprobe vakuumgetrocknet, wodurch der Untergrund der Spektren erheblich reduziert werden konnte. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt, eine gesonderte Temperaturstabilisierung erfolgte nicht.

Die Datenanalyse erfolgte mit dem Programm LAMP des ILL. Durch parasitäre Streuung kontaminierte und defekte Detektoren wurden aus den Spektren entfernt. Die Zählraten wurden auf den einfallenden Neutronenfluss korrigiert. Die Ansprechwahrscheinlichkeit der Detektoren wurde mit Hilfe einer Vanadiummessung bestimmt. Da Vanadium fast ausschließlich inkohärent und darüber hinaus auch räumlich isotrop streut, kann die gemessene Intensität zur Korrektur der unterschiedlichen Ansprechwahrschein-

lichkeiten der einzelnen Detektoren verwendet werden. Ferner erfolgte eine Korrektur für die Energieabhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit der Detektoren. Der instrumentelle Untergrund war so gering, dass ein Abzug einer Leermessung nicht erforderlich war. Zur Verbesserung der Zählstatistik wurden die Detektoren in drei Gruppen eingeteilt und aufsummiert. Die Daten wurden nicht von der Flugzeit- auf die Energieskala umgerechnet. Bei einer entsprechenden Umrechnung würden die Intensitäten mit einem Faktor  $t^4$  multipliziert werden, um die nicht lineare Beziehung zwischen den Intervallbreiten in der Flugzeit- und der Energieskala zu kompensieren (Müller 1996). Dies hat zur Folge, dass der inelastische Teil des Spektrums auf der Energieverlustseite stark unterdrückt würde; ein Vergleich der unterschiedlichen Spektren wäre dadurch erschwert.

### 5.1.2 Messungen

Die Streuebene, d. h. die den Wellenvektorübertrag  $\mathbf{Q}$  enthaltende Ebene liegt am IN6 waagrecht und wird durch den einfallenden Neutronenstrahl und die Detektorbank definiert. Die drei übereinander liegenden Detektorbänke werden bei dieser Messung aus Intensitätsgründen aufaddiert, der maximale Winkel des ausfallenden Neutronenstrahls zur Streuebene beträgt somit  $\pm 10^\circ$ . Die Proben in Form einer rechteckigen Platte (Abb. 4.8) wurden so in das Instrument eingesetzt, dass die Probennormale in der Streuebene zu liegen kam und die Probenhalterung keine Detektoren abschattete. Die Proben wurden so orientiert, dass die Faserachse einmal senkrecht zur Streuebene orientiert war und einmal parallel dazu (Abb. 5.1). Bedingt durch die niedrige Einfallenergie der Neutronen von  $E = 3,15$  meV liegen für Energieüberträge von  $\Delta E < -10$  meV der Wellenvektorübertrag  $\mathbf{Q}$  und der ausfallende Neutronenstrahl  $\mathbf{k}'$  praktisch parallel zueinander, der Winkel, unter dem die gestreuten Neutronen beobachtet werden, gibt daher auch die Richtung des gemessenen Wellenvektorübertrags vor.

Da ein inelastisches Neutronenstreuexperiment die Projektion der Phononenamplitude auf den Wellenvektorübertrag  $\mathbf{Q}$  misst, muss bei der Messung an einer Probe mit einer ausgeprägten strukturellen Anisotropie, wie dies bei Fasermaterialien der Fall ist, immer die Ausrichtung der Probe innerhalb der Streuebene berücksichtigt werden. Im Falle der senkrecht orientierten Probe besteht für die Fasern Rotationssymmetrie um die vertikale Achse. Es werden bei dieser Messung Phononen mit Eigenvektor quer zur Faserachse detektiert. Für die horizontal ausgerichtete Probe werden bedingt durch den geringen Winkel zwischen der Probennormalen und dem einfallenden Neutronenstrahl von den Detektoren in Vorwärtsstreurichtung ebenfalls Phononen mit Eigenvektor quer zur Faserachse gemessen. Bei höheren Streuwinkel sind die Detektoren im Gegensatz dazu auf Phononen in Richtung der Faserlängsachse sensitiv. Für beide Orientierungen wurde einmal eine Probe unter einer axialen Zuglast und einmal in unbelastetem Zustand gemessen.

In Abbildung 5.2 sind die gemessenen inelastischen Neutronenspektren von Zellulose II Fasern in waagerechter Orientierung für die unbelastete (schwarz) und die belastete (rot) Probe wiedergegeben. Die auf die Proben aufgebrauchten Zuglasten betrug  $\sigma = 0$  MPa sowie  $\sigma = 110$  MPa. Die jeweiligen Kurvenpaare geben die Summenspektren über drei Detektorgruppen wieder. Die Gruppierung erfolgte so, dass für den Fall der waagrecht orientierten Probe die Richtung des detektierten Wellenvektorübertrags in

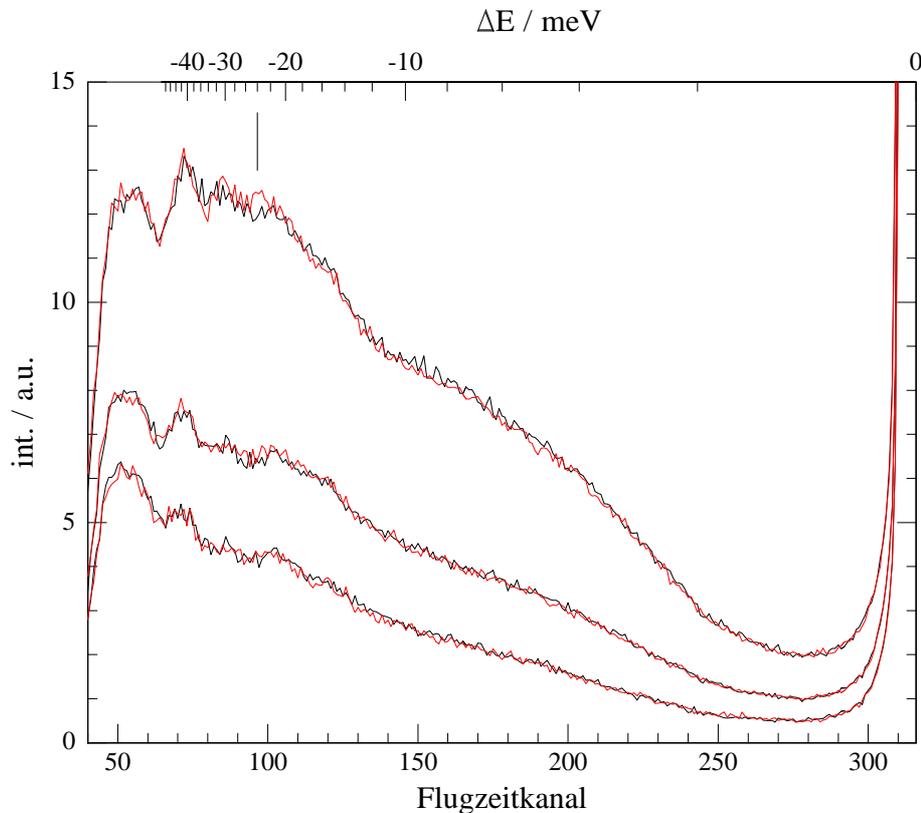


Abbildung 5.2: Inelastisches Neutronenspektrum von Zellulose II aufgenommen am IN6. Die Fasern liegen parallel zur Streuebene. Die schwarzen Kurven sind bei einer Belastung der Fasern von  $\sigma = 0$  MPa und die roten Kurven bei einer Belastung von  $\sigma = 110$  MPa aufgenommen worden. Zur Zuordnung der Kurvenpaare siehe Text. Die Abweichung der Spektren bei  $\Delta E = -24$  meV ist markiert.

einem mittleren Winkel von  $\delta = 95^\circ$  (unteres Kurvenpaar),  $\delta = 55^\circ$  (unteres Kurvenpaar) bzw.  $\delta = 20^\circ$  (unteres Kurvenpaar) zur Faserachse stand.

Die Spektren für die senkrecht ausgerichtete Probe zeigen keine Unterschiede zwischen belasteten und unbelasteten Fasern (nicht gezeigt). Die Spektren der horizontal ausgerichteten Probe zeigen für den Fall, dass der Wellenvektorübertrag in Richtung der Probenachse zeigt (oberes Kurvenpaar), eine deutliche Abweichung bei  $\Delta E = -24$  meV (Abb. 5.2). Die Abweichung ist deutlich größer als der Fehler, der sich aus der Zählrate ergibt (nicht gezeigt). Für Streuwinkel quer zur Faserachse zeigen sich in Übereinstimmung mit den Messungen bei vertikaler Probenorientierung keinerlei Differenzen.

### 5.1.3 Zusammenfassung

Die Messungen am IN6 geben bei einer axialen Zugbelastung der Fasern einen deutlichen Hinweis auf eine Verschiebung einer Anregung bei  $E = 22$  meV zu höheren Energien von etwa  $E = 24$  meV. Dies bedeutet, dass die zu der Anregung gehörende Bindung härter

Baumwolllinters	nativ, protoniert hydrolysiert, protoniert	nativ, deuteriert hydrolysiert, deuteriert
Holzzellstoff	nativ, protoniert hydrolysiert, protoniert	nativ, deuteriert hydrolysiert, deuteriert
amorphe Zellulose	protoniert	deuteriert

Tabelle 5.1: Übersicht über die am FOCUS vorgenommenen Messungen.

geworden ist. Dass dieser Effekt ausschließlich in der waagrecht orientierten Probe und dort nur für Wellenvektorüberträge, die parallel zur Faserachse liegen, auftritt, deutet darauf hin, dass die entsprechende Bindung ebenfalls parallel zur Faserachse orientiert ist und bei einer Zugbelastung der Probe einen Teil der Last aufnimmt. Eine Zuordnung der unterschiedlichen Bindungen von Zellulose II zu bestimmten Anregungen ist für den hier untersuchten Frequenzbereich bisher nicht erfolgt.

Für Zellulose I ist die Auswirkung einer auf eine Faser aufgebrachten Spannung auf die zu einer bestimmten Bindung gehörenden Anregung mit FTIR- (Hinterstoisser u. a. 2003) und Ramanspektroskopie (Eichhorn u. a. 2000) untersucht worden. Übereinstimmend wurden in beiden Untersuchungen eine Verformung der  $\beta$ -1,4-Bindung zwischen den Glucoseringen eines Moleküls sowie des Glucoseringes selbst gefunden. In den FTIR-Messungen konnte darüber hinaus eine Belastung der O3—H···O5 Wasserstoffbrückenbindung, die parallel zur Glykosidbindung verläuft, festgestellt werden, während die O2—HO···6 intramolekulare Bindung nicht von der Dehnung der Probe beeinflusst wird.

## 5.2 Messungen am FOCUS

Am Neutronenflugzeitspektrometer FOCUS des PSI wurden inelastische Neutronenmessungen an Zelluloseproben aus Baumwolllinters und Holzzellstoff vorgenommen. Ziel der Messungen war die Untersuchung der möglichen Auswirkungen der Hydrolyse von Zellulose auf den Kristallinitätsgrad der Probe sowie die Dynamik der ungeordneten Zellulosemoleküle innerhalb der Probe. Bei dieser Messung wird die Tatsache ausgenutzt, dass durch gezielte Deuterierung der Probe die Streustärke der für Wasser zugänglichen Bereiche erheblich herabgesetzt werden kann. Da die kristallinen Bereiche von Zellulose nicht für Wasser zugänglich sind, können durch Eintauchen in schweres Wasser gezielt die ungeordneten Bereiche der Probe deuteriert werden. Die Differenzspektren der beiden Messungen zeigen daher das dynamische Verhalten der ungeordneten Probenbereiche. Aus dem Verhältnis der Streusignale kann der Deuterierungsgrad bzw. bei bekanntem Deuterierungsgrad die Zugänglichkeit für Wasser bestimmt werden (Kap. 3.2.2).

### 5.2.1 Messprotokoll und Datenanalyse

Es wurden Proben aus Baumwolllinters, Holzzellstoff sowie künstlich hergestellter amorpher Zellulose untersucht. Die Proben besitzen eine Streustärke von 10%. Die nicht-

Integrationsbereich $\Delta E$ / meV	r / %	Integrationsbereich $\Delta E$ / meV	r / %
-2,14 – -0,64	76,9	-49,9 – -2,4	76,9
-10,7 – -0,64	77,9	-103,2 – -10,3	72,8
-23,1 – -5,84	76,8	-280 – -0,60	75,2

Tabelle 5.2: Integrationsbereiche und Verhältnis der Streustärken  $r$  von deuterierter zu protonierter Probe für die Messung an amorpher Zellulose.

amorphen Proben wurden sowohl in nativem Zustand ohne weitere Behandlung gemessen sowie nach Hydrolyse durch Säure. Die pulverförmigen Proben wurden dabei jeweils im protonierten und deuterierten Zustand gemessen. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die im Verlauf der Messzeit untersuchten Proben. Genauere Angaben zur Probenherstellung finden sich in Kapitel 1.2.3. Die Deuterierung erfolgte zwischen den einzelnen Messungen durch Eintauchen der Probe in schweres Wasser für 20 Minuten. Diese Zeitspanne ist ausreichend, um alle austauschbaren Wasserstoffatome in den für Wasser zugänglichen Bereichen der Probe durch Deuteriumatome zu ersetzen (Müller u. a. 2000b). Die Proben wurden vor Beginn der Messung bei  $T = 350$  K im Hochvakuum der evakuierten Probenkammer getrocknet, um freies Wasser innerhalb der Probe zu entfernen. Die Messung wurde bei  $T = 310$  K durchgeführt. Ebenso wie am IN6 blieb die Probenkammer des Instrumentes während der Messung evakuiert, um parasitäre Luftstreuung zu vermeiden. Hierdurch wurde auch eine Reprotonierung der Probe durch Austausch der Deuteriumatome mit Wassermolekülen aus der Luft verhindert.

Die Rohdaten wurden zunächst mit dem Programm NATHAN des PSI bearbeitet. Es wurden dabei insgesamt 15 Detektoren, die kontaminiert waren, aus den Rohdaten entfernt. Die Zählraten wurden auf den einfallenden Neutronenfluss korrigiert und die Ansprechwahrscheinlichkeit der Detektoren mit Hilfe der Vanadiummessung unter Berücksichtigung des Debye-Waller Faktors bestimmt. Die Daten wurden wie am IN6 nicht von der Flugzeitskala in die Energieskala umgerechnet. Damit der Deuterierungsgrad aus den Messungen der protonierten und deuterierten Probe berechnet werden kann, wurden die Spektren über alle Winkel aufsummiert (inkohärente Näherung, Kap. 3.2.2). Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass die Zählstatistik der einzelnen Flugzeitkanäle erhöht wird. Abschließend wurde die Messung der leeren Probenzelle abgezogen.

Die Zugänglichkeit  $a$  der Probe für Wasser wurde aus dem integrierten inelastischen Signal auf die in Kapitel 3.2.2 beschriebene Weise errechnet. Im Falle von Zellulose (Summenformel  $C_6H_{10}O_5$ ) lassen sich lediglich drei der zehn Wasserstoffatome durch Eintauchen in schweres Wasser austauschen, der maximal erreichbare Deuterierungsgrad ist damit  $\mathcal{D}_{max} = 30\%$ . Der Term  $\Sigma_{vorher}/p_H - p_D$  aus Gleichung 3.34, der die partiellen Streustärken der Probebestandteile enthält, ergibt sich für Zellulose zu  $\simeq 1,05$ . Das minimal erreichbare Verhältnis der Streustärken der protonierten und der deuterierten Probe ist damit  $r_{min} = 71,5\%$ . Um eine Abschätzung für die Größe des Fehlers zu erhalten, wurde die Integration der Spektren über unterschiedliche Energiebereiche ausgeführt und anschließend der Mittelwert aus allen Integrationsergebnissen gebildet (Tab.

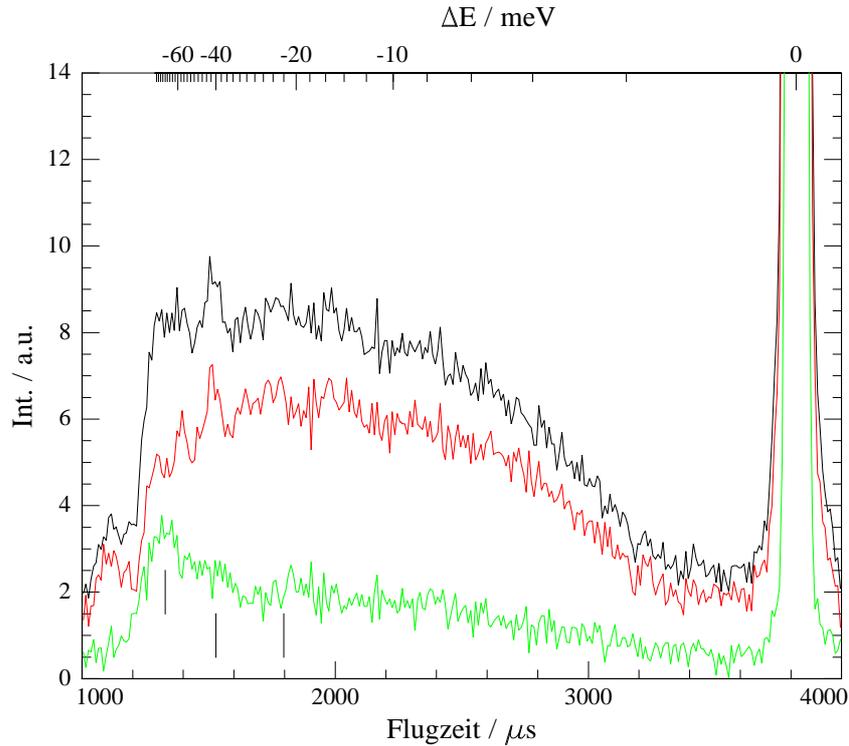


Abbildung 5.3: Inelastisches Neutronenspektrum von amorpher Zellulose aufgenommen am FOCUS. Die obere Kurve (schwarz) gibt die Dynamik der protonierten Probe, die mittlere Kurve (rot) die Dynamik der deuterierten Probe wieder. Die untere Kurve (grün) ist die Differenz der beiden Signale und gibt im wesentlichen die Dynamik der OH Gruppen der Zellulose wieder. Die Anregungen bei  $\Delta E = 22$  meV, 40 meV und 70 meV sind markiert.

5.2). Als Fehler des Mittelwertes wird die Standardabweichung der Stichprobe benutzt.

### 5.2.2 INS Messungen

Zur Kontrolle wurde eine Probe aus amorpher Zellulose in protoniertem und deuteriertem Zustand vermessen, die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Dabei gibt die obere Kurve wie auch in den nachfolgenden Grafiken das Spektrum der protonierten Probe und die mittlere Kurve das Spektrum der deuterierten Probe wieder. Das jeweilige Differenzspektrum ist ebenfalls dargestellt. Es zeigt eine Form, wie sie für amorphe Zellulose typisch ist (Müller u. a. 2000b), die Anregungen bei  $\Delta E = 22$  meV, 40 meV sowie 70 meV sind erkennbar. Die beiden Anregungen im höheren Energiebereich bei 40 meV und 70 meV sind durch Vergleich mit Modellrechnungen (Tashiro und Kobayashi 1991) auf Ringverformungen der Pyranoseringe von Zellulose zurückzuführen. Die Anregung bei 22 meV sowie eine weitere Anregung bei 15 meV werden durch Streckbewegungen der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen (Tashiro und Kobayashi 1991). Der durch die Deuterierung der Probe her-

		r / %	a / %
Baumwolllinters	nativ	88,2±1,8	41,0±6,2
	hydrolysiert	82,9±1,4	60,0±4,9
Holzzellstoff	nativ	84,9±1,3	52,9±4,4
	hydrolysiert	82,2±1,0	62,3±3,4
amorphe Zellulose		76,1±1,8	83,8±6,4

Tabelle 5.3: Die Streuintensitätsverhältnisse  $r$  und die daraus berechneten Zugänglichkeiten  $a$  für Wasser der am FOCUS gemessenen Proben.

vorgerufene Intensitätsverlust führt zu einem Wert von  $r = (76,1 \pm 1,8) \%$ , der nahe an dem minimalen Wert von  $r_{min} = 71,5 \%$  liegt. Dies entspricht einer stöchiometrischen Zusammensetzung der Probe von  $C_6H_{7,6}D_{2,4}O_5$ . Nimmt man den für Zellulose maximal möglichen Deuterierungsgrad von  $\mathcal{D}_{max} = 30 \%$  an, d. h. es sind alle austauschbaren Wasserstoffatome auch tatsächlich ausgetauscht worden, so ergibt sich eine Zugänglichkeit der Probe für Wasser von  $a = (83,8 \pm 6,4) \%$ . Dieser Wert liegt unterhalb des für die gleiche Probe von Müller u. a. bestimmten Wert von  $a = (80 \pm 7) \%$  (Müller u. a. 2000b, Fußnote 32). Er deutet auf das Vorhandensein von für Wasser unzugänglichen ungeordneten Bereichen hin, da die Analyse der Probe mittels Röntgenstreuung (Kap. 5.2.3) keine Hinweise auf das Vorhandensein kristalliner Bereiche erbracht hat.

Die winkelsummierten Neutronenspektren für Baumwolllinters und Holzzellstoff sind in den Abbildungen 5.4, 5.5, 5.6 und 5.7 jeweils getrennt für die native und die hydrolysierte Probe gezeigt. Vergleicht man die Differenzspektren aller vier gemessenen Proben miteinander, so zeigt sich, dass sich die Anregungen der für Wasser zugänglichen Bereiche der Proben im Rahmen des Fehlers weder untereinander noch von denjenigen vollständig amorpher Zellulose unterscheiden. Dieses Resultat deckt sich mit dem Ergebnis vorhergehender Messungen, die einen universellen Charakter der niederenergetischen Anregungen von amorpher Zellulose unterschiedlicher Herkunft gezeigt haben (Müller u. a. 2000b). Im Besonderen zeigt die hier vorliegende Messung, dass neben der Herkunft auch eine chemische Behandlung in Form von Hydrolyse keinen Einfluß auf die Spektren von amorpher Zellulose hat.

Für die gemessenen Proben ergibt sich durch die Hydrolyse jeweils ein starker Anstieg der Zugänglichkeit der OH-Gruppen für Wasser, was sich in einem gegenüber den nicht-hydrolysierten Proben größeren Streukontrast  $r$  niederschlägt (Tab. 5.3). Dies deutet auf eine Überführung von Teilen der Zellulose aus dem kristallinen Verband der Mikrofibrillen in einen ungeordneten Zustand hin. Der gemessene Anstieg der Zugänglichkeit ist für die Probe aus Baumwolllinters deutlich ausgeprägter als für die Probe aus Holzzellstoff.

### 5.2.3 Röntgendiffraktionsmessungen

Um zum einen sicherzustellen, dass die Probe aus amorpher Zellulose keine kristallinen Verunreinigungen aufweist und zum anderen die Auswirkung des Hydrolysevorganges auf die Größe der Kristalle in den Pulverproben zu untersuchen, wurden die Proben

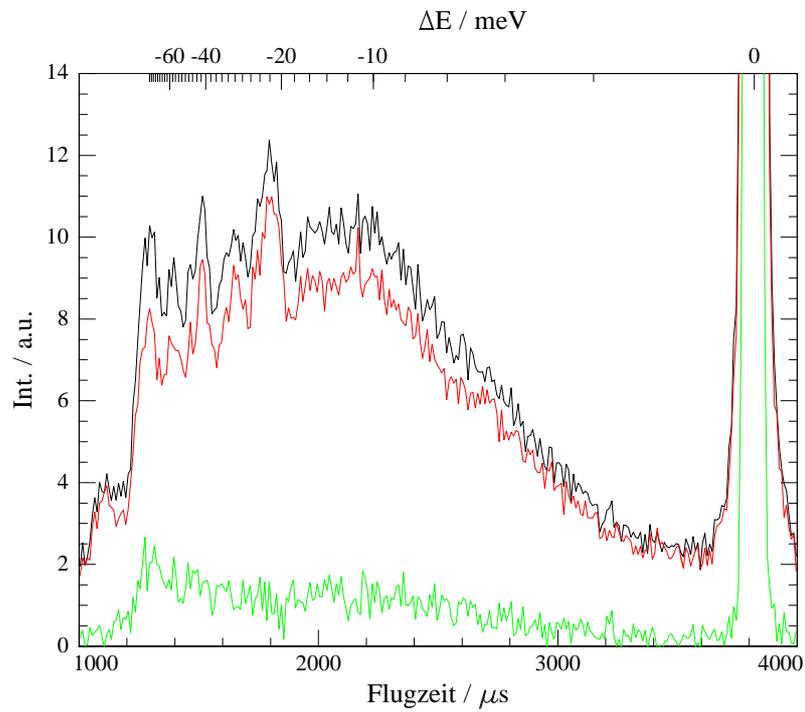


Abbildung 5.4: Inelastisches Neutronenspektrum von Baumwolllinters nativ.

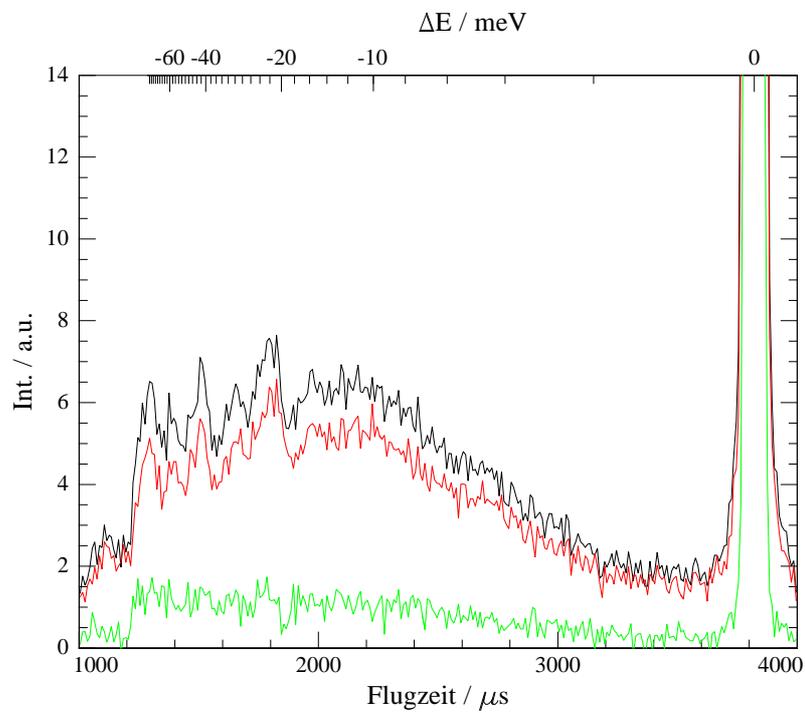


Abbildung 5.5: Inelastisches Neutronenspektrum von Baumwolllinters hydrolysiert.

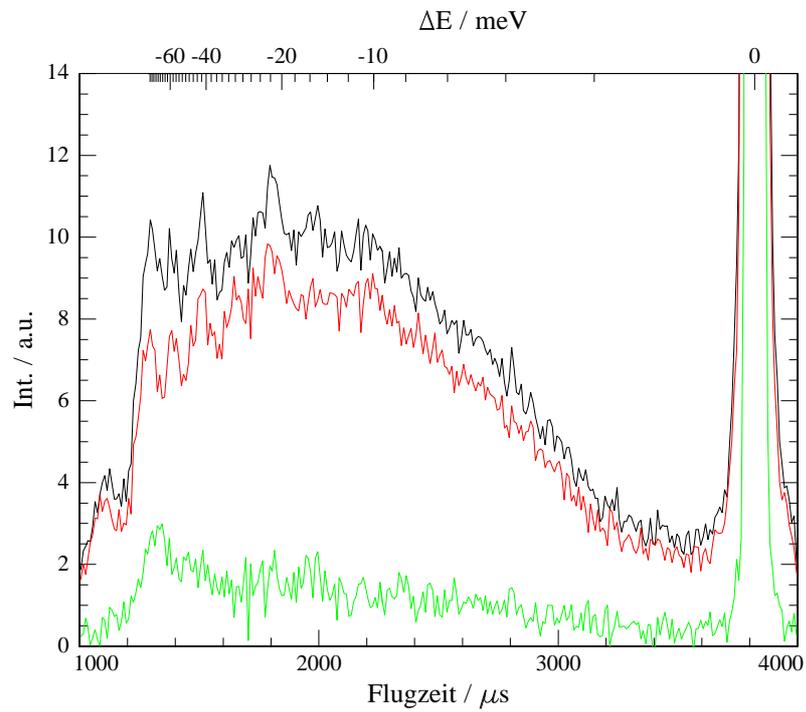


Abbildung 5.6: Inelastisches Neutronenspektrum von Holzzellstoff nativ.

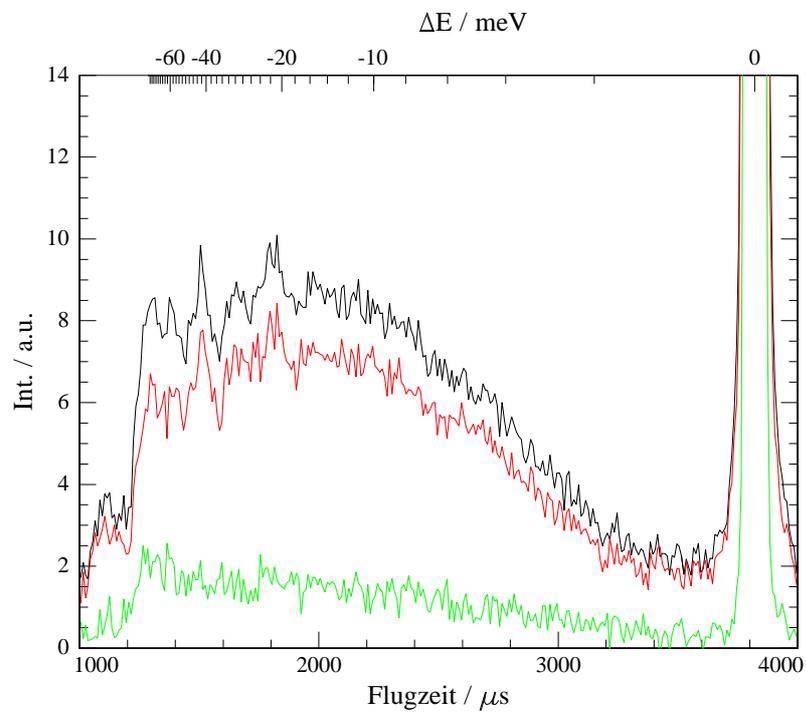


Abbildung 5.7: Inelastisches Neutronenspektrum von Holzzellstoff hydrolysiert.

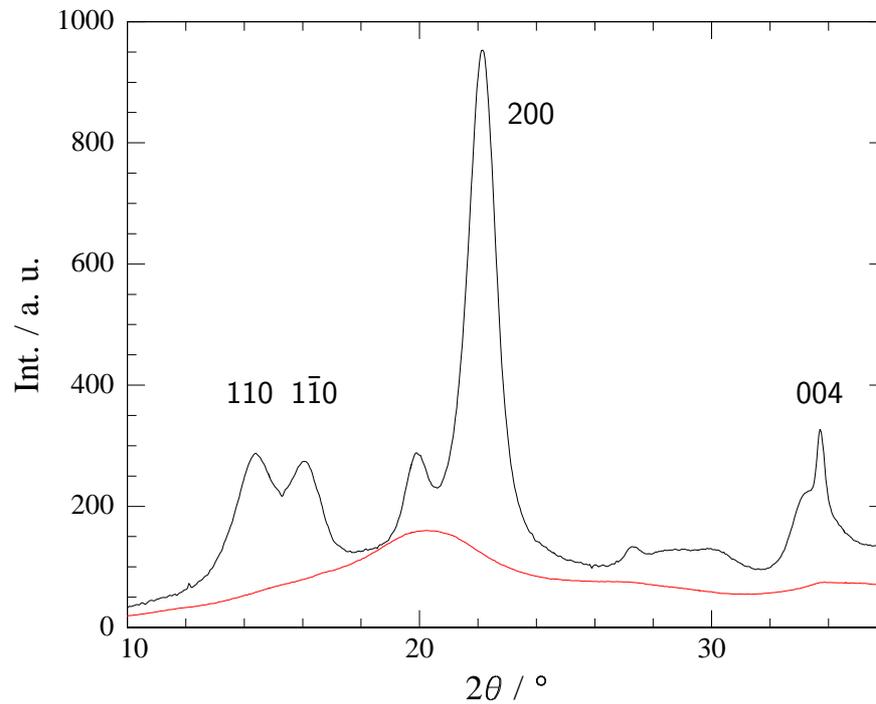


Abbildung 5.8: Diffraktogramme der Proben aus nativer Zellulose aus Baumwolllinters (oben) sowie aus amorpher Zellulose (unten). Die Lintersprobe zeigt die für Zellulose I typischen Reflexintensitäten auf. Das Signal der amorphen Zellulose weist hingegen keinen scharfen Bragg-Reflexe auf. Die untere Kurve ist zur besseren Darstellung im Verhältnis zur oberen Kurve so skaliert worden, dass sich die Kurven nicht überschneiden.

nach der Meßzeit am FOCUS am A2 des HASYLAB mittels Röntgendiffraktion untersucht. Die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme erfolgte in Transmissionsgeometrie bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,15$  nm mit einem CCD-Detektor. Die Daten wurden zur Bestimmung der Kristallgrößen azimuthal über  $2\pi$  integriert.

Im Diffraktogramm der künstlich hergestellten amorphen Probe tritt lediglich ein breiter diffuser Untergrund bei  $\theta = 20^\circ$  an Stelle von scharfen, durch Bragg-streuung an Kristallebenen hervorgerufenen Reflexen auf (Abb. 5.8, untere Kurve). Diese Probe kann damit als vollständig amorph angesehen werden.

Im Diffraktogramm der nativen Zellulose aus Baumwolllinters (Abb. 5.8, obere Kurve) sind deutlich die Reflexe der 110 Ebene ( $2\theta = 14,3^\circ$ ), der  $1\bar{1}0$  Ebene ( $2\theta = 16,1^\circ$ ), der 200 Ebene ( $2\theta = 22,1^\circ$ ) und der 004 Ebene ( $2\theta = 33,8^\circ$ ) zu unterscheiden (vgl. auch Abb. 6.5). Daneben sind noch mindestens drei weitere schwächere Reflexe anderer Gitterebenen erkennbar. Der 004-Reflex wird von anderen Streubeiträgen überlagert und ist sehr intensitätsschwach, was eine Auswertung erschwert. Der Untergrund wird durch ungeordnete Zelluloseanteile und andere amorphe Probenbestandteile hervorgerufen. Die Daten wurden zur Bestimmung der Kristallbreiten durch Gaußkurven zur Beschreibung des Profils der DBragg-Reflexe sowie einen Beitrag für den Untergrund angepasst.

Aus der radialen Breite der Bragg-Reflexe, die zur 200 Ebene und zur 004 Ebene

		$L_{200} / \text{\AA}$	$L_{004} / \text{\AA}$
Baumwolllinters	nativ	$77 \pm 1$	$671 \pm 52$
	hydrolysiert	$80 \pm 1$	$793 \pm 44$
Holzzellstoff	nativ	$51 \pm 1$	$623 \pm 72$
	hydrolysiert	$53 \pm 1$	$545 \pm 34$

Tabelle 5.4: Die aus den Röntgendiffraktionmessungen bestimmten Kristallbreiten der am FOCUS vermessenen Proben für die Quer- und Längsrichtung der Kristalle.

gehören, ist mittels der Scherrer-Formel die Ausdehnung der Kristalle senkrecht zu den entsprechenden Ebenen bestimmt worden, die einen Zusammenhang zwischen der radialen Ausdehnung eines Braggreflexes und der Größe des Kristalls in die Richtung der entsprechenden Gitterachse herstellt. Es gilt (Alexander 1979, S. 423)

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos \theta} \quad . \quad (5.1)$$

Dabei ist  $\beta_0$  die Breite des Reflexes auf halber Höhe (HWHM) in Radian und  $K$  eine Konstante, die in der Regel einen Wert nahe Eins hat. Für die folgenden Berechnungen wurde  $K = 0,94$  gesetzt (Warren 1990). Für die  $0k0$  Ebenen ist kein geeigneter Reflex vorhanden, da sich die zu den Diagonalen der Einheitszelle gehörenden  $110$ - und  $1\bar{1}0$ -Reflexe für eine zuverlässige Bestimmung der Kristallbreiten zu stark überlappen. Die aus den Daten der Anpassung der Messkurven errechneten Werte sind in Tabelle 5.4 wiedergegeben.

Da der Querschnitt der Kristalle durch die  $110$  und  $1\bar{1}0$  Ebenen begrenzt wird (O'Sullivan 1997; Sugiyama u. a. 1985), ergibt der Wert für  $L_{200}$  eine Abschätzung für eine der Diagonalen der Querschnittsfläche des Kristalls. Die Werte stimmen mit denen in der Literatur genannten Werten für Baumwolle bzw. Holz von  $82 \text{\AA}$  und  $35 \text{\AA}$  recht gut überein (Jakob u. a. 1994; Müller u. a. 2000b). Eine Abnahme der Kristallbreite durch die Hydrolyse kann im Rahmen der Fehler nicht beobachtet werden. Der Wert für  $L_{004}$  von etwa  $600 \text{\AA}$  bis  $700 \text{\AA}$  liegt etwa zur Hälfte unter dem von Nishiyama u. a. in einem Kleinwinkelstreuexperiment gefundenen Wert von  $1500 \text{\AA}$  (Nishiyama u. a. 2003b). Eine Erklärung für diese Diskrepanz ist die Möglichkeit, dass das Auflösungsvermögen des experimentellen Aufbaus erreicht wurde und der Bragg-Reflex durch die Faltung mit der Auslöschungsfunktion verbreitert wird, was zu einem zu kleinen Wert für die Länge des Kristalls führt. Der Wert für  $L_{004}$  wird daher im Weiteren nicht berücksichtigt. Eine genauere Untersuchung mit einem Instrument mit höher Auflösung steht noch aus.

## 5.2.4 Zusammenfassung

Aus den Messungen mit inelastischer Neutronenstrahlung konnte das niederfrequente Anregungsspektrum von Zelluloseproben unterschiedlicher Herkunft gemessen werden. Die Herauslösung von Zellulosemolekülen aus den Mikrofibrillen durch Hydrolyse der Probe

mit Salzsäure konnte nachgewiesen werden. Die hierdurch bedingte Zunahme der Zugänglichkeit der Probe für Wasser wurde quantitativ bestimmt. Die Zunahme ist dabei für Proben aus Baumwollinters deutlich höher als für Proben aus Holzzellstoff.

Die Auswertung der inelastischen Neutronenstreuenspektren hat keinen Hinweis auf ein verändertes Verhalten der Dynamik der ungeordneten Bereiche der Zellulose durch Einwirkung von Hydrolyse erbracht. Die Differenzspektren aus protonierter und deuterierter Probe für Baumwollinters und Holzzellstoff gleichen dem von amorpher Zellulose. Dies bestätigt die morphologische Universalität der ungeordneten Bereich in nativer Zellulose (Müller u. a. 2000b).

Die Bestimmung der lateralen Kristallbreiten mittels Röntgendiffraktion zeigt ebenfalls keinen signifikanten Einfluss der Hydrolyse auf den Querschnitt der Zellulosekristalle, obwohl auf Grund der diagonalen Ausrichtung der Ketten innerhalb des Kristallquerschnittes gerade hier ein Herauslösen aus dem Kristallverbund zu erwarten wäre. Über die Auswirkungen der Hydrolyse auf die Ausdehnung der Zellulosekristalle in Richtung der Ketten kann bislang hier Aussage getroffen werden.



# Kapitel 6

## Röntgenmessungen

Die Untersuchung von Fasermaterialien mit Röntgenstreuung besitzt eine lange Tradition und hat viel zum Verständnis der Struktur und der mechanischen Eigenschaften von Polymeren beigetragen. Mit den technischen Entwicklungen der vergangenen Jahre hat sich das Anwendungsgebiet der Röntgenstreuung stark erweitert und ermöglicht eine weitergehende Untersuchung vieler Werkstoffe. Während künstlich hergestellte Materialien bereits vielfach untersucht wurden, liegen zu Materialien natürlichen Ursprungs bisher nur wenige Untersuchungen vor. Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen an Zellulosefasern schließen diese Lücke.

Im Folgenden werden die an den unterschiedlichen Faserproben in Verbindung mit Zugversuchen durchgeführten Röntgendiffraktionsmessungen, die an verschiedenen leistungsfähigen Synchrotronquellen unternommen wurden, behandelt. Im ersten Abschnitt werden die im Kieler Labor durchgeführten mechanischen Messungen kurz vorgestellt. Den Abschnitten zu den einzelnen Experimenten ist eine Beschreibung der allgemeinen Vorgehensweise bei der Messung und Analyse der Röntgendaten vorangestellt. Es werden zunächst die Messungen an Faserbündeln vorgestellt. Im Rahmen dieser Experimente wurden sowohl Faserproben natürlichen als auch künstlichen Ursprungs untersucht. Abschließend folgt eine Vorstellung der Röntgenuntersuchungen an einzelnen Fasern. Als Probenmaterial wurde hier Zellulose I verwendet. Die Proben wurden mit Zugexperimenten bei konstanter Dehnrate in Kombination mit Röntgendiffraktion sowie mittels Röntgenmikrodiffraction zur Abrasterung ganzer Faserbereiche untersucht.

### 6.1 Mechanische Tests an einzelnen Fasern

Polymerfasern im Allgemeinen und Zellulosefasern natürlichen Ursprungs im Besonderen stellen ein in Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften in hohem Maße inhomogenes Probensystem dar. Der hierarchische Aufbau dieser Materialien, ihre unterschiedliche chemische Zusammensetzung und ihre unterschiedlichen Herstellungsprozesse führen zu einer großen Bandbreite an strukturellen und mechanischen Eigenschaften. So unterscheiden sich z. B. Materialproben von Flachs je nach ihrer Behandlung in der Weiterverarbeitung nach der Ernte signifikant hinsichtlich ihrer mechanischen Festigkeit. Darüber hinaus werden durch die im Verlauf des Produktionsprozesses bzw. des Wachstums ent-

standenen strukturellen Defekte wie z. B. Poren oder Defektstellen im kristallinen Anteil eine Vielzahl von Abweichungen der Materialeigenschaften von Proben eines Materials untereinander hervorgerufen. Gerade natürliche Fasermaterialien werden während ihres Extraktionsprozesses aus der Pflanze mechanischen und chemischen Belastungen ausgesetzt, die zu veränderten Materialeigenschaften führen. Während diese Abweichungen bei künstlich hergestellten Fasern im Herstellungsprozess durch eine Optimierung der verschiedenen Prozessparameter gering gehalten werden kann, ist die Bandbreite der strukturellen und mechanischen Eigenschaften von nativen Materialien bedingt durch die natürliche Streuung der Umweltbedingungen im Verlauf des Wachstumsprozesses sehr hoch.

Zur Überprüfung der Probenqualität der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften und zur Etablierung eines Referenzwertes für die nachfolgenden Untersuchungen mittels Röntgendiffraktion wurden im Labor in Kiel mechanische Zugversuche an einzelnen Fasern vorgenommen.

### 6.1.1 Messprotokoll und Fehlerbetrachtung

Die mechanischen Zugversuche an Einzelfasern wurden im Labor mit Hilfe der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Piezostreckapparatur vorgenommen. Die verschiedenen Faserproben wurden unter dem Mikroskop aus den Fäden der zu untersuchenden Materialien mit der Pinzette herauspräpariert und mittels Sekundenkleber auf Cyanacrylatbasis auf einen Plastikrahmen geklebt. Dieser Rahmen wurde dann in die Streckapparatur montiert und vor Beginn der Messung an den Seiten durchtrennt. Faserlänge und Faserdurchmesser wurden vor der Messung unter dem Mikroskop ermittelt. Die jeweilige Querschnittsfläche  $A$  der Faser wurde unter der Annahme eines kreisförmigen Querschnittes aus dem Durchmesser der Faser bestimmt. Die Probenlänge betrug entsprechend der Öffnung des Montagerahmens jeweils  $l_0 = 3200 \mu\text{m}$ . Die Versuche wurden alle mit einer Streckrate von  $dl/dt = 5 \mu\text{m/s}$  entsprechend  $0,156 \text{ %/s}$  vorgenommen. Die Messung wurde unter Raumluft bei einer Temperatur von  $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $RH = 40 \text{ %}$  vorgenommen. Die Fasern wurden bis zum Bruch bzw. bis zum Erreichen der apparativ maximal möglichen Dehnung von  $\epsilon_{max} = 6,3 \text{ %}$  gedehnt. Gemessen wurden jeweils fünf Fasern aus Industrieflachs, Fortisan und Regeneratzellulose. Die Proben stammen jeweils aus der Probencharge, die auch für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Messungen verwendet wurde.

Der Elastizitätsmodul berechnet sich aus den Messdaten nach

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F}{A} \cdot \frac{l_0}{l - l_0} \quad . \quad (6.1)$$

Für die Fehler der einzelnen Werte gilt folgende Betrachtung.

- Faserlänge  $l_0$  und -fläche  $A$  wurden mit Hilfe eines optischen Mikroskops bestimmt, die Genauigkeit konnte für beide Messungen auf  $5\%$  bzw.  $10\%$  abgeschätzt werden.
- Der Fehler des Kraftsensors setzt sich zusammen aus der Nichtlinearität und der Hysterese des Sensors. Er gibt die maximale Abweichung der Datenpunkte von der

Kalibrierungsgeraden an und wird vom Hersteller in Prozent vom Vollausschlag des Sensors für den gesamten Messbereich angegeben. Bedingt durch die Zwei-Punkt-Kalibrierung der Sensoren wird dieser Fehler bei Kräften in der Mitte des Messbereichs in der Regel maximal sein, während er an den Enden des Messbereichs gegen Null läuft. Für alle Experimente dieser Arbeit beträgt der Fehler der Kraftsensoren  $\Delta F = 0,5\%$  bezogen auf den Sensorvollausschlag. Der durch Rauschen der Elektronik oder äußere Störeinflüsse verursachte Fehler kann vernachlässigt werden.

- Die Dehnung der Faser  $\Delta l = l - l_0$  kann mit der Piezoapparatur auf  $\Delta(\Delta l) = 0,5 \mu\text{m}$  genau bestimmt werden.

Der Elastizitätsmodul wird aus einer linearen Regression durch alle Messpunkte bestimmt. Bei der Angabe der Fehlerbalken für die Messpunkte kommt nur der Fehler in der Längenänderung zum Tragen, alle anderen Fehlerbeiträge sind hier im Sinne einer systematischen Abweichung zu betrachten. Dementsprechend ist in allen Darstellungen in der Regel nur der Fehlerbalken für die Dehnung  $\epsilon$  eingezeichnet. Zur Bestimmung der Steigung wird eine Gewichtung der Messpunkte mit diesem Fehler vorgenommen, der dazu notwendige Algorithmus stammt aus (Press u. a. 1992, Kap. 15.3).

Für die Gesamtunsicherheit des Elastizitätsmoduls gilt

$$(\Delta E)^2 = \left( \frac{l_0}{A(l - l_0)} \right)^2 (\Delta F)^2 + \left( \frac{F}{A(l - l_0)} \right)^2 (\Delta l_0)^2 \quad (6.2)$$

$$+ \left( \frac{F \cdot l_0}{A^2(l - l_0)} \right)^2 (\Delta A)^2 + \left( \frac{F \cdot l_0}{A(l - l_0)^2} \right)^2 (\Delta(l - l_0))^2 \quad . \quad (6.3)$$

Der letzte Term ergibt sich direkt als Unsicherheit der linearen Regression, für die anderen Terme ist der Gewichtungsfaktor aus dem durch die Regressionsgrade bestimmten Elastizitätsmodul  $E$  gegeben. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit liegen die Fehler aus dem ersten und letzten Term um mindestens eine Größenordnung unterhalb des Fehlers, der sich aus der Bestimmung der Abmessungen der Faser ergibt und werden daher vernachlässigt. Es kann daher für die Elastizitätsmodule, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, pauschal eine Unsicherheit von 11% angegeben werden.

## 6.1.2 Messungen

In den Abbildungen 6.1 und 6.2 sind jeweils typische Beispiele für Spannungs-Dehnungskurven von Flachs (Zellulose I) bzw. Regeneratzellulose (Zellulose II) dargestellt. Zellulose I und Zellulose II unterscheiden sich grundlegend in ihrem mechanischen Verhalten. Während Zellulose I bis zum Bruch der Faser einen völlig elastischen Verlauf aufweist (Abb. 6.1), zeigt Zellulose II anfänglich einen steilen Anstieg der Spannungs-Dehnungskurve, die nach einem Bruchteil der maximal erreichbaren Dehnung eine deutliche Streckgrenze bei etwa  $\epsilon = 1\%$  aufweist (Abb. 6.2), dann aber wieder einen linearen Verlauf mit einem definierten Elastizitätsmodul besitzt. Die Probe konnte auf Grund des

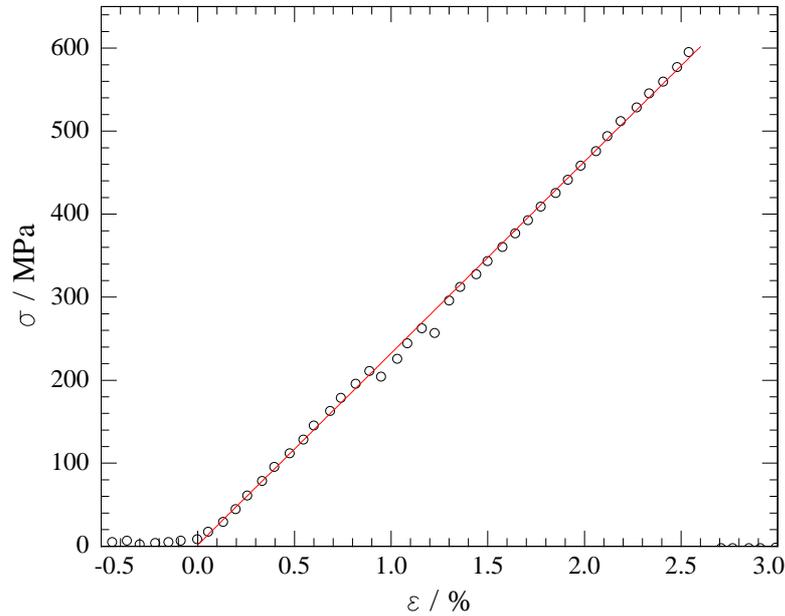


Abbildung 6.1: Spannungs-Dehnungskurve einer einzelnen Faser aus Industrieflachs. Der Elastizitätsmodul beträgt  $E = (23,0 \pm 2,5)$  GPa, die Bruchdehnung  $\epsilon_{Bruch} = (2,5 \pm 0,1)$  %. Der Fehler der Dehnung, der aus dem Fehler der Längenänderung resultiert, ist durch die Größe der Symbole repräsentiert.

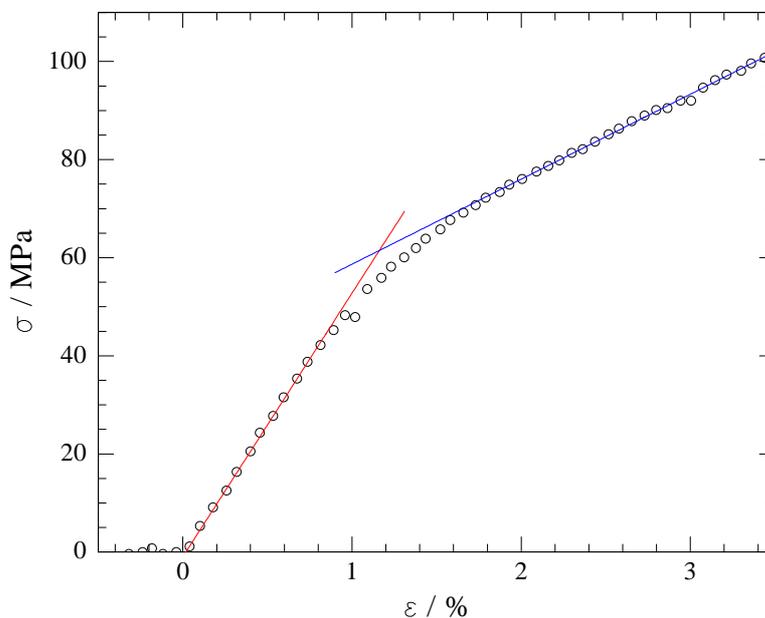


Abbildung 6.2: Spannungs-Dehnungskurve einer einzelnen Faser aus Regeneratzellulose. Der Elastizitätsmodul beträgt im vorderen Bereich der Kurve  $E = (5,1 \pm 0,6)$  GPa, im hinteren Bereich  $E = (1,7 \pm 1)$  GPa. Die Faser wurde nicht bis zum Erreichen der Bruchdehnung gestreckt.

	$d / \mu\text{m}$		$E_1 / \text{GPa}$		$E_2 / \text{GPa}$	
Industrieflachs	15,9	(13,9 – 19,7)	28,0	(20,3 – 37,9)		
Fortisan	8,2	(6,5 – 9,4)	12,0	(8,7 – 15,6)	8,2	(7,5 – 9,7)
Regeneratzellulose	17,2	(16,2 – 18,3)	4,7	(5,1 – 6,6)	1,2	(0,8 – 1,6)

Tabelle 6.1: Mittlerer Durchmesser  $d$  und Elastizitätsmodul  $E$  verschiedener Zellulose I und Zellulose II Fasern. Für Zellulose II sind der Elastizitätsmodul sowohl vor ( $E_1$ ) als auch nach ( $E_2$ ) dem Erreichen der Streckgrenze angegeben. In Klammern steht die Bandbreite der aufgetreten Werte (siehe Text). Die Größe der Stichprobe beträgt  $N = 5$ .

eingeschränkten Verfahrensweges der Streckapparatur nicht bis zum Erreichen der Bruchdehnung, die für Fasern aus Regeneratzellulose je nach Materialart bei 10% bis 30% liegt (Bobeth 1993; Morton und Hearle 1993), verstreckt werden.

In Tabelle 6.1 sind die Mittelwerte für den Faserdurchmesser sowie den Elastizitätsmodul der unterschiedlichen Fasern angegeben. Auf Grund der sehr kleinen Stichprobe von  $N = 5$  ist anstelle einer Standardabweichung die Bandbreite der auftretenden Messwerte angegeben. Wie Eichhorn u. a. betonen, wäre zum Erlangen einer statistisch abgesicherten Aussage die Vermessung von mehreren hundert Proben notwendig, im Fall von Flachs sogar von mehr als 1000 einzelnen Fasern (Eichhorn u. a. 2000). Diese Anzahl von Messungen müsste für jede Probencharge wiederholt werden, was angesichts der schwierigen Probenpräparation und des damit verbundenen hohen Zeitaufwands in der Regel nicht durchführbar ist. Während die Messwerte der industriell hergestellten Fasern (Zellulose II) eher geringe Streuungen um ihren Mittelwert aufweisen, zeigen die Messwerte der natürlichen Fasern sowohl für den Durchmesser als auch den Elastizitätsmodul wie zu erwarten eine breitere Verteilung.

Eichhorn u. a. haben für in Wasser gerösteten Flachs ebenfalls einen rein elastischen Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve gefunden und geben einen Elastizitätsmodul von  $E = 14,6 \text{ GPa}$  an (Eichhorn u. a. 2000). Für dampfbehandelte und durch Wasserstoffperoxid extrahierte Flachsfasern finden Eichhorn u. a. einen Wert von  $E = (43,5 \pm 4,2) \text{ GPa}$  (Eichhorn u. a. 2001b), in (Eichhorn u. a. 2001a) wird für nicht näher spezifizierte Flachsproben  $E = 27,6 \text{ GPa}$  angegeben. In (Morton und Hearle 1993) findet sich ein Wert von  $E = 26,6 \text{ GPa}$ . Dies verdeutlicht die starke Abhängigkeit der mechanischen Kennparameter natürlicher Fasermaterialien von der Behandlung im Verarbeitungsprozess. Die Bruchdehnung der Fasern lag mit Werten zwischen 2% und 3% etwas unterhalb der Literaturwerte von 3% bis 4% (Bobeth 1993; Morton und Hearle 1993).

Für die regenerierte Zellulose wird vom Hersteller ein Elastizitätsmodul von  $E = 3 - 7 \text{ GPa}$  und eine Bruchdehnung von 20% – 40% angegeben (Goodfellow GmbH 2004). Der Modul stimmt mit dem hier gemessenen Wert gut überein, die Bruchdehnung wurde in einem separaten Test zu etwa 20% bestimmt. Für die Fortisanprobe liegen keine Herstellerangaben vor, in der Literatur finden sich jedoch ein Elastizitätsmodul von etwa 24 GPa (Morton und Hearle 1993), was erheblich über dem der hier verwendeten Probe liegt. Für die Elastizitätsmoduln nach Überschreiten der Zuggrenze liegen keine Litera-

turwerte vor. Das Vorhandensein einer Streckgrenze in Verbindung mit einer sehr hohen Bruchdehnung ist typisch für Fasern aus künstlicher Zellulose (Morton und Hearle 1993).

Insgesamt besitzen die im Rahmen dieser Arbeit für Zugversuche verwendeten Materialchargen aus unterschiedlichen Fasermaterialien die für sie typischen Eigenschaften.

## 6.2 Röntgenmessungen – Allgemeines Vorgehen

Um bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Fasermaterialien auch eine Aussage über die Vorgänge auf molekularer Ebene treffen zu können, stellt Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) eine geeignete Methode dar. Sie ermöglicht es, die Änderung der Gitterabstände innerhalb des kristallinen Bereiches während eines Streckvorganges einer Faserprobe zu beobachten sowie den Grad der Orientierung der Kristalle zu bestimmen.

Bei der Durchführung dieser Experimente an konventionellen Röntgenquellen im Labor sind auf Grund des niedrigen Streuvermögens von Polymeren die Verwendung von aus einigen hundert Fasern bestehenden Proben sowie Belichtungszeiten von mehreren Minuten für die Aufnahme eines Diffraktogramms nötig (Ishikawa u. a. 1997). Um eine solche Aufnahme zu ermöglichen, muss das Experiment nach Abklingen der Relaxationsvorgänge unter konstanter Dehnung bzw. zur Vermeidung von Relaxationvorgängen beim Halten einer konstanten Spannung durchgeführt werden, da andernfalls lediglich über weite Bereiche gemittelte Aussagen getroffen werden können. Wird in einem Experiment unter konstanter Spannung gemessen, so verändert sich im Verlauf der Messung die nicht-kristalline Matrix durch Kriechvorgänge. Wird dahingegen unter Beibehaltung einer konstanten Dehnung gemessen, muss bis zu einem weitestgehenden Abklingen der Relaxationsvorgänge gewartet werden, da andernfalls die Bestimmung der Dehnung der kristallinen Bereiche durch den Spannungsabbau nicht sinnvoll möglich ist. Ishikawa u. a. zeigen eine Relaxationskurve für Bündel aus Ramiefasern, aus der sich unter der Annahme eines exponentiellen Abfalls der Spannung eine Größenordnung von mindestens  $\tau = 10 \text{ min}^{-1}$  für die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls der Spannung ermitteln lässt (Ishikawa u. a. 1997).

Werden die Messungen mit einer konstanten Dehnrage durchgeführt, muss die Dehnrage hoch genug sein, um den Einfluss von Relaxations- und Kriechvorgängen unterdrücken zu können. Es sind daher für Zellulose Experimentdauern von deutlich weniger als 10 Minuten anzustreben. Die Aufnahmedauer für ein Röntgendiffraktogramm muss bei diesen Experimenten soweit herabgesetzt werden, dass immer noch mehrere Aufnahmen während des Streckvorganges möglich sind.

Um diese Erfordernisse für eine kurze Messzeit erfüllen zu können, werden Röntgenquellen mit einer gegenüber konventionellen Röntgengeneratoren vielfach höheren Intensität benötigt. Synchrotronstrahlungsquellen der zweiten und dritten Generation bieten diese Voraussetzung. Sie ermöglichen es zum einen je nach vorhandener Primärintensität und Instrumentierung, die Anzahl der Fasern, die zu einer Erzeugung eines hinreichend starken Streusignals benötigt werden, gegenüber Experimenten an einer Röntgenröhre auf etwa 1 – 20 Fasern zu reduzieren und gleichzeitig die benötigte Aufnahmezeit für ein Röntgendiffraktogramm auf deutlich unter 60 s zu senken. Durch die Wahl einer

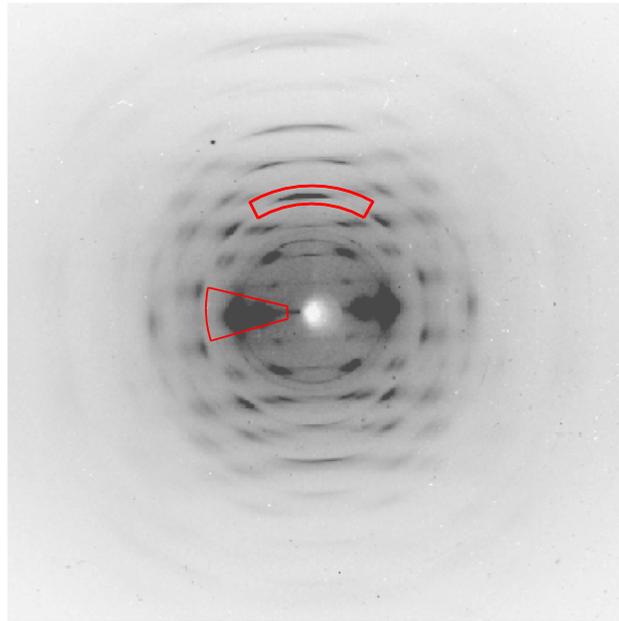


Abbildung 6.3: Untergrundoptimiertes Röntgenweitwinkeldiffraktogramm einer Flachsfaser. Die Faserachse verläuft senkrecht in der Bildebene. In der Bildmitte ist der durch den Strahlfänger verursachte Schatten zu erkennen. Das Diffraktogramm reicht im oberen Bereich bis zur 8. Schichtlinie. Eingezeichnet ist je ein azimuthaler und ein radialer Integrationssektor zur Reduktion der Rohdaten (Kap. 6.2.2). (Müller 2004)

geeigneten Streckrate ist es somit möglich, den Streckvorgang der Faser nicht für die Datenaufnahme zu unterbrechen, sondern die Änderung der kristallinen Gitterparameter unmittelbar während des Streckvorganges zu verfolgen.

### 6.2.1 Messungen

Die Röntgendiffraktionsexperimente am HASYLAB und der ESRF an Einzelfasern und Faserbündeln wurden in Faserstreugeometrie durchgeführt (Kap. 3.1.2). Zur Aufnahme der Diffraktogramme dienten röntgensensitive CCD-Detektoren. In Abbildung 6.3 ist beispielhaft eine untergrundoptimierte Röntgenweitwinkelaufnahme einer einzelnen Flachsfaser wiedergegeben, die am ID13 der ESRF gemacht wurde (Müller 2004). Die Faser verläuft senkrecht innerhalb der Bildebene. Die typische Fasertextur in Form von quer zur Faserrichtung verlaufenden Schichtlinien ist deutlich zu erkennen, ebenso deren durch die Verwendung eines ebenen Detektors hervorgerufene Verzerrung zu Hyperbeln (Kap. 3.1.2). Das Diffraktogramm gibt die kristalline Struktur der in natürlichen Materialien vorkommenden Zellulose I wieder. Auf dem Äquator des Streubildes sind von innen nach aussen gesehen die intensitätsstarken  $110$ ,  $1\bar{1}0$  und  $200$  Reflexe zu sehen. Ihre Lage innerhalb der Einheitszelle ist in Abbildung 6.4 wiedergegeben. Auf Grund der sehr starken Überlappung der beiden zu den Ebenendiagonalen gehörigen Reflexe können diese nicht für eine zuverlässige Auswertung herangezogen werden. Der daraus entstehende Nachteil, dass somit keine Möglichkeit zur Bestimmung der Gitterkonstan-

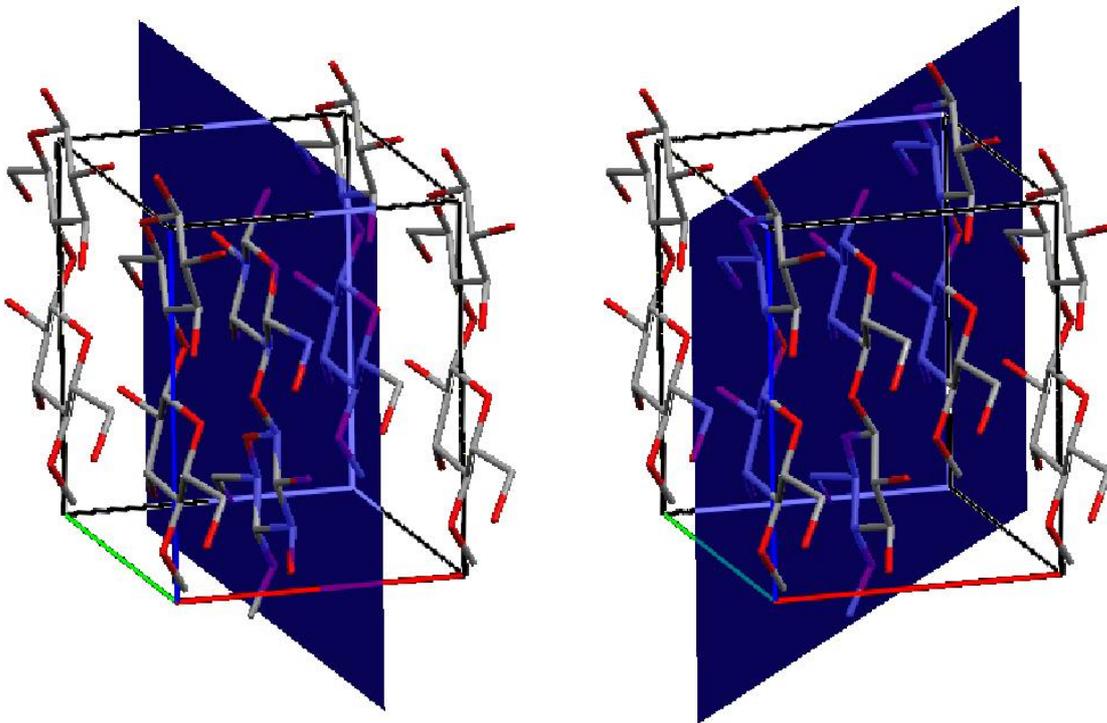


Abbildung 6.4: Lage der 200 (links) sowie der  $1\bar{1}0$  (rechts) Ebene in der Einheitszelle von Zellulose  $I_\beta$ . Die kristallographischen Achsen sind farbig gekennzeichnet.  $a$  rot,  $b$  grün,  $c$  blau.

ten in  $b$ -Richtung gegeben ist, wird durch die Tatsache ausgeglichen, dass auf Grund der kristallinen Struktur von Zellulose I keine bzw. nur eine sehr geringe Veränderung der Einheitszelle in dieser Richtung bei einer mechanischen Zugbelastung in  $b$ -Richtung zu erwarten ist. Während die Bindungen entlang der  $a$ -Richtung der Einheitszelle schwache Wasserstoffbrückenbindungen sowie van der Waals-Kräfte sind, ist die  $b$ -Richtung, die annähernd innerhalb der Ringebene der Glucoseringe der Zellulose liegt, durch starke Wasserstoffbrückenbindungen geprägt (Kap. 1.1.2), welche den Kristall in dieser Richtung sehr steif machen. Diese Annahme wird durch theoretische Berechnungen zur Anisotropie des Elastizitätsmoduls von Zellulose unterstützt (Tashiro und Kobayashi 1991). Für Fasern aus Zellulose II ist der  $1\bar{1}0$  Reflex deutlich intensitätsstärker und kann daher neben dem 200 Reflex zur Auswertung herangezogen werden. Entlang des Hauptmeridians durch die Mitte des Streubildes sind die  $00l$  Reflexe zu erkennen. Während bei einer Ein- oder Drehkristallaufnahme die zu einer senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl orientierten Kristallachse gehörenden Reflexe auf Grund der nicht erfüllbaren Beugungsbedingung überhaupt nicht zu sehen sind, zeigen sich hier die durch den Strukturfaktor erlaubten geradzahlig Reflexe. Der Grund hierfür liegt in der Abweichung der Ausrichtung einzelner Kristalle innerhalb der Faser von der Faserachse. Ist diese Verteilung breit genug, so ist auch bei einer senkrecht ausgerichteten Faser die Streubedingung für die meridionalen Reflexe für eine ausreichende Anzahl von Kristallen erfüllt. Die Verteilung der Abweichung ist in dieser Streugeometrie direkt mit dem azimuthalen Verlauf der

Reflexintensität verbunden. Als Maß für diese Fehlorientierung dient die Hermans'sche Orientierungsfunktion (Kap. 3.1.2). Zur Bestimmung dieser Funktion wurde nicht der intensitätsschwache meridionale 004 Reflex, sondern der intensitätsstarke äquatoriale 200 Reflex verwendet.

Die in Abbildung 6.5 gezeigten radialen Profile der Braggreflexe sind aus am Messplatz A2 des HASYLAB aufgenommenen Daten gewonnen worden. Trotz der gegenüber des in Abbildung 6.3 dargestellten Streubildes schlechteren Bildqualität der Rohdaten (Abb. 6.6) durch höheren Untergrund und geringere Zählraten wird durch die Integration der zweidimensionalen Daten eine für eine präzise Auswertung ausreichende Datenqualität erreicht. In Abbildung 6.5 sind auf der linken Seite die radialen Profile der stärksten äquatorialen Reflexe von Zellulose I (hier Flachs) sowie von Zellulose II (hier Fortisan) wiedergegeben. Diese Reflexe korrespondieren mit den Diagonalen der  $a$ - $b$ -Ebene der jeweiligen Einheitszelle sowie der halben  $a$ -Achse. Auf Grund der sehr geringen Kristallausdehnung in  $a$ - und  $b$ -Richtung von lediglich einigen Nanometern sind die Reflexe stark verbreitert. Zur weiteren Auswertung wird für Proben aus Zellulose I der 200 Reflex herangezogen, für Proben aus Zellulose II auch der  $1\bar{1}0$  Reflex. Auf der rechten Seite der Abbildung ist jeweils das Profil des meridionalen 004 Reflexes gezeigt, der die Ausdehnung der Einheitszelle in  $c$ -Richtung beschreibt. Der 004 Reflex von Zellulose II ist wie die äquatorialen Reflexe durch eine geringe Ausdehnung der Kristalle stark verbreitert. Im Gegensatz dazu ist der 004 Reflex von Zellulose I sehr schmal. Die geringe Intensität der 004 Reflexe wird durch die Tatsache verursacht, dass die Probe nicht auf den entsprechenden Streuwinkel  $\theta$  gekippt, sondern senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl ausgerichtet war. Dies führt zwar zu einem dazu, dass das Streubild, insbesondere die äquatorialen Reflexe, nicht asymmetrisch wird und damit die Auswertung erschwert wird (Paris und Müller 2003). Zum anderen befinden sich dann aber auch nur eine geringe Anzahl von kristallinen Mikrofibrillen in der Bragg'schen Streubedingung für die meridionalen Reflexe.

### 6.2.2 Datenanalyse und Fehlerbetrachtung

Zur Auswertung wurden die mit verschiedenen CCD-Detektoren aufgenommenen Rohdaten der Diffraktionsmessungen mittels des von der ESRF entwickelten Programms zur Datenanalyse FIT2D (Hammersley 1998) bearbeitet und reduziert. Von den in digitaler Form vorliegenden Diffrakrogrammen wurden Leeraufnahmen abgezogen, um den durch Luftstreuung und den apparativen Aufbau hervorgerufenen Untergrund zu entfernen. Die Einleseroutine des Programmes FIT2D verfügt über Möglichkeiten für eine automatische Bearbeitung einer eventuell vorhandenen technisch bedingten geometrischen Verzerrung der Diffraktogramme, wie sie bei der Verwendung des Detektors der Firma Photonic Science (Kap. 4.2.2) auftritt. Die notwendigen Korrekturparameter werden vom Programm in einem separaten Schritt aus einer eigens angefertigten Kalibrierungsaufnahme bestimmt (Hammersley u. a. 1994). Zur weiteren Auswertung der verschiedenen Braggreflexe wurden die Daten in entsprechenden Kreissektoren radial und azimuthal integriert (Hammersley u. a. 1996). Die radialen Profile werden dabei in eine  $\theta$ - $2\theta$ -Aufnahme umgerechnet. In Abbildung 6.3 sind beispielhaft je ein azimuthaler und ein radialer Kreissektor in ein Diffraktogramm von Zellulose I eingezeichnet. Die so erhaltenen Profile

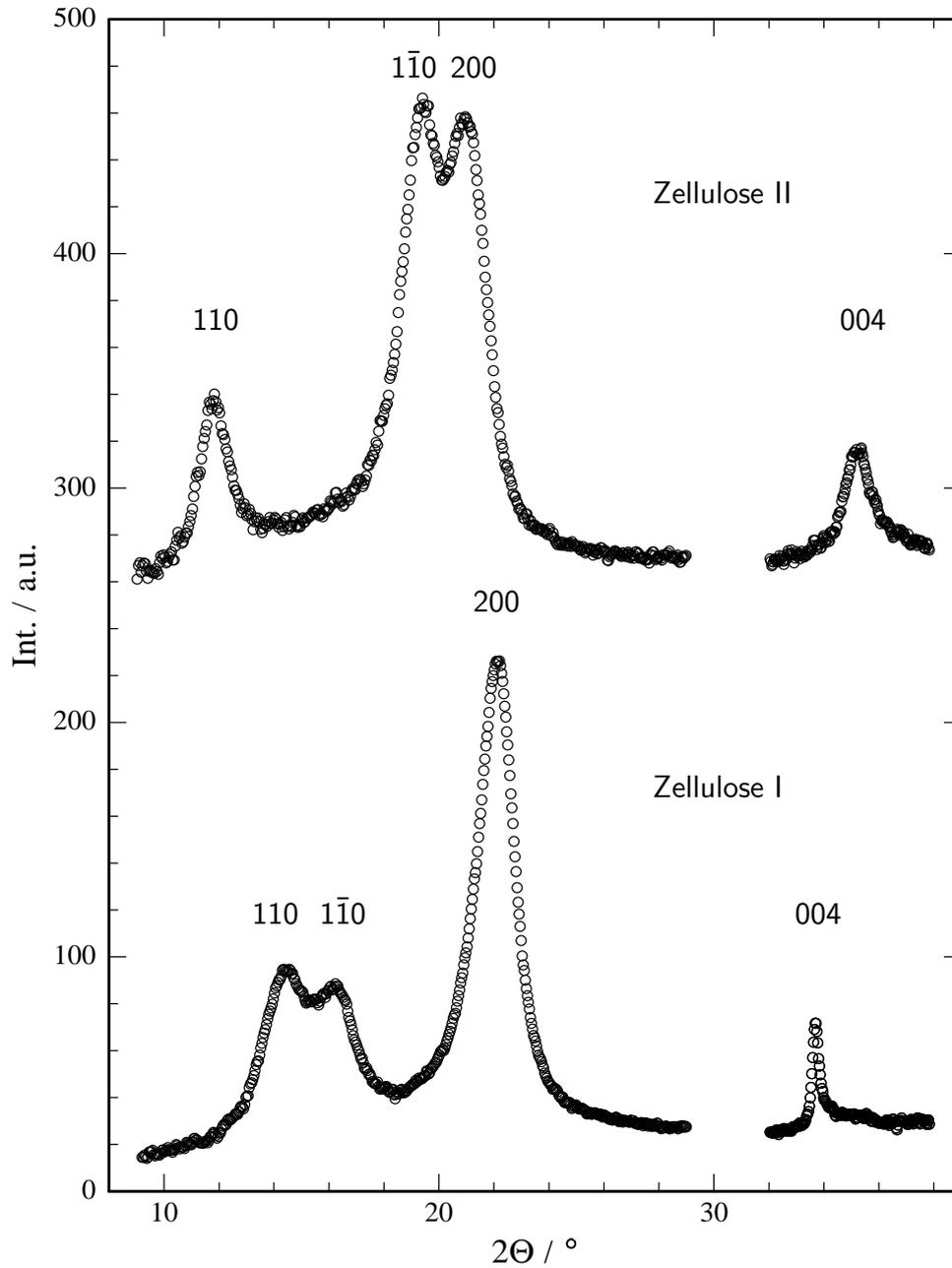


Abbildung 6.5: Äquatoriales (links) und meridionales (rechts) Diffraktogramm von Zellulose I (unten) und Zellulose II (oben) aufgenommen am A2 (HASYLAB). Gezeigt sind die jeweils intensivitätsstärksten Braggreflexe. Die oberen Datensätze sind zur besseren Darstellung um 250 Einheiten nach oben verschoben.

der Braggreflexe wurden mit dem in FIT2D enthaltenen Modul zur Auswertung von eindimensionalen Datensätzen (MFIT) durch eine  $\chi^2$ -Minimierungsroutine an Modellfunktionen angepasst (Hammersley und Riekell 1989). Sowohl die radiale als auch die azimuthale Profilform wurde als gaußförmig angenommen. Für die äquatorialen Reflexe wurde bei der Anpassung in radialer Richtung zusätzlich ein gaußförmiger Anteil für die durch nicht-kristallines Material hervorgerufene Streuung, die als Untergrund in den Diffraktogrammen erscheint, verwendet. Aus den so reduzierten Datensätzen wurden als Kennparameter die radiale bzw. azimuthale Position des Maximums und die Breiten der Reflexe extrahiert. Die radiale Position ergibt den zu diesem Reflex gehörenden Gitterabstand des Kristalls, während die azimuthale Breite ein Maß für die Orientierung der Kristalle innerhalb der Faser ist (Kap. 3.1.2). Aus der Verschiebung des Maximums des meridionalen 004 Streureflexes läßt sich ein Spannungs-Dehnungsdiagramm für den Zellulosekristall konstruieren. Durch Ableiten der Bragg'schen Streubedingung (Gl. 3.1) ergibt sich die relative Dehnung der Einheitszelle in  $c$ -Richtung direkt aus der Änderung des Streuwinkels  $2\theta$  zu

$$\epsilon_c = \frac{d - d'}{d} = -(\theta - \theta') \cot \theta \quad . \quad (6.4)$$

Bei der Berechnung der zu der so bestimmten Dehnung gehörigen Spannung wird die Annahme gemacht, dass kristalline und ungeordnete Bereiche der Faser seriell hintereinander liegen (Reuss-Modell). Dadurch ergibt sich die Spannung direkt als der Quotient aus Zugkraft und Faserquerschnittsfläche. Diese Annahme ist nur näherungsweise korrekt, wird aber in den in der Literatur diskutierten Fällen (Kap. 2.2) mangels einer Möglichkeit der Bestimmung des tatsächlichen Anteils an kristallinem Material im Faserquerschnitt als Grundlage genommen und ist daher als Ausgangspunkt der Diskussion erforderlich. Der auf diese Weise gewonnene Spannungswert stellt eine untere Grenze für den tatsächlichen Wert dar. Ishikawa u. a. (Ishikawa u. a. 1997) haben auf der Grundlage des von ihnen erarbeiteten Modells die theoretischen Abhängigkeiten zwischen den verschiedenen Elastizitätsmoduli des Verbundmaterials Faser und dem relativen Anteil der Verbundmaterialien diskutiert (Kap. 2.2). Zusammen mit den Kraft- und Dehnungswerten der untersuchten Faser als Ganzem erhält man auf diese Weise eine Spannungs-Dehnungskurve der Faser („makroskopisch“) sowie eine Spannungs-Dehnungskurve der kristallinen Bereiche der Faser („mikroskopisch“). Aus der Verschiebung des äquatorialen 200-Streureflexes kann auf gleichem Wege die Veränderung der Gitterkonstante in  $a$ -Richtung der Einheitszelle beobachtet und so die Poissonzahl der Zellulosekristalle bestimmt werden.

Die Fehlerbetrachtung für die makroskopische Spannungs-Dehnungskurve erfolgt analog zu den Messungen aus Kapitel 6.1. Dies gilt neben den Messungen am HASYLAB auch für die Messungen an der ESRF, da dort ebenfalls eine piezobetriebene Streckzelle benutzt wurde. Sofern für die Durchführung der Messungen am HASYLAB die große Streckapparatur verwendet wurde, beträgt der Fehler der Längenänderung  $\Delta(\Delta l) = 1,5 \mu\text{m}$ , für alle anderen Fehler gelten die gleichen Werte und Betrachtungen wie für die kleine Streckapparatur 6.1.1. Der Fehler in der Bestimmung der Reflexposition wird bestimmt durch die Güte der Anpassung der durch Integration der zweidimensionalen Information gewonnenen Reflexprofile an die Modellfunktion. Durch die Datenaufnahme mit einem zweidimensionalen Detektor ist eine ausreichend gute Zählstatistik der

Braggreflexe sichergestellt. Durch systematische Veränderung der Anpassungsvariablen für das Maximum des Reflexes läßt sich anhand der Änderung des  $\chi^2$ -Wertes ein Vertrauensintervall für diese Variable ermitteln (Press u. a. 1992, Kap. 15.6). Die Reflexposition läßt sich auf 0,01% genau bestimmen. Gleiches gilt für die azimuthalen Halbwertsbreiten. Der Fehler der relativen Dehnung der Kristalle ergibt sich aus Gleichung 6.4 unter der Annahme, dass  $\Delta\theta = \Delta\theta'$  gilt, zu

$$\Delta\epsilon_c = \Delta\theta(|\cot\theta| + |\cot\theta + \frac{\theta}{\sin^2\theta} - \frac{\theta'}{\sin^2\theta}|) \quad . \quad (6.5)$$

## 6.3 Röntgenmessungen an Faserbündeln

Im folgenden Teilkapitel wird zunächst das Messprotokoll für die Messungen an Faserbündeln erläutert und dann jeweils eine Messung an Proben aus Zellulose I sowie Zellulose II exemplarisch vorgestellt. Es schließt mit einer Zusammenfassung der Messergebnisse.

### 6.3.1 Messprotokoll

Am Messplatz A2 des HASYLAB in Hamburg wurden während zweier Messreisen Röntgendiffraktionsmessungen an Faserproben aus industriellem Flachs, Ramie und Fortisan vorgenommen. Die Messungen wurden während der ersten Messzeit mit der kleinen (Kap. 4.1.1), während der zweiten Messzeit mit der großen Verstreckapparatur (Kap. 4.1.2) durchgeführt. Zum Einsatz kamen der 0,5 N, der 25 N und der 125 N Kraftsensor. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Umweltbedingungen durchgeführt. Gemessen wurden Faserbündel, die typischerweise aus einigen wenigen Einzelfasern bestanden. Die Fasern wurden dabei zur Montage wie bei den rein mechanischen Untersuchungen im Labor (Kap. 6.1.1) mit Sekundenkleber auf einen Papier- bzw. Plastikrahmen geklebt. Die Probenlänge betrug etwa 3200  $\mu\text{m}$ . Der Rahmen wurde in die Streckapparatur eingespannt und vor Beginn der Messung an den Seiten durchgeschnitten. Die Proben wurden mit einer Rate von  $dl/dt = 0,76 \mu\text{m/s}$  entsprechend 0,024 %/s während einer ersten sowie einer Rate von  $dl/dt = 0,20 \mu\text{m/s}$  entsprechend 0,0063 %/s während einer zweiten Messzeit gestreckt. Die Belichtungszeit für ein Diffraktogramm betrug während der ersten Messzeit 15 s und während der zweiten Messzeit 24 s bzw. 34 s je nach Probe. Der mehrere Millimeter große Primärstrahl des A2 wurde durch den Einsatz eines weiteren Blendenpaares auf  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$  eingeschränkt, um die ebenfalls nur wenige zehntel Millimeter breite Probe gezielt beleuchten zu können. Die Diffraktogramme wurden mit dem am A2 zur Verfügung stehenden marCCD-Detektor aufgenommen.

In Abbildung 6.6 ist beispielhaft ein am HASYLAB aufgenommenes Streubild einer Probe aus Fortisan wiedergegeben. Es sind die Rohdaten ohne Korrekturen gezeigt. Die typische Intensität pro Bildpixel beträgt in den intensitätsstarken Reflexen 200 bis 300 Zählereignisse. Zusätzlich zu dem Diffraktogramm von Zellulose II sind in der Bildmitte ein durch das Austrittsfenster für die Synchrotronstrahlung hervorgerufener Diffraktionsring sowie die Schatten des Strahlfängers und des Strahlfängerhalters zu erkennen. Die vom Primärstrahl beim Durchgang durch Luft erzeugte Streuung ist isotrop und fällt von der Bildmitte nach aussen hin ab. Die etwas dunkleren Bereiche in den oberen und

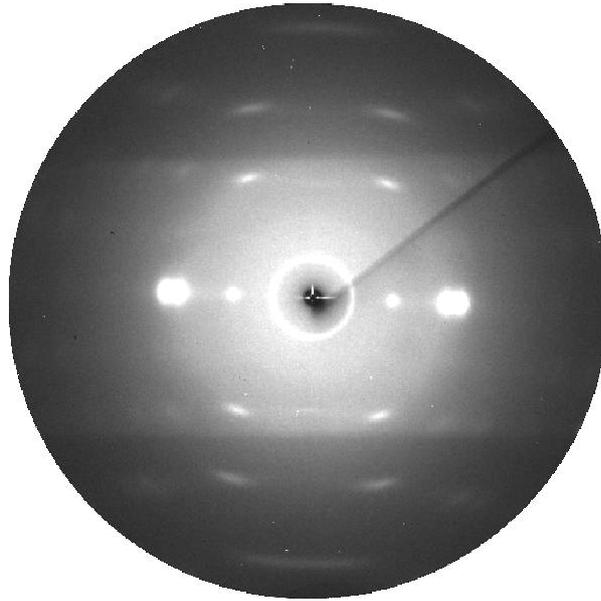


Abbildung 6.6: Röntgendiffraktogramm der Probe „Forti 6“ aufgenommen während der zweiten Messzeit am Instrument A2 des HASYLAB (Hamburg). Es sind die reinen Rohdaten ohne Untergrundabzug und Korrekturen dargestellt.

unteren Bildteilen werden durch die Abschattung eines Teils des diffusen Untergrundes durch die Befestigungsklammern der Probe verursacht. Die Daten der Messungen an Zellulose I sind von ähnlicher Qualität.

Die Analyse der Daten erfolgte wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben durch radiale und azimuthale Integration der Daten sowie eine Anpassung der so gewonnenen Profile an empirische Funktionen mit dem Programm FIT2D.

### 6.3.2 Messungen an Zellulose I

Abbildung 6.7 zeigt eine typische Spannungs-Dehnungskurve von Flachs am Beispiel der Probe „Flachs 8-1“ der ersten Messzeit. Die untere Kurve gibt den Spannungsverlauf für das gesamte Faserbündel wieder, zur besseren Übersicht ist lediglich jeder neunte Datenpunkt dargestellt. Die obere Kurve zeigt den Spannungsverlauf für den kristallinen Anteil der Fasern. Im Verlauf der Messung konnten insgesamt vier Röntgendiffraktogramme bei einer Belichtungszeit von je 15 s aufgenommen werden. Die Datenpunkte sind in die Mitte des jeweiligen Aufnahmeintervalls gesetzt worden, das Verhältnis aus Belichtungszeit zu Auslesezeit beträgt 2:1. Die Fehlerbalken geben den jeweiligen Fehler der Messpunkte an. Der Fehler des Spannungswertes ist dabei mit etwa 1,5 MPa geringer als die Symbolgröße. Sowohl die Dehnung des Faserbündels als auch die der Zellulosekristalle verlaufen über den gesamten gemessenen Bereich bis zum Bruch der Probe linear. Das Faserbündel reißt bei einer Belastung von  $\sigma = 450$  MPa und einer Dehnung von  $\epsilon = 1,4\%$  abrupt durch. Unter Berücksichtigung des Fehlers, der bei der Bestimmung von Faserlänge und -durchmesser gemacht wird, ergeben sich die entsprechenden Elastizitätsmoduln zu  $E_f = (33,8 \pm 3,7)$  GPa und  $E_c = (92,8 \pm 10,1)$  GPa. Das daraus resultierende

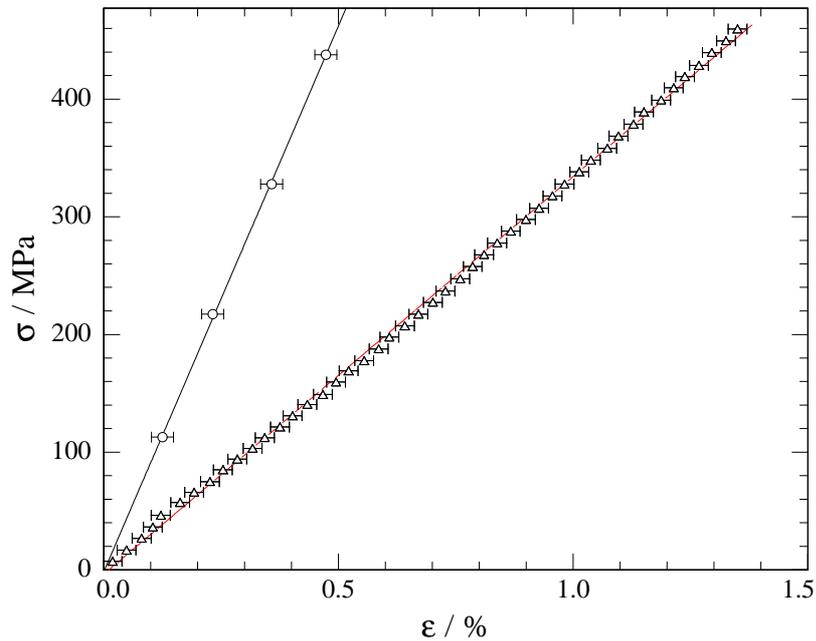


Abbildung 6.7: Typische Spannungs-Dehnungskurve von Flachs am Beispiel der Probe “Flachs 8-1“. Die untere Kurve (Dreiecke) gibt das Verhalten der makroskopischen Faser wieder, die obere Kurve (Kreise) das Verhalten des kristallinen Anteils. Aus einer linearen Anpassung ergeben sich die Elastizitätsmodule der Faser und des Kristalls zu  $E_f = (33,8 \pm 3,7)$  GPa und  $E_c = (92,8 \pm 10,1)$  GPa respektive.

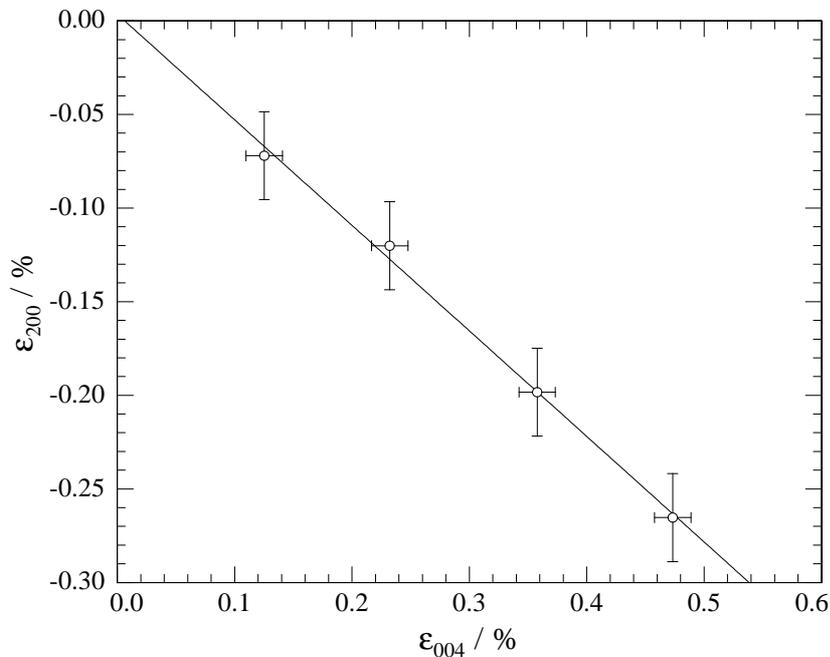


Abbildung 6.8: Relative Dehnung des Zellulosekristalls in  $a$ -Richtung aufgetragen gegen die Dehnung in  $c$ -Richtung. Die Poissionzahl berechnet sich hieraus zu  $\nu_{ca} = 0,56 \pm 0,10$ .

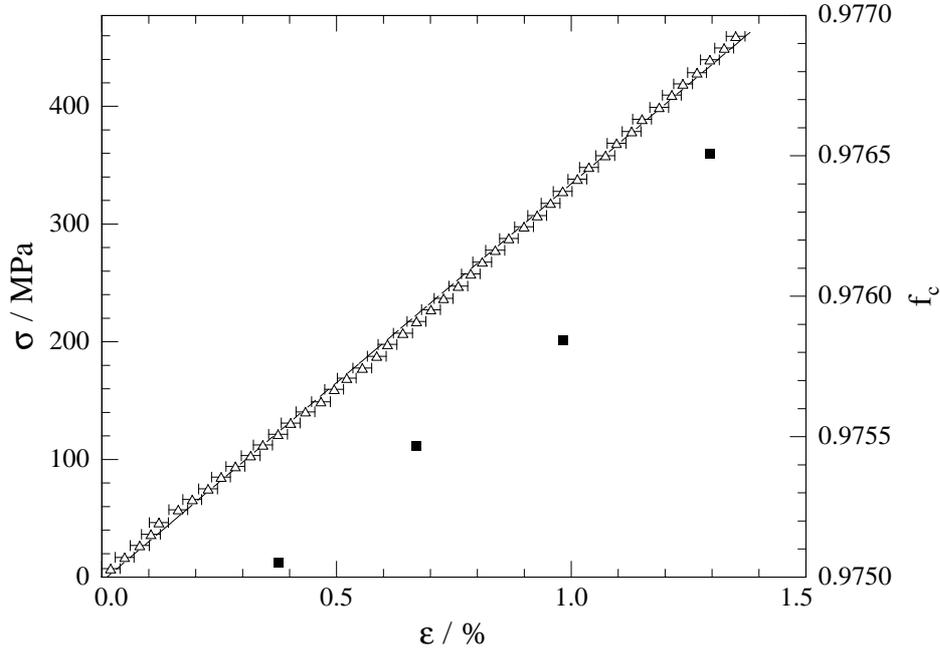


Abbildung 6.9: Spannungs-Dehnungskurve derselben Faser wie in Abb. 6.7 sowie der Verlauf der Hermans'schen Orientierungsfunktion  $f_c$  (Quadrate).

Verhältnis von kristallinem zu makroskopischem Modul beträgt somit  $E_c/E_f = 2,7 \pm 0,4$ .

In Abbildung 6.8 ist die relative Dehnung der Gitterkonstanten in  $a$ -Richtung der Einheitszelle gegen die relative Dehnung der Gitterkonstanten in  $c$ -Richtung aufgetragen. Der Gittervektor in  $a$ -Richtung steht annähernd senkrecht auf der Ringebene des Glucoseringes der Zellulosemoleküle, während der Gittervektor in  $b$ -Richtung in dieser Ebene verläuft (vergl. Abb. 6.4). Wie in Rechnungen zum Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen auf den Elastizitätsmodul von Zellulose Kristallen gezeigt wurde, kann der Kristall entlang des Gittervektors  $b$  als inkompressibel angenommen werden (Tashiro und Kobayashi 1991). Die Poissonzahl berechnet sich in diesem Fall durch Verallgemeinerung der Formel 2.11 aus

$$\frac{\Delta V}{V} = \epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_c = \epsilon_c(1 - \nu_{ca} - \nu_{cb}) \quad (6.6)$$

mit  $\epsilon_b = 0$  und damit  $\nu_{cb} = 0$  zu

$$\nu_{ca} = -\frac{\epsilon_{200}}{\epsilon_{004}} \quad (6.7)$$

Für die Probe aus Abbildung 6.8 ergibt sich durch lineare Regression ein Wert von  $\nu_{ca} = 0,56 \pm 0,10$ . Man beachte, dass auf Grund der Anisotropie des Elastizitätsmoduls innerhalb der  $a$ - $b$ -Ebene die Beschränkung der Poissonzahl auf Werte kleiner als 0,5 durch die allgemeinere Beziehung  $\nu_{ca} + \nu_{cb} = 1$  ersetzt werden muss (Vincent 1990).

Die Hermans'sche Orientierungsfunktion  $f_c$  des Faserbündels wird aus der azimuthalen Breite des äquatorialen 200 Reflexes bestimmt (Kap. 3.1.3). Ihr Verlauf mit zunehmender Dehnung der Fasern ist in Abbildung 6.9 zusammen mit der makroskopischen

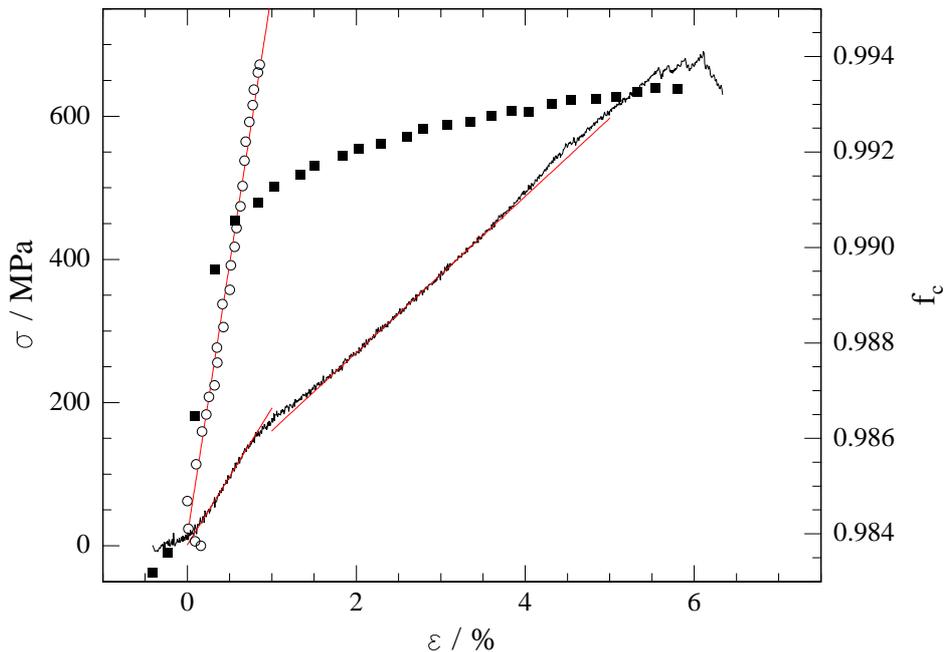


Abbildung 6.10: Typische Spannungs-Dehnungskurve einer Fortisanfaser. Die untere Kurve (—) gibt das Verhalten der makroskopischen Faser wieder, die obere Kurve (Kreise) das Verhalten des kristallinen Anteils. Aus einer linearen Anpassung ergeben sich die Elastizitätsmodule der Faser und des Kristalls zu  $E_f = (19,1 \pm 2,1)$  GPa und  $E_c = (75,8 \pm 8,3)$  GPa respektive. Die Hermans'sche Orientierungsfunktion  $f_c$  (Quadrate) ist gegen die rechte Achse aufgetragen.

Spannungs-Dehnungskurve der Faser wiedergegeben. Es ist ein annähernd linearer Anstieg der Orientierungsfunktion zu erkennen, der keine Anzeichen eines oberen Grenzwertes aufweist. Man beachte aber die stark gestreckte Skala für  $f_c$ .

### 6.3.3 Messungen an Zellulose II

In Abbildung 6.10 ist ein typisches Spannungs-Dehnungsdiagramm einer Fortisanfaser (Zellulose II) am Beispiel der Probe „Fortisan 6“ zusammen mit dem Verlauf der Hermans'schen Orientierungsfunktion  $f_c$  wiedergegeben. Die Dauer für eine Röntgendiffraktionsaufnahme betrug 34 s sowie 6 s Auslesezeit. Durch die gegenüber der Messung an Flachfasern niedrigere Streckrate wird die längere Belichtungszeit kompensiert. Die höhere Dehnbarkeit von künstlichen Zellulosefasern führt zu längeren Experimentdauern und damit zur Aufnahme von über 20 Diffraktogrammen während eines Verstreckvorganges. Zu Beginn des Streckvorganges ist in der Spannungs-Dehnungskurve des Faserbündels ein sehr flacher Bereich zu erkennen, der durch das Geradeziehen des nicht perfekt ausgerichteten Faserbündels verursacht wird. Der Nullpunkt der Kurve wird durch Extrapolation des elastischen Abschnittes auf  $\sigma = 0$  MPa bestimmt (Morton und Hearle 1993, S. 275). Bei einer Dehnung der Faser von  $\epsilon_f \simeq 0,8\%$  ist die für Fasern aus Zellulo-

se typische Streckgrenze erreicht, der Elastizitätsmodul sinkt von  $E_1 = 19,1$  GPa auf  $E_2 = 10,9$  GPa ab. Ab einer Dehnung von etwa  $\epsilon_f = 5,5\%$  kommt es zu einem sukzessiven Bruch einzelner Fasern und bei einer Dehnung von  $\epsilon_f = 6,7\%$  zu einem vollständigen Reißen des Faserbündels, die maximal erreichte Spannung beläuft sich auf  $\sigma = 650$  MPa. Die Änderung des Gitterabstandes in  $c$ -Richtung des Zellulosekristalls ist vollständig linear. Der Elastizitätsmodul ergibt sich aus einer linearen Regression unter der Annahme einer Reuss'schen Reihenschaltung von kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen zu  $E = 75,8$  GPa. Das Verhältnis von kristallinem Elastizitätsmodul zum Modul der Faser beträgt demnach  $E_c/E_f = 4,0$ . Die scheinbare Verringerung des Gitterparameters zu Anfang des Streckvorganges (siehe die ersten drei Punkte in Abbildung 6.10) wird durch eine Veränderung des Abstandes zwischen Probe und Detektor während des Geradeziehens des Faserbündels verursacht.

Für die Kristallstruktur von Zellulose II ist auf Grund der Ausrichtung der Glucoseringebenen untereinander sowie des dreidimensional ausgeprägten Netzwerkes aus Wasserstoffbrückenbindungen eine gegenüber Zellulose I weniger ausgeprägte Anisotropie hinsichtlich der Elastizitätsmodule zu erwarten. Im Besonderen tritt keine Inkompressibilität in irgendeine Richtung innerhalb der  $a$ - $b$ -Ebene auf (Tashiro und Kobayashi 1991). Für Zellulose II ist der  $1\bar{1}0$ -Reflex sehr viel intensitätsstärker als für Zellulose I und kann daher zur Bestimmung einer Poissonzahl in diese Richtung verwendet werden. Für die Probe „Fortisan 6“ ergeben sich aus den Röntgenmessungen die Poissonzahlen  $\nu_{ca} = 0,31$  und  $\nu_{c,1\bar{1}0} = 0,54$ .

Die aus dem Röntgendiffraktogramm bestimmte Orientierungsfunktion der Kristalle in Bezug auf die Faserachse verbessert sich zu Beginn des Streckvorganges signifikant. Im weiteren Verlauf des Experimentes verbessert sich die Orientierungsfunktion nur noch leicht und strebt gegen eine obere Grenze von etwa  $f_c = 0,994$ . Der größte Anteil von etwa 70% der gesamten während des Experimentes beobachteten Orientierungsverbesserung von  $f_c = 0,9832$  auf  $f_c = 0,9933$  geschieht zwischen den Diffraktionsaufnahmen 2 und 5, dies entspricht einer Dehnung der Faser zwischen  $\epsilon_f = 0,0\%$  und  $\epsilon_f = 0,5\%$ . An diesem Punkt flacht die Kurve stark ab, die restlichen 30% der Orientierungszunahme verteilen sich auf die verbleibenden 5,5% Dehnung der Faser. Bei Überschreiten der Dehnungsgrenze bei  $\epsilon = 0,8\%$  ist keine signifikante Änderung des Kurvenverlaufes der Orientierungsfunktion festzustellen.

### 6.3.4 Zusammenfassung der Messresultate

Tabelle 6.2 fasst die Ergebnisse der erfolgreich am A2 gemessenen Proben der Faserbündel aus Flachs, Ramie und Fortisan zusammen. Die meisten Flachs- sowie alle Ramieproben wurden während der ersten Messzeit, die Fortisanproben und die Probe „Flachs 5“ auf der zweiten Messzeit untersucht.

Die Messungen an Bündeln aus **Flachsfasern** ergeben im Mittel für die Bruchdehnung und -spannung  $\epsilon_R = 2,2\%$  und  $\sigma_R = 753$  GPa. Dies liegt in der Größenordnung der von Bobeth angegebenen Werte von etwa 3% und 770 MPa (Bobeth 1993). Für den Elastizitätsmodul der kristallinen Bereiche wird ein Wert von  $E_c = 105,3$  GPa sowie für den Elastizitätsmodul der Faser  $E_f = 32,7$  GPa ermittelt. Das Verhältnis der Moduln beträgt im Mittel  $E_c/E_f = 3,4$ . Der Wert für den kristallinen Elastizitätsmodul liegt geringfügig

	$\epsilon_R/\%$	$\sigma_R/\text{MPa}$	$E_c/\text{GPa}$	$E_{f,1}/\text{GPa}$	$E_{f,2}/\text{GPa}$	$E_c/E_{f,1}$	$\nu_{ca}$	$\nu_{c,II0}$	$f_c$
Industrieflachs									
Flachs 7-1	—	—	100,2	25,3	—	4,0	0,52	—	0,9841–0,9845
Flachs 7-2	2,8	769	123,0	30,8	—	4,0	0,46	—	0,9806–0,9813
Flachs 8-1	1,4	460	92,8	33,8	—	2,7	0,58	—	0,9750–0,9765
Flachs 5	2,4	1030	105,2	41,0	—	2,6	0,32	—	0,9686–0,9834
<i>Mittelwert</i>	<i>2,2</i>	<i>753</i>	<i>105,3</i>	<i>32,7</i>	—	<i>3,4</i>	<i>0,46</i>	—	—
Rammie (gebleicht)									
Rammie 1	2,4	567	189,4	22,6	—	8,3	—	—	0,9695–0,9770
Rammie 2	2,7	556	166,6	20,6	—	8,1	0,64	—	0,9698–0,9788
Rammie 3	2,2	443	161,7	19,8	—	8,2	0,46	—	0,9534–0,9638
Rammie 4	0,9	209	107,7	24,1	—	4,5	0,54	—	0,9753–0,9762
<i>Mittelwert</i>	<i>2,4†</i>	<i>522†</i>	<i>156,4</i>	<i>21,8</i>	—	<i>7,3</i>	<i>0,54</i>	—	—
Fortisan									
Fortisan 1	5,7	648	87,4	—	12,9	—	0,57	0,72	0,9819–0,9932
Fortisan 2	5,8	778	93,1	18,5	12,7	5,0	0,21	0,61	0,9884–0,9901
Fortisan 4	5,6	609	74,0	18,9	9,4	3,9	0,22	0,38	0,9882–0,9924
Fortisan 6	6,7	650	75,8	19,1	10,9	4,0	0,31	0,54	0,9832–0,9933
<i>Mittelwert</i>	<i>6,0</i>	<i>696</i>	<i>82,6</i>	<i>18,8</i>	<i>11,3</i>	<i>4,3</i>	<i>0,32</i>	<i>0,56</i>	—

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der am A2 (HASYLAB) gemessenen Proben aus Faserbündeln. Angegeben sind die Bruchdehnung  $\epsilon_R$ , die dazugehörige Spannung  $\sigma_R$ , die Elastizitätsmoduln der kristallinen Bereiche der Faser  $E_c$  und die der Faser selbst  $E_f$ , die Poissonzahlen  $\nu$  für eine bzw. zwei Richtungen innerhalb des Kristalls sowie die Orientierungsfunktion  $f_c$ . Für Zellulose II ist der Elastizitätsmodul sowohl vor als auch nach der Steckgrenze bestimmt worden. Für die Orientierungsfunktion ist zuerst der Wert zu Beginn des Dehnungsvorganges und dann der Wert am Ende angegeben. †Ohne „Rammie 4“

höher als der von Ishikawa u. a. gefundene Wert von 90 GPa (Ishikawa u. a. 1997) und damit deutlich unterhalb der anderweitig in der Literatur zitierten Werte von etwa 130 GPa (Sakurada und Nakamae 1964). Der Modul der Faser stimmt gut mit dem Literaturwert von 26,6 GPa (Morton und Hearle 1993) sowie dem in den Einzelfasermessungen an Proben der gleichen Charge ermittelten Wert von 28,0 GPa (Kap. 6.1.2) überein. Für das Verhältnis der Elastizitätsmoduln geben Ishikawa u. a. einen Wert von  $E_c/E_f = 4,0$  an, was in etwa mit dem hier gegebenen Wert übereinstimmt. Aus der Querkontraktion der Kristalle konnte die Poissonzahl des Zellulose-I-Kristalls unter der Annahme der Inkompressibilität in Richtung der  $b$ -Achse (Tashiro und Kobayashi 1991) zu  $\nu_{ca} = 0,46$  bestimmt werden. Alle Proben zeigen eine eindeutige Zunahme der Orientierungsfunktion während des Streckvorganges, die sich über den gesamten Dehnungsbereich erstreckt. Die am Ende des Streckvorganges erreichten Orientierungen schwanken ebenso wie die Anfangsorientierungen von Probe zu Probe. Während eine Probe (Flachs 5) eine massive Verbesserung der Orientierung erfuhr, zeigten andere Proben mit einer bereits sehr guten Anfangsorientierung nur noch eine minimale Verbesserung. Als maximal erreichbare Obergrenze der Orientierungsfunktion ergibt sich ein Wert von  $f_c \simeq 0,985$ .

Die Messungen an **Ramiefasern** ergeben für die Bruchdehnung und -spannung  $\epsilon_R = 2,4\%$  und  $\sigma_R = 522$  GPa, was mit den in der Literatur zu findenden Werten übereinstimmt (Bobeth 1993). Gegenüber den Messungen an Flachs findet sich ein deutlich höherer Wert für den kristallinen Elastizitätsmodul von  $E_c = 156,4$  GPa. Der Elastizitätsmodul der Faser liegt mit  $E_f = 21,8$  GPa in der Größenordnung der in der Literatur zu findenden Werte von etwa 22 GPa (Morton und Hearle 1993) und 27 GPa (Ishikawa u. a. 1997). Daraus resultiert ein gegenüber den Messungen an Flachsbündeln mehr als doppelt so hohes Verhältnis  $E_c/E_f$  von 7,3. Die Poissonzahl ergibt sich zu  $\nu_{ca} = 0,54$ . Für eine der Proben (Ramie 4) ergibt sich der kristalline Elastizitätsmodul zu  $E_c = 107,7$  GPa, was deutlich unterhalb der Werte der anderen Proben liegt und mit dem Wert aus den Messungen an Flachs gut übereinstimmt. Die Orientierung der Fasern ist im Vergleich zu dem der Flachsfasern generell niedriger, bei den Proben „Ramie 1“ bis „Ramie 3“ tritt eine starke Verbesserung der Orientierung zu Beginn des Streckvorganges auf, während es im weiteren Verlauf nur noch zu einem leichten Anstieg kommt.

Der für **Zellulose II** gefundene Wert des kristallinen Moduls von  $E_c = 82,6$  GPa liegt etwa in der Mitte zwischen dem von Ishikawa u. a. gefundenen Wert von 75 GPa (Ishikawa u. a. 1997) und dem von Sakurada u. a. angegebenen Wert von  $E_c = 90$  GPa. Der Modul der Faser zu Beginn des Streckvorganges entspricht mit  $E_{f,1} = 18,8$  GPa in etwa dem der Proben von Ishikawa u. a., liegt aber deutlich oberhalb der aus derselben Charge stammenden Proben, die im Labor vermessen wurden. Für die von Sakurada u. a. (Sakurada und Nakamae 1964) vermessenen Proben findet sich sogar ein Modul der Fasern von nur 5 GPa bis 10 GPa. Bei den von Ishikawa u. a. gemessenen Proben handelt es sich um mercerisierte Ramiefasern, die einen anderen morphologischen Aufbau als Regeneratzellulose besitzen. Die Beobachtung, dass die Einheitszelle von Zellulose II entlang der Richtung des  $(1\bar{1}0)$ -Gittervektors stärker komprimiert wird als in Richtung des  $a$ -Gittervektors ( $\nu_{ca} = 0,56$  gegenüber  $\nu_{ca} = 0,32$ ) ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Rechnungen von Tashiro u. a. (Tashiro und Kobayashi 1991). Die Fortisanproben weisen ein im Vergleich zu den natürlichen Fasermaterialien hohes Maß

an Orientierung auf. Ebenso ist die Streuung der erreichten Endwerte geringer, als Obergrenze findet sich ein Wert von etwa  $f_c = 0,9920$ . Wie auch bei den Zellulose I Proben tritt der größte Teil der Orientierungsverbesserung zu Beginn des Streckvorganges ein.

In der Zusammenfassung werden durch die hier vorgestellten Messungen an Faserbündeln sowohl für Proben aus Zellulose I als auch aus Zellulose II die von Ishikawa u. a. gefundenen Werte (Ishikawa u. a. 1997) für die Elastizitätsmoduln von Zellulosekristallen wiedergegeben, die – für Zellulose I deutlich – unter den in der Literatur gängigen Werten von Sakurada u. a. (Sakurada und Nakamae 1964) liegt.

Für beide Zellulosekristallstrukturen konnten erstmals Poissonzahlen bestimmt werden. Für Zellulose II konnte qualitativ die auf Grund von theoretischen Berechnungen zu erwartende Anisotropie des Elastizitätsmoduls innerhalb der  $a$ - $b$ -Ebene des Kristalls bestimmt werden.

Durch die hohe zeitliche Auflösung der Messungen während des Streckvorganges konnte gezeigt werden, dass bei der Bestimmung von Daten zur Orientierungsfunktion erhebliche Einflüsse durch eine schlechte Orientierung der einzelnen Fasern untereinander bestehen, die die gemessene Orientierungsfunktion teilweise erheblich verschlechtern können und eine eindeutige Aussage zu dem Verlauf der Funktion bei zunehmender Spannung innerhalb der Faser erschweren. Anhand von Abbildung 6.10 ist deutlich zu erkennen, dass die durch die Ausrichtung der einzelnen Fasern untereinander hervorgerufene Verbesserung der Orientierungsfunktion zwar offensichtlich zum größten Teil bereits zu Beginn der Messung entsteht, aber anhand der Daten keine Aussage über die Größenordnung der durch das Bündel und die innerhalb der Faser stattfindenden Ausrichtung gemacht werden kann.

## 6.4 Röntgenmessungen an einzelnen Fasern

Um die bei der Untersuchung von Proben aus Faserbündeln auftretenden Probleme zu vermeiden, wurden zusätzlich Röntgendiffraktionsexperimente in Kombination mit Zugtests an einzelnen Fasern unternommen. Dies ermöglicht im Besonderen eine präzisere Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Hermans'schen Orientierungsfunktion mit zunehmender Dehnung frei von eventuellen Überlagerungen mit der Ausrichtung der einzelnen Fasern innerhalb eines Bündels. Ferner besteht die Möglichkeit, durch die Verwendung von Mikrostrahltechniken die Ortsauflösung der Diffraktionsmessung so weit zu verbessern, dass die Untersuchung einzelner Bereiche auf einer Faser möglich wird und nicht mehr über die ganze Probe bzw. große Bereiche der Probe gemittelte Informationen gesammelt werden. Bei einer Begrenzung des Primärstrahls auf Größen von einem Mikrometer oder darunter kann eine Probe mit einer Auflösung abgerastert werden, die in der Nähe zur optischen Mikroskopie liegt. Dabei besteht jeder Rasterpunkt aus einem Röntgendiffraktogramm. Zum Erlangen der für diese Experimente benötigten hohen Flussdichte wurden die Messungen an dem auf Mikrofokusexperimente optimierten Messplatz ID13 der ESRF in Grenoble durchgeführt. Die sehr hohe Flussdichte eines Synchrotrons der dritten Generation in Kombination mit der Erzeugung eines Fokales von einigen Mikrometern bis hinunter in den Sub-Mikrometerbereich ermöglichen eine schnelle und untergrundarme Messung an sehr kleinen Proben. Trotz der sehr geringen Proben-

menge ist gegenüber den bereits vorgestellten Röntgenmessungen an Faserbündeln eine weitere Reduzierung der Belichtungszeit für ein Diffraktogramm auf Werte von unter 10 s möglich, was eine noch höhere Auflösung der kristallinen Spannungs-Dehnungskurven ermöglicht.

Die Darstellung der Ergebnisse beginnt wie im vorhergehenden Teilkapitel mit einer kurzen Darstellung des Messprotokolls und fährt dann mit einer Darstellung der einzelnen Messungen und einer abschließenden Zusammenfassung fort.

### 6.4.1 Messprotokoll

Auf Grund der lediglich in begrenztem Rahmen zur Verfügung stehenden Messzeit an der ESRF und dem hohen experimentellen Aufwand während der Messung für Probenbau und -justage beschränken sich die in diesem Teil der Arbeit vorgestellten Experimente auf Flachfasern, andere Fasertypen konnten in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht untersucht werden. Auf der ersten der beiden durchgeführten Messzeiten wurde zur Aufnahme der Röntgendiffraktogramme der CCD-Detektor der Firma Photonic Science benutzt, der gegenüber dem marCCD-Detektor eine schnellere Abfolge von Aufnahmen ermöglicht (Kap. 4.2.2). Die Belichtungszeit der Proben lag bei 2 s, die erforderliche Auslesezeit bei 276 ms. Die Dehnrate betrug  $dl/dt = 2,0 \mu\text{m/s}$  entsprechend 0,06 %/s. Während der zweiten Messzeit wurde der marCCD-Detektor verwendet. Um trotz der hohen Auslesezeit mehrere Diffraktogramme während eines Zugvorganges aufnehmen zu können, wurde die Bildauflösung von  $2048 \text{ Pixel} \times 2048 \text{ Pixel}$  auf  $1024 \text{ Pixel} \times 1024 \text{ Pixel}$  gesenkt, was eine Reduzierung der pro Bild anfallenden Datenmenge auf ein Viertel bedeutet und eine Auslesezeit von 4,51 s ermöglicht. Die Belichtungszeit betrug bei einem Teil der Zugversuche 10 s sowie bei den übrigen Messungen 3 s. Ferner wurde die Dehnrate gegenüber der ersten Messzeit auf  $dl/dt = 0,2 \mu\text{m/s}$  entsprechend 0,006 %/s abgesenkt. Zum Verstrecken der Fasern wurde auf beiden Messzeiten eine der am ID13 vorhandenen Streckapparaturen verwendet (s. Kap. 4.2.2). Die Proben für die Messungen bestanden aus einzelnen Fasern aus Industrieflachs, die auf einen Montagerahmen geklebt wurden, wie er auch für die Messungen am HASYLAB verwendet wurde. Der Rahmen wurde anschließend mittels Sekundenkleber direkt auf die Befestigungsbacken der Streckapparatur aufgeklebt (s. Abb. 4.6) und dann an den Seiten durchtrennt. Die Proben wurden unter Raumbedingungen gemessen. Der Strahldurchmesser betrug in beiden Fällen  $5 \mu\text{m}$ , die Probe wurde nicht abgerastert.

In Abbildung 6.11 ist beispielhaft ein an der ESRF aufgenommenes Streubild einer Probe bestehend aus einer einzelnen Flachsfaser wiedergegeben. Es sind die Rohdaten ohne Korrekturen gezeigt. Die typische Intensität pro Bildpixel beträgt in den intensitätsstarken Reflexen 300 bis 400 Zähler. Zusätzlich zu dem Diffraktogramm von Zellulose I sind in der Bildmitte der Schatten des Strahlfängers sowie des Strahlfängerhalters zu erkennen. Die vom Primärstrahl beim Durchgang durch Luft erzeugte Streuung ist isotrop und fällt von der Bildmitte nach aussen hin ab. Insgesamt ist der Bilduntergrund geringer als bei den am HASYLAB gemachten Aufnahmen (Abb. 6.6). Die Daten der übrigen am ID13 vorgenommenen Messungen sind von ähnlicher Qualität.

Um die räumliche Verteilung der kristallinen Struktur der Faser zu untersuchen, wurden darüber hinaus während einer weiteren Messzeit einzelne Flachfasern während

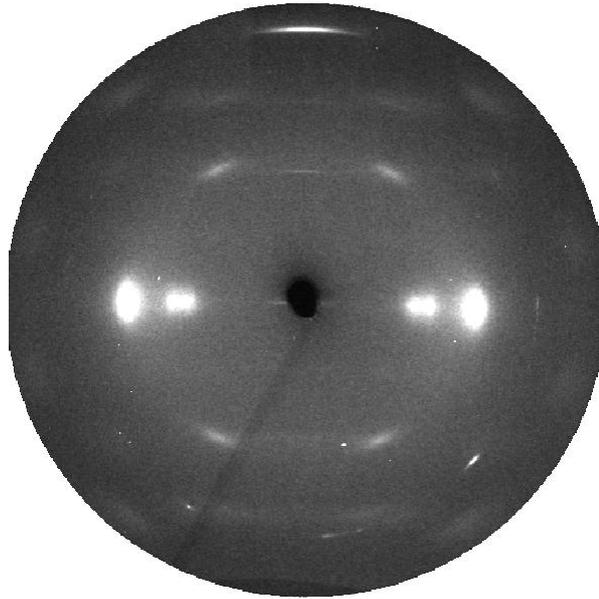


Abbildung 6.11: Röntgendiffraktogramm der Probe „Flachs 3“ aufgenommen während der zweiten Messzeit am Instrument ID13 der ESRF (Grenoble). Es sind die reinen Rohdaten ohne Untergrundabzug und Korrekturen dargestellt.

eines Zugexperimentes mit einem Strahl von  $2\ \mu\text{m}$  Durchmesser abgerastert. Das Raster betrug dabei 3 mal 9 Punkte entlang der Faser. Der Verstreckungsvorgang wurde bei dieser Messung jeweils für die Abrasterung unterbrochen. Die Messzeit pro Punkt betrug auf Grund der durch die stärkere Fokussierung des Primärstrahls geringeren Intensität 20 s. Zur Aufnahme der Daten wurde der marCCD-Detektor mit einer Auflösung von  $2048\ \text{Pixel} \times 2048\ \text{Pixel}$  verwendet.

Die Analyse der Daten erfolgte wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben durch radiale und azimuthale Integration der Daten sowie eine Anpassung der so gewonnenen Profile an empirische Funktionen mit dem Programm FIT2D. Die mit dem Detektor der Firma Photonic Science aufgenommenen Bilder weisen eine starke räumliche Verzerrung auf, die vor der weiteren Bearbeitung der Daten einer Korrektur bedurfte, die ebenfalls mit dem Programm FIT2D durchgeführt wurde (Kap. 6.2.2).

#### 6.4.2 Messungen mit konstanter Dehnrage

In Abbildung 6.12 sind die typischen Ergebnisse einer Messung an einer einzelnen Flachsfaser am Beispiel der Probe „Flachs 3“ dargestellt. Gezeigt sind die makroskopische Spannungs-Dehnungskurve der ganzen Faser (durchgezogene Kurve), die Spannungs-Dehnungskurve des kristallinen Bereichs (Kreise) sowie der Verlauf der Hermans'schen Orientierungsfunktion  $f_c$  (Quadrate).

Die Datenpunkte aus den Röntgendiffraktionsaufnahmen sind nur etwa bis zur Hälfte der Messung vorhanden. Im Verlauf der nachfolgenden Aufnahmen sank die Intensität der Braggreflexe so weit ab, dass keine Auswertung der Reflexmaxima mehr erfolgen konnte. Ein solcher Intensitätsverlust, der für gewöhnlich innerhalb weniger Aufnahmen

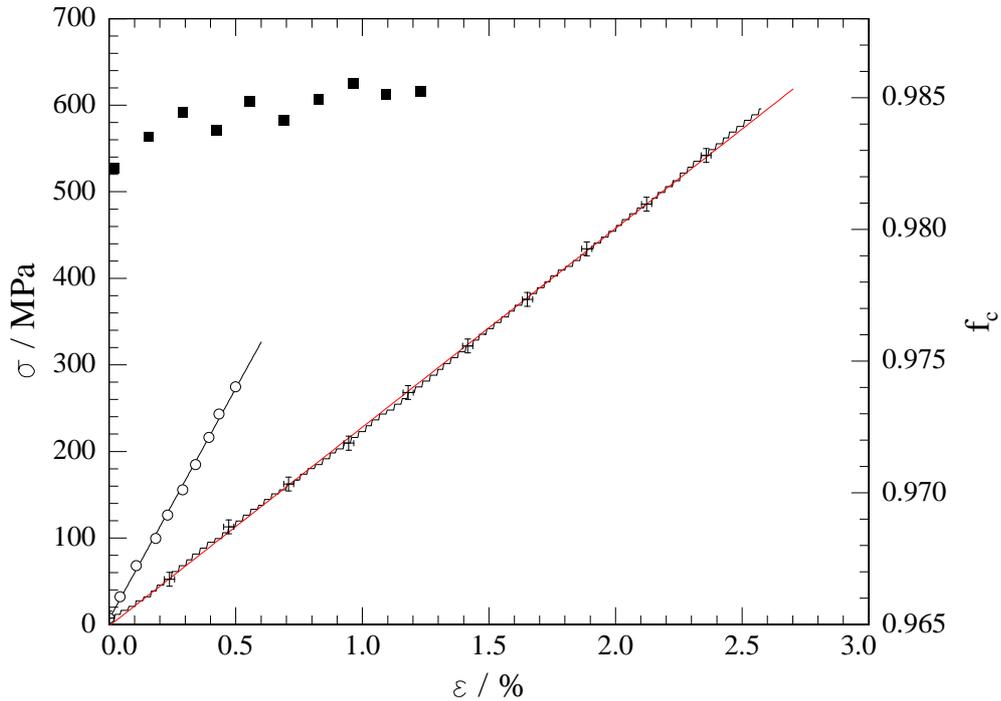


Abbildung 6.12: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Faser (durchgezogene Kurve) und der Kristalle (Kreise, jeweils linke Skala) sowie die Hermans'sche Orientierungsfunktion  $f_c$  (Quadrate), rechte Skala einer einzelnen Flachsfaser gemessen am ID13 („Flachs 3“, 1. Messzeit). Für die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Faser sind die Mehrzahl der Fehlerbalken der Übersicht halber weggelassen worden. Für die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Kristalle sowie die Hermans'sche Orientierungsfunktion geben die Symbolgrößen den Fehler an. Die Elastizitätsmoduln ergeben sich unter Einbeziehung der systematischen Fehler zu  $E_f = (23,0 \pm 2,5)$  GPa und  $E_c = (53,3 \pm 5,9)$  GPa.

zu einem vollständigen Verlust des Streusignals führte, wurde bei vielen am ID13 vermessenen Einzelfasern zu irgendeinem Zeitpunkt während der Datenaufnahme festgestellt. Als mögliche Ursachen hierfür kommen entweder eine seitliche Verschiebung der Faser aus dem Synchrotronstrahl heraus und damit ein totaler Verlust an streuendem Material im Fokus oder aber eine Zerstörung der Zellulosekristalle durch Strahlenschäden, wie sie von Revol (Revol 1985) für die Bestrahlung mit Elektronen beobachtet wurde, in Frage (s. Kap. 6.5). Zwar konnte während der zweiten Messzeit durch eine Absenkung der Belichtungszeit von 10 s auf 3 s die Bruchdehnung der Fasern von im Mittel  $\epsilon_R = 0,8\%$  auf  $\epsilon_R = 1,8\%$  gesteigert werden, was auf eine massive Schwächung ihrer Struktur durch ionisierende Strahlung hindeutet, jedoch konnte kein direkter Zusammenhang zwischen der kumulierten Dosis und einem Verschwinden des Diffraktionsbildes gefunden werden. Im Besonderen wurden sowohl Fälle beobachtet, bei denen bereits nach zwei oder drei Belichtungen keine verwertbaren Aufnahmen mehr erzielbar waren, während andererseits auch Belichtungsfolgen mit 40 oder mehr Bildern aufgenommen werden konnten. Der beobachtete frühzeitige Verlust an Streuintensität ist daher auf ein Herauswandern

	$\epsilon_R/\%$	$\sigma_R/\text{MPa}$	$E_f/\text{GPa}$	$E_f/\text{GPa}$	$E_c/E_f$	$\nu_{ca}$	$f_c$
1. Messzeit							
Flachs 3	2,6	593	53,3	23,0	2,3	0,90	0,9823–0,9855
Flachs 7	3,5	385	51,6	11,0	4,7	0,52	0,9664–0,9828
Flachs 8	2,3	553	54,2	24,2	2,2	—	0,9822–0,9865
Flachs 9	1,6	408	62,7	27,0	2,3	0,24	0,9832–0,9870
<i>Mittelwert</i> <sup>†</sup>	<i>2,5</i>	<i>481</i>	<i>56,7</i>	<i>24,7</i>	<i>2,3</i>		
2. Messzeit							
Flachs 1	1,4	286	82,7	23,4	3,5	—	0,9893–0,9906
Flachs 2 <sup>#</sup>	1,8	870	91,1	48,4	1,9	—	0,9611–0,9892
Flachs 3	0,7	226	169,2	29,8	5,7	—	0,9792–0,9819
Flachs 10	1,0	286	82,2	29,7	2,8	—	0,9846–0,9877
<i>Mittelwert</i> <sup>‡</sup>	<i>1,1</i>	<i>485</i>	<i>85,3</i>	<i>33,8</i>	<i>2,7</i>		

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der am ID13 (ESRF) gemessenen Proben aus einzelnen Flachsfasern. Es sind die gleichen Größen wie in Tab. 6.2 angegeben. <sup>†</sup>Ohne Flachs 7, <sup>‡</sup>ohne Flachs 3, <sup>#</sup>Probe bestand aus zwei Fasern.

der Faser aus dem Fokus des Synchrotronstrahls zurückzuführen. Dies kann entweder durch eine nicht vollständig parallele Ausrichtung der Faser zur Zugrichtung bei der Montage in die Streckzelle verursacht werden, was zu einer zusätzlichen Querbewegung der Faser während des Zugversuches führt, oder aber durch ein leichtes Verbiegen des Montagerahmens beim Einsetzen in die Streckzelle, was unter Umständen zu einer Verringerung des eigentlichen Abstandes der Befestigungsstellen der Faser und damit zu einem anfänglichen Durchhängen der Faser führt.

Die Faser in Abbildung 6.12 zeigt über den gesamten Bereich bis zum Erreichen der Bruchdehnung bei 2,6% mit einer maximalen Spannung  $\sigma_{max} = 693 \text{ MPa}$  ein vollständig elastisches Verhalten. Die kristallinen Bereiche der Faser werden über den ausgemessenen Bereich ebenfalls vollständig elastisch gedehnt. Die Elastizitätsmoduln der Faser sowie der Kristalle ergeben sich unter Einbeziehung der systematischen Fehler, die aus der Unsicherheit bei der Bestimmung von Faserlänge und Durchmesser herrühren, zu  $E_f = (23,0 \pm 2,5) \text{ GPa}$  und  $E_c = (53,3 \pm 5,9) \text{ GPa}$ . Die Poissonzahl dieser Probe ergibt sich zu  $\nu = 0,45$ . Die Orientierungsfunktion verbessert sich während des Streckvorganges nur leicht, der anfängliche Wert von  $f_c = 0,9823$  ist im Vergleich zu den Messungen an Faserbündeln bereits sehr hoch. Alle Messungen an der ESRF führten zu ähnlichen Ergebnissen. In Tabelle 6.3 sind alle Messungen an einzelnen Flachsfasern, die am ID13 der ESRF vorgenommen wurden, zusammengefasst. Im weiteren Verlauf des Kapitel folgt eine Diskussion der einzelnen Aspekte der Messungen.

### Elastizitätsmoduln

Zwei der Proben weisen ein gegenüber den anderen Proben mehr als doppelt so hohes Verhältnis der Elastizitätsmoduln von Faser und Kristall  $E_c/E_f$  auf und sind nicht zur Berechnung der verschiedenen Mittelwerte herangezogen worden. Während sich für Probe „7“ der ersten Messzeit ein sehr niedriger Wert des Elastizitätsmoduls der Faser als Ganzes findet, weist die Probe „3“ aus der zweiten Messzeit einen sehr hohen kristallinen Elastizitätsmodul auf. Ersteres erklärt sich zwanglos aus dem Vorhandensein eines mechanisch schwächeren Abschnittes entlang der Faser, der stärker als der Rest des Materials gedehnt wurde und somit zu einem niedrigeren Elastizitätsmodul der Gesamtfaser führt. Für den zweiten Fall ist eine Erklärung nur unter der Annahme möglich, dass in dem mittels Röntgendiffraktion untersuchten Abschnitt der Faser die Kristalle nur ein Teil der Spannung, die an die Faser angelegt wurde, von den Kristallen aufgenommen wird.

Die Werte für die Bruchdehnung und die maximal erreichte Spannung, die während der ersten der beiden Messzeiten bestimmt wurden, liegen mit  $\epsilon_R = 2,5\%$  und  $\sigma_r = 481$  MPa in der Größenordnung der aus den Messungen an Faserbündeln gewonnenen Ergebnissen. Die tendenziell niedrigeren Werte, die sich aus der zweiten Messzeit ergeben, deuten auf eine erhebliche Schädigung der Probe im Verlauf des Experimentes hin, da die Fasern aus derselben Probencharge wie die Fasern der ersten Messzeit stammen. Als Grund für eine solche Schädigung kommt eine hohe Belastung durch die Röntgenstrahlung selber in Frage. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Bruchdehnung durch eine Verkürzung der Belichtungsdauer für ein Diffraktogramm von 10 s auf 3 s erheblich gesteigert werden konnte.

Betrachtet man die aus den Messungen gewonnenen Elastizitätsmoduln für die Faser und die Kristalle, so fällt die systematische Abweichung der Werte zwischen erster und zweiter Messzeit ins Auge. Während die Werte innerhalb einer Messzeit nahe beieinander liegen und auch das Verhältnis  $E_c/E_f$  mit 2,4 respektive 2,7 annähernd gleich ist, liegen die Werte für die Elastizitätsmoduln der zweiten Messung um etwa 50% über denen der ersten Messung. Die Werte aus der zweiten Messzeit stimmen gut mit den in anderen Arbeiten gefundenen Elastizitätsmoduln überein (Ishikawa u. a. 1997) und liegen auch in der Größenordnung der Messungen der Faserbündel. Die Werte aus der ersten Messzeit fallen dahingegen zu niedrig aus. Gleiches gilt daher auch für das Verhältnis  $E_c/E_f$ , das von Ishikawa u. a. mit etwa 4 angegeben wird.

Ein Fehler bei der Bestimmung der Faserdurchmesser als Ursache scheidet aus, da die gemessenen Radii der Fasern (Tab. 6.4) für beide Messzeiten nur um etwa 10% voneinander abweichen und auch mit dem in Kapitel 6.1.2 bestimmten Wert von  $r = 8$   $\mu\text{m}$  übereinstimmen. Während die Abweichung des Elastizitätsmoduls der Faser noch durch die hohe Bandbreite an Werten, die für natürliche Materialien typisch ist, erklärt werden kann, greift diese Erklärung für die Abweichungen des Elastizitätsmoduls der Kristalle nicht. Eine Fehlerquelle liegt in der vergleichsweise starken geometrischen Verzerrung der auf der ersten Messzeit aufgenommenen Diffraktogramme, die durch die Verwendung des Detektors der Firma Photonic Science entstehen. Da die aufzulösenden Änderungen im Streubild sehr gering sind (typischerweise wenige Pixel), kann es selbst bei einer Korrektur, wie sie bei der Weiterverarbeitung der Daten vorgenommen wurde, immer noch zu

1. Messzeit	r / $\mu\text{m}$	2. Messzeit	r / $\mu\text{m}$
Flachs 3	8,0	Flachs 1	7,4
Flachs 7	13,4	Flachs 2 <sup>#</sup>	5,9
			5,1
Flachs 8	6,1	Flachs 3	8,5
Flachs 9	4,6	Flachs 10	8,6
<i>Mittelwert</i>	<i>8,0</i>		<i>7,1</i>

Tabelle 6.4: Durchmesser der am ID13 (ESRF) gemessenen Fasern. Der Fehler beträgt 5%. <sup>#</sup>Probe bestand aus zwei Fasern.

Abweichungen von dem eigentlichen Streubild kommen, die dann zu einer systematischen Verfälschung der Daten führen.

### Poissonzahl

Die Bestimmung der Poissonzahl war lediglich aus drei Messungen möglich, in allen anderen Fällen war die Streuung der aus den reduzierten Diffraktogrammdaten gewonnenen Werte für die Dehnung in Längs- und Querrichtung der Zellulosekristalle zu groß. Im Besonderen war für die Fasern, die während der zweiten Messzeit untersucht wurden, trotz hoher Intensität keine stabile Anpassung der 200 Reflexe möglich. Die bei den Fasern der ersten Messung bestimmten Werte weisen eine große Bandbreite auf, liegen aber im Mittel mit  $\nu \simeq 0,54$  in der Nähe des aus den Messungen an Faserbündeln gewonnenen Wertes von  $\nu \simeq 0,46$ .

### Hermans'sche Orientierungsfunktion

Abbildung 6.13 zeigt den Verlauf der Hermans'schen Orientierungsfunktion für die am ID13 gemessenen einzelnen Flachsfasern aus der ersten Messzeit. Lediglich bei einer Faser ist eine signifikante Verbesserung der Ausrichtung der kristallinen Bereiche zu erkennen, die anfängliche Orientierung war in diesem Fall im Vergleich zu den anderen Messungen deutlich niedriger. Für die anderen Proben ist eine leichte Tendenz zu einer Verbesserung der Orientierung erkennbar, die Bandbreite der vorgefundenen Werte nimmt mit zunehmender Dehnung ab. Der Vorgang der Ausrichtung erfolgt innerhalb des ersten Prozentes der Dehnung der Faser, im weiteren Verlauf des Streckvorganges wird ein für alle Fasern ähnlich hoher stationärer Wert der Orientierungsfunktion erreicht. Die Fasern aus der zweiten Messzeit zeigen ein ähnliches Verhalten, auch hier wies lediglich eine von vier Fasern einen sehr niedrigen Anfangswert auf, der sich bei einer Dehnung der Faser von etwa einem Prozent auf den Maximalwert verbessert hatte. Insgesamt zeigen die Fasern eine höhere Bandbreite der Orientierungsfunktion als die Fasern der ersten Messung. Die erreichten Endwerte liegen etwas höher als die aus den Messungen an Faserbündeln gefundenen Werten (Tab. 6.2). Die vergleichsweise niedrige Anfangsorientierung der Probe „Flachs 7“ kann, da eine einzelne Faser untersucht wurde, offensichtlich nicht wie im

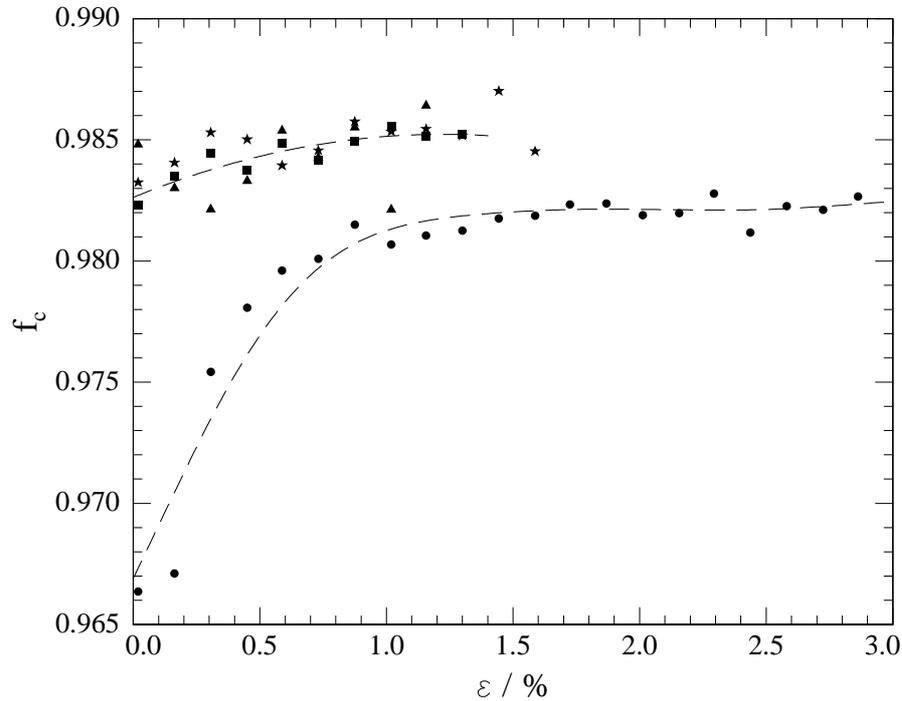


Abbildung 6.13: Verlauf der Hermans'schen Orientierungsfunktion  $f_c$  für die Flachsfaser aus der ersten Messzeit aufgetragen gegen die Dehnung der Faser. Die eingezeichneten Kurven dienen lediglich der Verdeutlichung. Quadrate: Flachs 3, Kreise: Flachs 7, Dreiecke: Flachs 8, Sterne: Flachs 9.

Fall der Messungen an Bündeln durch eine makroskopische Ausrichtung von mehreren Fasern erklärt werden. Stattdessen deutet sie auf das Vorhandensein eines schlecht orientierten Bereiches innerhalb der Faser hin. Solche Inhomogenitäten, wie sie bei Proben natürlichen Ursprungs auftreten, wurden im Rahmen der im folgenden Unterkapitel vorgestellten Messung noch genauer untersucht (Kap. 6.4.3).

### Makroskopische Faserdehnung

In Abbildung 6.14 ist ein Ausschnitt des unteren Bereiches der makroskopischen Spannungs-Dehnungskurve der Probe „Flachs 3“ zusammen mit der Anpassungsgeraden durch alle Punkte der Messkurve bis zum Riss der Faser bei  $\epsilon_R = 2,6\%$  gezeigt. Nach einem anfänglichen Anstieg der Kurve ist eine Abweichung der Kurve von der Anpassungsgeraden zunächst zu höheren Werten und dann zu niedrigeren Werten zu erkennen. Obwohl die Abweichungen von der Anpassungsgeraden innerhalb des Fehlerschlauches der Messdaten liegen, ist ein systematisches Verhalten erkennbar. Um diese Abweichung besser sichtbar zu machen, wurde die Ableitung der Spannungs-Dehnungskurve berechnet. Zur Bildung der numerischen Ableitung der Kurve muss eine Glättung oder eine Anpassung der Daten unternommen werden, da die Auflösung des Kraftsensors zu einem stufenförmigen Ansteigen der Spannungs-Dehnungskurve führt. Dabei kommen auf einen Schritt

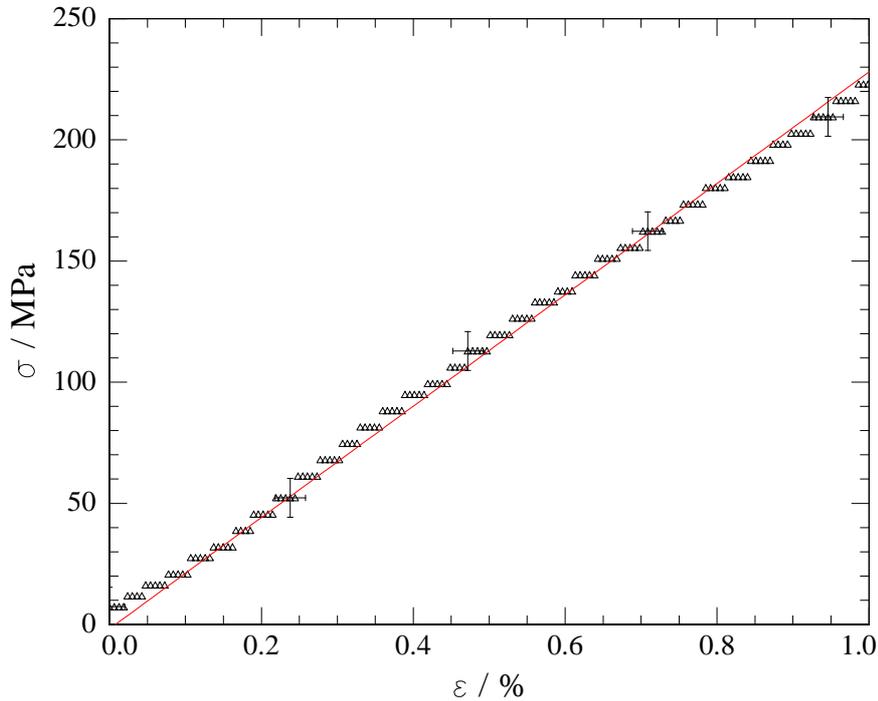


Abbildung 6.14: Vergrößerung des unteren Abschnittes aus der Spannungs-Dehnungs-kurve der Faser aus Abb. 6.12. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade ist für alle Punkte bis zum Bruch der Faser berechnet worden.

etwa vier bis fünf Messpunkte. Gängige Algorithmen zur Bildung einer numerischen Ableitung führen hier in der Regel zu Artefakten in Form von starken Schwankungen der Ableitung an den Sprungstellen der Messkurve, da sie nur die unmittelbaren Nachbarpunkte für die Berechnung heranziehen. Zur Glättung der Messdaten wurde ein Filter auf Basis einer Fast-Fourier-Transformation mit einer Bandbreite von 50 Punkten eingesetzt. Er hat die Funktion eines Tiefpasses und filtert die als Oszillationen mit einer annähernd konstanten Periode über der Spannungsdehnungskurve liegenden Sprünge heraus.

Abbildung 6.15 zeigt die numerische Ableitung für drei Proben aus der ersten Messzeit. Ein ähnlicher Verlauf konnte für alle gemessenen Flachsfasern festgestellt werden. Der Verlauf der Ableitung entspricht dem optischen Eindruck des Verlaufes der Spannungs-Dehnungskurve. Nach einem anfänglichen Anstieg, der durch das Geradeziehen der noch nicht vollständig gespannten Faser verursacht wird, folgt nach Überschreiten eines Maximalwertes ein Abfall, der dann in einem konstanten Wert mündet, der der Steigung der Anpassungsgeraden entspricht. Für die Probe „Flachs 7“ ist der Mittelwert für Dehnungswerte größer als 1% eingezeichnet. Er stimmt innerhalb des Fehlers mit dem in Tabelle 6.3 gegebenen Wert überein und liegt etwa 10% bis 20% unterhalb des Maximalwertes.

Als Erklärung für dieses Verhaltens bieten sich Einschwingvorgänge der Apparatur (Kraftsensor und Piezosystem), Änderungen des Mikroklimas innerhalb der Messhütte sowie eine strukturelle Änderung innerhalb der Faser an. Während ersteres experimentell

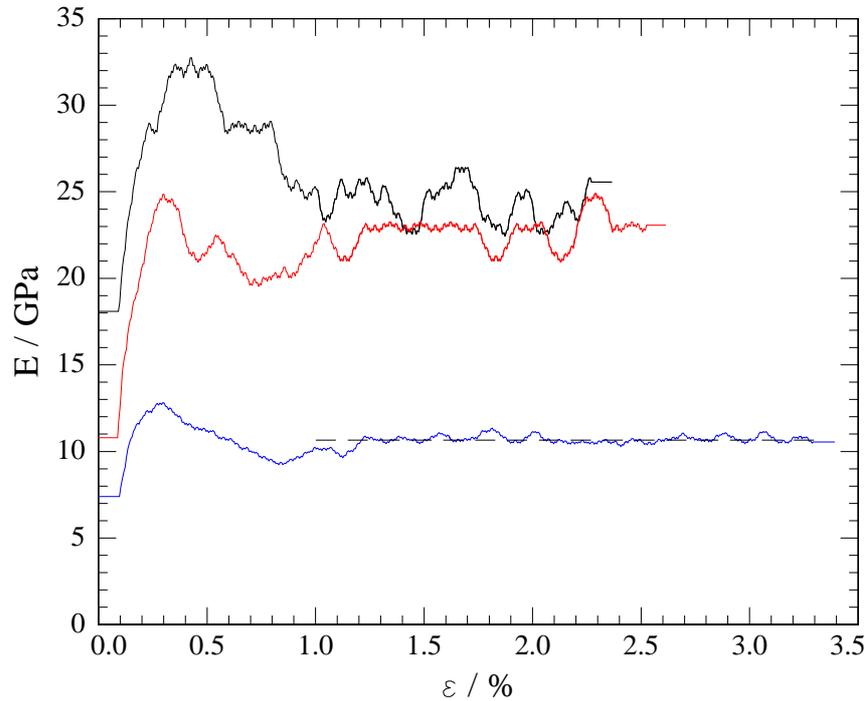


Abbildung 6.15: Ableitung der Spannungs-Dehnungskurven der Flachsfasern „3“ (rot), „7“ (blau) und „8“ (schwarz) der ersten Messzeit am ID13. Für Faser „7“ ist der Mittelwert des Elastizitätsmoduls von  $E = 10,6$  GPa für Dehnungswerte von  $\epsilon = 1\%$  bis  $\epsilon = 3,4\%$  eingezeichnet (— —).

nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte, kommen Schwankungen des Mikroklimas nach Verlassen der Messhütte, wie etwa Änderungen der Luftfeuchtigkeit oder der Temperatur, die eine Kontraktion oder Relaxation der Faser verursachen würden, nicht in Frage, da die Zeitspanne zwischen Verschließen der Messhütte und Messbeginn von Probe zu Probe stark variierte, der Abfall des Elastizitätsmoduls aber bei allen gemessenen Fasern innerhalb der gleichen Zeitspanne nach Beginn des Streckvorganges einsetzt. Ein Ansatz für eine Erklärung auf Basis struktureller Änderungen könnte sich aus einem Vergleich mit Messungen an einzelnen Holzzellen ergeben, die eine ähnliche morphologische Struktur wie Flachs aufweisen, allerdings noch einen zusätzlichen Parameter mit erheblicher Bedeutung für das mechanische Verhalten aufweist, den Mikroibrillenwinkel  $\mu$  (Kap. 1.1.4) (Preston 1974; Reiterer u. a. 1999; Watanabe und Norimoto 2000). Im Folgenden wird eine solche Messung vorgestellt.

### Frühholz

Im Rahmen der ersten Messzeit am ID13 wurden auch Zugexperimente an einzelnen Holzzellen aus *Picea abies* (L.) Karst. (Fichte) durchgeführt. Das gezeigte Verhalten der Spannungs-Dehnungskurve einer Flachsfaser weist eine Ähnlichkeit zu dem Spannungs-Dehnungsverhalten einzelner Holzzellen aus Frühholzjahresringen auf, die eine ausge-

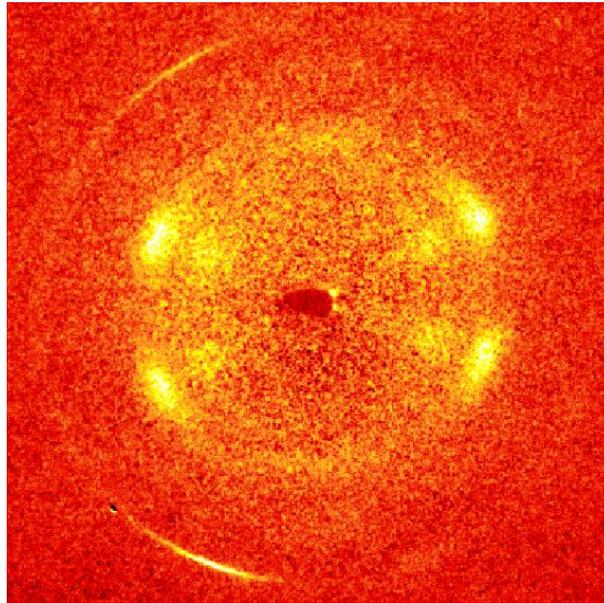


Abbildung 6.16: Diffraktogramm einer einzelnen Holzzelle aus Frühholz (Mittelwert aus zehn Aufnahmen). Die Streubilder, die durch die Vorder- sowie die Rückwand der Zelle hervorgerufen werden, sind deutlich voneinander getrennt zu erkennen. Der doppelte Mikrofibrillenwinkel ist direkt als der azimuthale Abstand der jeweiligen 200 Reflexe ablesbar.

prägte Streckgrenze besitzt, was sich als Abfall des Elastizitätsmoduls bemerkbar macht (Abb. 6.17). Die Zelle wurde auf mechanischem Weg, d. h. ohne Einsatz von Chemikalien, die die Zellwand angreifen können, aus dem im Frühjahr entstandenen Teils eines Jahresringes einer Fichte herauspräpariert (Burgert u. a. 2002). Die Präparation wurde von I. Burgert, MPI Potsdam, durchgeführt. Die Zellen (Tracheiden) sind typischerweise etwa 3 mm lang und besitzen einen Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  bis 40  $\mu\text{m}$ .

In Abbildung 6.16 ist ein für Frühholzzellen typisches Diffraktogramm gezeigt. Zur Verbesserung der Statistik ist hier ein Mittelwert aus 10 Aufnahmen gebildet worden. Es sind zwei überlagerte Diffraktogramme von Zellulose I zu erkennen. Während eines von der Vorderseite der Zellwand herrührt, wird das zweite Diffraktionsbild von der entsprechenden Rückwand erzeugt. Aus dem azimuthalen Winkel zwischen den 200-Reflexen dieser beiden Diffraktogramme ist direkt der Mikrofibrillenwinkel  $\mu$  ablesbar. Es gilt für den Winkel  $\alpha$  zwischen den beiden Reflexen  $\mu = \alpha/2$ .

Nach einem anfänglich steilen Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve wird bei einer Dehnung von etwa 2% der Elastizitätsmodul geringer. Die Kurve setzt sich dann bis zum Riss der Holzzelle bei etwa 6% linear fort. Die mikroskopische Spannungs-Dehnungskurve der Kristalle ist in Abbildung 6.18 gezeigt. Bis zum Erreichen des Überganges von hohem zu niedrigem Elastizitätsmodul der Faser verläuft die Dehnung der Mikrofibrillen linear, nach Überschreiten dieses Punktes ist keine eindeutige Tendenz mehr zu erkennen, die Dehnung der Kristalle nimmt nicht mehr oder kaum noch zu. Die weitere Dehnung der Zelle wird ab diesem Punkt durch eine Veränderung des in Holzzellen mit über 25° gegenüber Flachs sehr viel größeren Mikrofibrillenwinkels  $\mu$  vermittelt. Wie in Abbildung 6.18

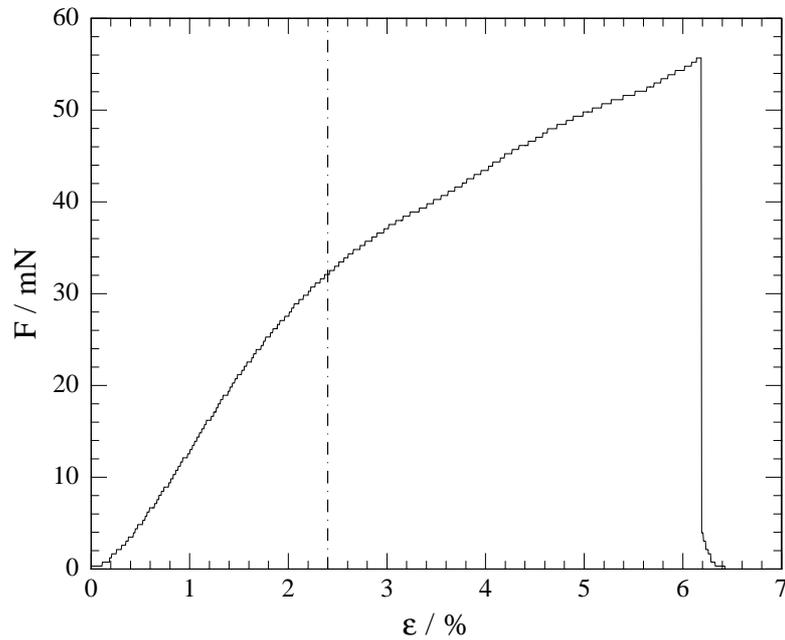


Abbildung 6.17: Kraft-Dehnungskurve einer einzelnen Holzzelle aus Frühholz. Bei einer Dehnung von 2% ist ein Absinken des Elastizitätsmoduls zu beobachten. Die Zelle riss bei einer Dehnung von etwa 6%.

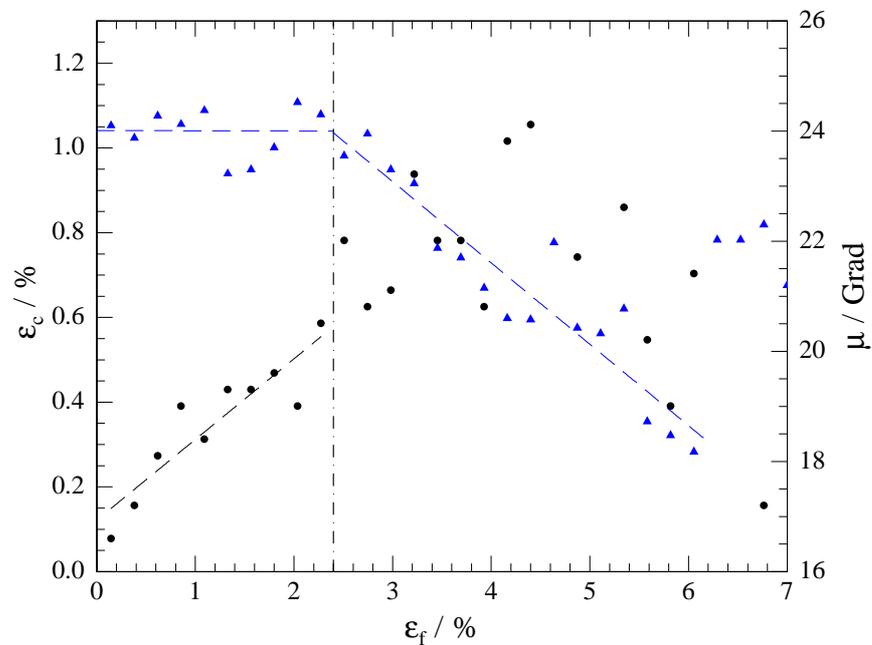


Abbildung 6.18: Dehnung der Mikrofibrillen  $\epsilon_c$  (Kreise) sowie Mikrofibrillenwinkel  $\mu$  (Dreiecke) aufgetragen gegen die Dehnung der Faser  $\epsilon_f$  für die Faser aus Abb. 6.18. Die eingezeichneten Geraden dienen lediglich der Verdeutlichung.

zu erkennen ist, bleibt der Mikrofibrillenwinkel während der ersten Phase der Dehnung gegenüber seinem ursprünglichen Wert unverändert und beginnt erst mit Beginn der zweiten Phase linear mit der weiteren Dehnung abzusinken. Unter der Annahme, dass die Mikrofibrillen selbst nicht gedehnt werden, ergibt sich die durch die Verringerung des Mikrofibrillenwinkels ermöglichte Dehnung der Holzzelle analog zur Verlängerung einer Spirale zu (Keckes u. a. 2003)

$$\epsilon_f = \frac{\cos(\mu + \delta\mu)}{\cos \mu} - 1 \quad . \quad (6.8)$$

Mit den Werten aus Abbildung 6.18 für den Anfangswert des Mikrofibrillenwinkels und dessen Endwert bei Riss der Faser ergibt sich für die Dehnung

$$\epsilon_f = \cos(18^\circ) / \cos(24^\circ) - 1 = 0,041 \quad ,$$

was mit der im Experiment beobachteten Dehnung von 4% zwischen Einsetzen der Veränderung des Mikrofibrillenwinkels und Riss der Faser sehr gut übereinstimmt. Dabei ist zu beachten, dass sich ab diesem Punkt in den Daten keine weitere Dehnung der Mikrofibrillen mehr feststellen lässt (Abb. 6.18). Dies bedeutet, dass nach Überschreiten der Streckgrenze in der Spannungs-Dehnungskurve der Holzzelle die Dehnung nur noch durch das Verringern des Spiralwinkels der Zellwand erfolgt und nicht mehr wie zu Beginn des Streckvorhanges durch die Dehnung der Mikrofibrillen. Die sich hieraus für den Zusammenhang zwischen strukturellen Parametern und mechanischen Eigenschaften von natürlichen Fasermaterialien ergebenden Folgerungen werden in Kapitel 7 diskutiert.

### 6.4.3 Abrasterung einer Faser mit Röntgenmikrodiffraction

In der bisherigen Diskussion wurde die Faser als homogenes System betrachtet und die aus den Diffraktionsmessungen gewonnenen Werte für die Orientierungsverteilung und die Gitterabstände der Kristalle als gültig für die gesamte Probe betrachtet. Diese Annahme setzt voraus, dass sich die Dehnungen und Spannungen gleichmäßig über die gesamte Länge und Querschnitt der Faser verteilen. Auf Grund des morphologischen Aufbaus von Polymerfasern ist allerdings zu erwarten, dass dies nicht der Fall ist, da sowohl die Kristallgrößen einer gewissen Schwankungsbreite unterliegen, als auch im Verlauf des Wachstums bzw. der Produktion Defekte entstehen können. Ersteres würde zu lokalen Schwankungen des Elastizitätsmoduls führen. Der Zusammenhang zwischen Kristallgröße und -form und dem Elastizitätsmodul eines Komposites ist durch weitreichende Untersuchungen empirisch gezeigt worden und kann im Rahmen des Modells von Halpin und Tsai (Halpin 1992, S. 161) beschrieben werden (Halpin und Kardos 1972). Ein solches Modell ist auch auf Zellulosefasern und Komposite aus mikrokristalliner Zellulose angewandt worden (Eichhorn und Young 2001) und ist in Kapitel 2.2, Modell (E/Y) beschrieben.

Alle Messungen, die mit Röntgenstreuung an einer Probe vorgenommen werden, stellen eine Mittelung über einen gewissen Probenbereich dar. Bei der Verwendung von konventionellen Strahlgrößen im Bereich von Millimetern bis Submillimetern ist im Rahmen der Untersuchung von Polymerfasern der beleuchtete Probenbereich gegenüber den typischen Kristallabmessungen innerhalb der Faser so groß, dass von einer ausreichenden

Mittelung über eventuell vorhandene Inhomogenitäten ausgegangen werden kann. Wird hingegen ein auf wenige Mikrometer fokussierter Röntgenstrahl verwendet (Röntgenmikrodiffraction,  $\mu$ -XRD), ist diese Annahme bei Kristallgrößen in der Größenordnung von  $l \times d \approx 50 \times 1000 \text{ nm}^2$  unter Umständen nicht mehr gerechtfertigt. Eine Mittelung über weite Bereiche der Probe erfolgt dann nur noch über die durchstrahlte Tiefe der Probe, die bei Fasern im Maximalfall dem Faserdurchmesser entspricht, an den Rändern aber auf Grund des meist annähernd kreisförmigen Querschnitts deutlich geringer ausfällt. Dies kann dazu führen, dass die aus den Diffraktionsaufnahmen gewonnenen Daten nicht mehr repräsentativ für die gesamte Probe sind. Im Einzelfall kann es auch zu einem vollständigen Versagen der Methode kommen (Kap. 3.1.2).

Um eine mögliche Variation der kristallinen Dehnung  $\epsilon_c$  sowie der Orientierungsfunktion der Kristalle  $f_c$  zu überprüfen, wurde eine einzelne Flachsfaser mit einem auf einen Durchmesser von  $2 \text{ }\mu\text{m}$  fokussierten Röntgenstrahl der Länge und Breite nach abgerastert. Der Verstreckvorgang wurde für die Dauer der Aufnahme eines Rasters jeweils unterbrochen und die erreichte Dehnung der Faser unverändert gelassen. Zwischen der weiteren Dehnung und dem Beginn der Messung wurde jeweils einige Minuten gewartet, um den größten Teil der einsetzenden Relaxation abzuwarten. Das Raster bestand aus  $3 \times 9$  Punkten, die in einem horizontalen Abstand von  $4 \text{ }\mu\text{m}$  und einem vertikalen Abstand von  $15 \text{ }\mu\text{m}$  angeordnet waren. Die Spalten waren dabei um je  $5 \text{ }\mu\text{m}$  gegeneinander verschoben, was zu einem diagonalen Rastermuster führt und eine gleichmäßige Verteilung der Messpunkte auf der Faser gewährleistet (Abb. 6.19). Der gesamte überdeckte Bereich auf der Faser lag damit bei etwa  $10 \text{ }\mu\text{m}$  mal  $140 \text{ }\mu\text{m}$ , was etwa dem halben Faserdurchmesser sowie  $4,5\%$  der Faserlänge entspricht. Das Raster wurde in vertikalen Spalten abgefahren, die Belichtungszeit lag bei  $t = 20 \text{ s}$ . Inklusive der Verfahrswege und der Auslesezeit des Detektors konnte so der gemessene Bereich der Faser innerhalb von etwa 15 Minuten einmal abgerastert werden. Nach Ende des Aufnahmezyklus wurde die Faser etwas weiter gestreckt und der nächste Zyklus gestartet. Der gemessene Kraftabfall betrug jeweils etwa  $5 \text{ mN}$ , entsprechend  $15\%$  bis  $20\%$  der zu Beginn des Schrittes anliegenden Kraft. Im Verlauf der Rasteraufnahme sank die anliegende Kraft noch um etwa  $1 \text{ mN}$ . Insgesamt konnte auf diese Weise die Faser bei sechs verschiedenen Spannungswerten untersucht werden. Während der sechsten Messung riss die Faser im Verlauf der 18. Aufnahme. Die untersuchte Faser ging bei der Demontage aus der Streckapparatur verloren. Es konnte daher keine Bestimmung des Faserdurchmessers vorgenommen werden. Es wird statt der Spannung ersatzweise die tatsächlich an die Probe angelegte Zugkraft angegeben, was einen Vergleich der Daten untereinander ermöglicht.

### Dehnung der Kristalle

In Abbildung 6.19 ist die aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelte Dehnung der kristallinen Einheitszelle von Zellulose in  $c$ -Richtung für den mittleren Kraftwert von  $F = 21 \text{ mN}$  sowie für den letzten erreichten Kraftwert von  $F = 40 \text{ mN}$  gezeigt. Die Faser riss bei diesem Kraftwert im Verlauf der Aufnahme des 18. Datenpunktes. Für die letzten zehn Punkte des Rasters nach Bruch der Faser sind stattdessen die Werte, die bei dem vorhergehenden Wert von  $F = 34 \text{ mN}$  ermittelt wurden, angegeben (schraffierte Fläche). In beiden Graphen ist eine deutlich ungleichmäßige Verteilung der Dehnung sowohl in

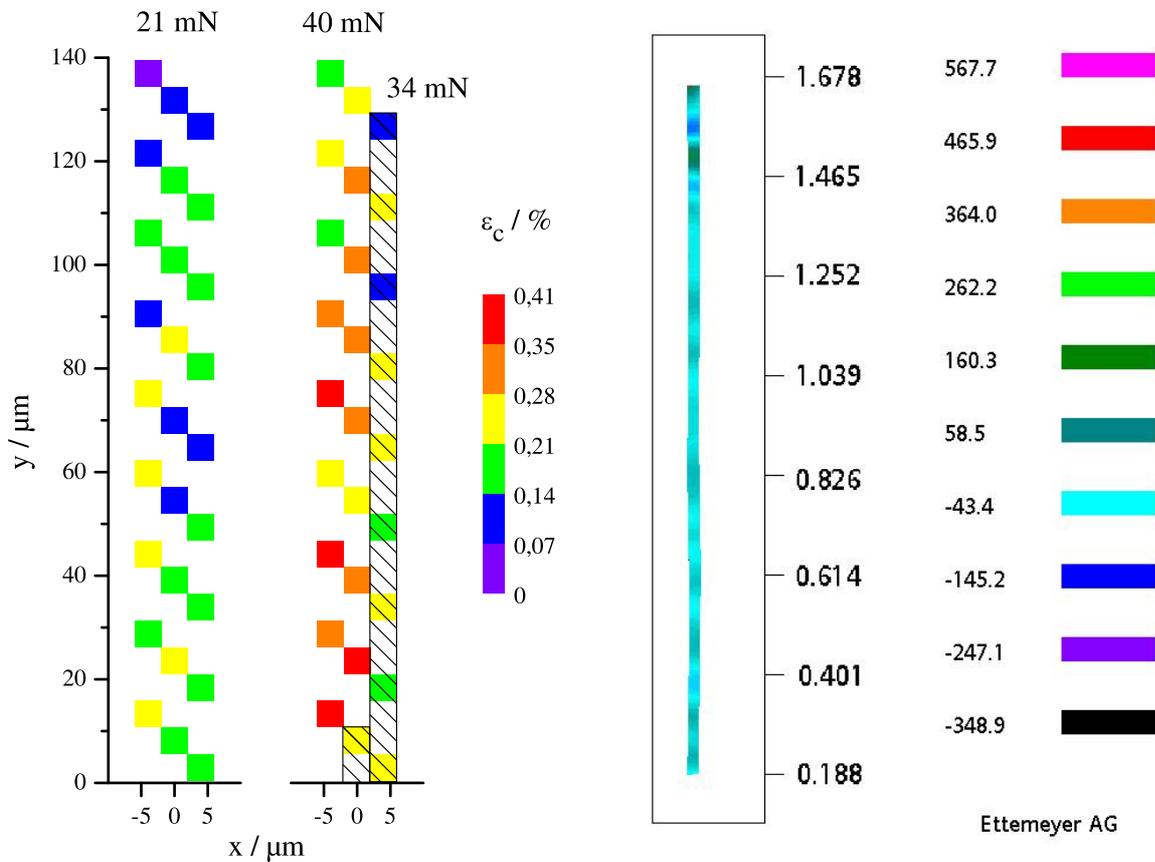


Abbildung 6.19: Relative Dehnung  $\epsilon_c$  der  $c$ -Achse des kristallinen Anteils einer einzelnen Flachsfaser bei einer Zuglast von  $F = 21$  mN und  $F = 40$  mN bzw.  $F = 34$  mN (schraffierte Datenpunkte, s. Text).  $y$ : Längsachse,  $x$ : Querachse der Faser. Die Faser riss bei einer Kraft  $F = 40$  mN während der Aufnahme des 18. Datenpunktes. Der Strahldurchmesser betrug  $2 \mu\text{m}$ . Die Messung wurde am ID13 (ESRF) vorgenommen.

Abbildung 6.20: Relative Dehnung  $\epsilon_f$  einer einzelnen Flachsfaser unter Zugbelastung gemessen mittels Grauwertkorrelation. Die Längen- und Breitenskalierungen sowie die Dehnungswerte sind auf Grund einer fehlenden Kalibrierung nur qualitativer Natur. Die tatsächliche Faserlänge beträgt etwa  $3 \text{ mm}$ , die Breite der Faser ist leicht überhöht dargestellt. Die Messung wurde im Labor der Firma Ettemeyer vorgenommen. Aus (Wegner 2003).

der Länge als auch der Breite der Faser zu erkennen. Während die Faser für  $F = 21$  mN im oberen Bereich nur geringfügig gedehnt wird, zeichnet sich für den unteren linken Bereich eine tendenziell größere Dehnung ab. Auch für  $F = 40$  mN ergibt sich für den unteren Bereich der Faser im Vergleich zum oberen Teil eine größere Dehnung der Kristalle. Die Mittelwerte für  $\epsilon_c$  sind in Tabelle 6.5 für die gesamte Faser sowie getrennt für die obere und untere Faserhälfte aufgeführt. Bei der Berechnung wurden für  $F = 40$  mN nur die tatsächlich vorhandenen Datenpunkte berücksichtigt und keine Substitution mit

	21 mN	40 mN
$\epsilon_{c,Faser} / \%$	0,154	0,302
$\epsilon_{c,unten} / \%$	0,186	0,332
$\epsilon_{c,oben} / \%$	0,124	0,269
$\epsilon_{c,unten}/\epsilon_{c,oben}$	1,50	1,23

Tabelle 6.5: Mittelwerte von  $\epsilon_c$  für die in Abbildung 6.19 gezeigten Rastermessungen. Es sind angegeben der Mittelwert über alle 27 bzw. 17 Datenpunkte ( $\epsilon_{c,Faser}$ ), über die unteren 12 bzw. 7 Datenpunkte ( $\epsilon_{c,unten}$ ) und die oberen 12 bzw. 8 Datenpunkte ( $\epsilon_{c,oben}$ ) sowie das Verhältnis der beiden Mittelwerte für obere und untere Faserhälfte.

Werten aus der Messung für  $F = 34$  mN vorgenommen, die in Abbildung 6.19 zur besseren Illustration des Verhaltens der Faser gezeigt werden. Die Punktezeile auf halber Höhe des Messrasters wurde in beiden Fällen nicht mit einbezogen. Das Verhältnis der Mittelwerte der kristallinen Dehnung von oberer zu unterer Faserhälfte von 1,5 bzw. 1,23 bestätigt die sehr ungleichmäßige Verteilung der in den Kristallen der Faser vorliegenden Dehnung. Für  $F = 34$  mN zeigt sich insgesamt eine Verteilung der Dehnungen, die zwar erkennbar oberhalb der Werte für  $F = 21$  mN, aber deutlich niedriger als für  $F = 40$  mN liegt. Die systematische Abweichung der ermittelten Dehnungen im oberen und unteren Bereich der Faser zeigen zum einen, dass die mit dieser Methode erreichbare Auflösung bei der Bestimmung der Gitterparameter ausreichend ist, um Änderungen von weniger als 0,1% zu detektieren, da andernfalls eine regellose Verteilung der Messwerte über das Raster zu erwarten ist. Zum anderen können systematische Abweichungen bei der Bestimmung des jeweiligen Maximums der Bragg-Reflektion ausgeschlossen werden, da die Datensätze in der Reihenfolge der Aufnahme, das heißt beginnend mit dem oberen linken Rasterpunkt in Spalten abwärts, durch die Integrations- und Anpassungsroutinen abgearbeitet wurden, die zudem für jedes Diffraktogramm neu initialisiert wurden. Auch eine graduelle Schwächung der Kristallstruktur durch Strahlenschäden, die zu einer stärkeren Änderung des Gitterparameters führen würde, ist praktisch auszuschließen, da die in einer Zeile liegenden Punkte um jeweils ein Drittel der gesamten Messdauer für einen Rasterzyklus auseinanderliegen, die drei Spalten aber einen ähnlich systematischen Verlauf der Abweichungen zeigen.

Angesichts dieser Inhomogenitäten in der räumlichen Verteilung der Dehnung der Kristalle ist eine Untersuchung der Faser als Ganzes in Hinblick auf eventuelle Unregelmäßigkeiten in der Faserdehnung entlang der gesamten Faserlänge von Interesse. Abbildung 6.20 zeigt die mittels Grauwertkorrelation (Speckle-Tracking) bestimmte Dehnung  $\epsilon_f$  einer einzelnen Flachsfaser als Ganzes. Die Probe stammt aus derselben Charge wie die für die übrigen Messungen verwendeten Fasern, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Die Messung wurde im Labor der Firma Etemeyer, Elchingen, im Rahmen einer Machbarkeitsstudie mit Hilfe des Speckle-Tracking-Systems Q-390 durchgeführt (Wegner 2003). Bei diesem Verfahren wird eine hochaufgelöste Grauwertaufnahme der Probe angefertigt und die Verschiebung der Grauwerte von Aufnahme zu Aufnahme über einen Korrelationsalgorithmus in relative Dehnungen der Probe umgerechnet. Ei-

ne Übersicht zum Einsatz der Methode der Grauwertkorrelation in der Materialkunde findet sich in (Ettemeyer 2000), ein weitergehende Darstellung des Messprinzips in (Anwander u. a. 2000). Die Faser wurde im Experiment mit Weißlicht beleuchtet und mit der in Kapitel 4.1.1 vorgestellten kleinen Streckapparatur verstreckt. Die Faserlänge betrug  $l \simeq 3$  mm, somit entspricht der in Abbildung 6.19 dargestellte Bereich der Faser etwa einem Drittel Teilstrich in Abbildung 6.20. Weitere Angaben zu Faserdurchmesser oder aufgebrachtener Kraft fehlen ebenso wie eine zur Bestimmung quantitativer Werte notwendige Kalibrierung. Daher sind Aussagen über die tatsächlichen Werte der auftretenden Unterschiede in der Dehnung nicht möglich. Trotz dieser erheblichen Einschränkungen sind deutliche Inhomogenitäten in der Faserdehnung zu sehen. Am oberen Ende der Faser sind im Vergleich zum Rest sehr starke Fluktuationen zu erkennen, was auf eine lokale Schwachstelle der Faser an diesem Ort hindeutet. Die Obergrenze für die räumliche Ausdehnung der Fluktuationen kann aus Abbildung 6.20 zu etwa  $50 \mu\text{m}$  bis  $100 \mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Insgesamt ist die Messung ein deutlicher Beleg für die Richtigkeit der Annahme, dass die Dehnung einer Flachsfaser nicht gleichmäßig an allen Orten der Faser geschieht, sondern dass einzelne Abschnitte einer Faser stärker und andere Abschnitte schwächer gedehnt werden. In Verbindung mit den Röntgenmessungen zeigt sich, dass diese unterschiedlichen Dehnungen nicht nur auf der makroskopischen Ebene der Faser vorkommen, sondern auch in unterschiedlich stark gedehnten Kristallen innerhalb einer Faser wiederzufinden sind.

Um die Größenordnung der Schwankungen innerhalb der Gitterparameter weiter zu quantifizieren und ihre Auswirkungen auf die Messergebnisse abzuschätzen, wurde für jeden Kraftwert der Mittelwert aus allen 27 Messpunkten (17 Messpunkten für  $F = 40$  mN) gebildet. Der Verlauf der über alle Rasterpunkte gemittelten relativen Dehnung in  $c$ -Richtung des Zellulosekristalls ist zusammen mit der makroskopischen Faserdehnung in Abbildung 6.21 wiedergegeben. Für die Datenpunkte der Dehnung der kristallinen Bereiche (blaue Symbole) sind zwei Fehler angegeben. Zum einen der Fehler des Mittelwertes aus der Mittelwertbildung durch die Querstriche auf den Fehlerbalken, zum anderen der Fehler der Einzelmessungen durch den Fehlerbalken selbst. Der Fehlerbalken der Datenpunkte für die makroskopische Dehnung ist wie üblich für die Unsicherheit der einzelnen Messpunkte angegeben (s. Kap. 6.1.1). Auf Grund des nicht bekannten Faserdurchmessers können lediglich die beiden Datensätze untereinander verglichen werden. Durch die Eins-zu-Eins Zuordnung der jeweiligen Datenpunkte ist der Fehler der Kraftwerte für diesen Vergleich nicht von Bedeutung, sie bleiben daher unberücksichtigt.

Die Steigungen der Anpassungsgeraden der beiden Kurven in Abbildung 6.21 ergeben sich zu  $dF/d\epsilon = (143 \pm 1)$  mN/% für die Dehnung der Kristalle sowie unter Berücksichtigung einer Ungenauigkeit von 10% bei der Bestimmung der Faserlänge zu  $dF/d\epsilon = (45 \pm 5)$  mN/%. Das Verhältnis der Steigungen beträgt 3,2, was in guter Übereinstimmung mit den bereits vorgestellten Messungen an Einzelfasern steht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei einer Mittelung über einige hundert Mikrometer Probenlänge, wie sie durch die Verwendung eines entsprechend dimensionierten Röntgenstrahls erreicht werden kann, ein für die Faser typischer Wert für die Dehnung der Kristalle ermittelbar ist. Die ebenfalls in Abbildung 6.21 eingezeichneten Fehler der Einzelmessungen sind ein Maß für die innerhalb des abgerasterten Probenbereichs auftretende Schwankung der re-

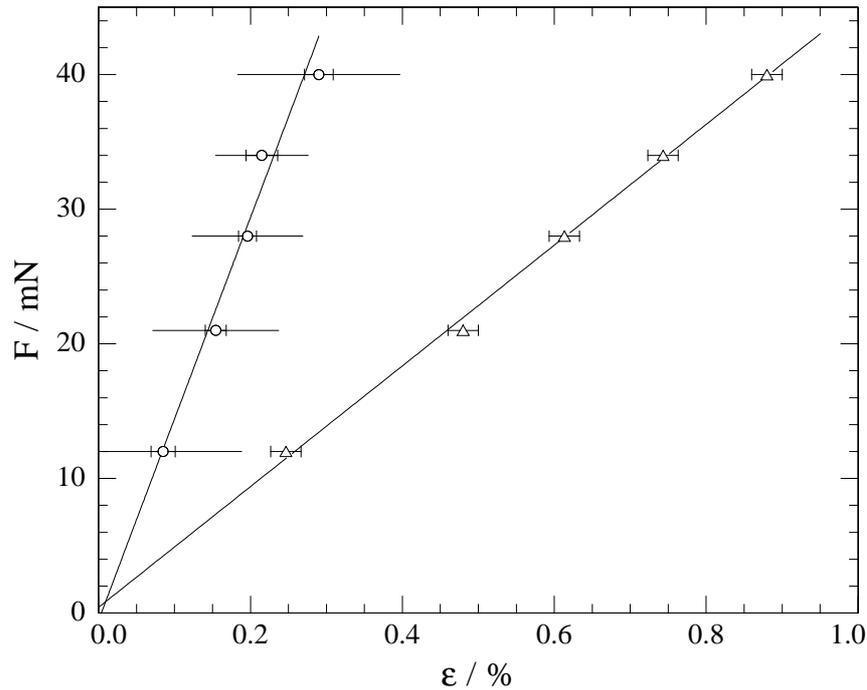


Abbildung 6.21: Kraft-Dehnungs-Kurven der Faser (Dreiecke) und der Kristalle (Kreise) der Rastermessung. Die Punkte der Spannungs-Dehnungs-Kurve der Kristalle sind die Mittelwerte aus allen Punkten des in Abbildung 6.19 gezeigten Rasters für den entsprechenden Kraftwert.

lativen Dehnungen. Da die gemessenen Werte nicht zufällig über diesen Bereich verteilt sind, sondern eine systematische Häufung in bestimmten Teilen aufweisen (s.o.), bedeutet dies für eine Messung mit einem stark fokussierten Strahl unter Umständen eine Abweichung der ermittelten Dehnung systematisch zu höheren bzw. niedrigeren Werten. Dadurch wird bei einer Berechnung der Steigung entsprechend ein Wert ermittelt, der nicht repräsentativ für die gemessene Faser ist. Legt man die in diesem Experiment festgestellten Fehler der Einzelmessungen als eine typische Bandbreite der Schwankungen innerhalb der Faser zugrunde, so beträgt der Fehler des Elastizitätsmoduls, der durch eine einzelne Messung mit einem hochfokussierten Röntgenstrahl an einer Einzelfaser bestimmt wurde, etwa 30%.

Auffällig ist die im Vergleich zu den bereits vorgestellten Messungen sehr niedrige Bruchdehnung der Faser von  $\epsilon_R \simeq 0,9 \%$ . Eine mögliche Erklärung für diesen geringen Wert ist neben einer bereits vor Beginn der Messung vorliegenden Schädigung der Faser eine Schädigung durch die Röntgenstrahlung während der Diffraktionsmessung. Hinweise hierfür sind die Tatsache, dass die Probe erst nach zwei Drittel des Rasterzyklus gebrochen ist und nicht wie häufig im Falle einer Vorschädigung bereits unmittelbar bei der Erhöhung des Zuglast und dies nicht im Bereich der Bestrahlung sondern an einem anderen Punkt auftrat. Die Auswirkungen der Bestrahlung auf die Faser wird im folgenden Kapitel gesondert diskutiert.

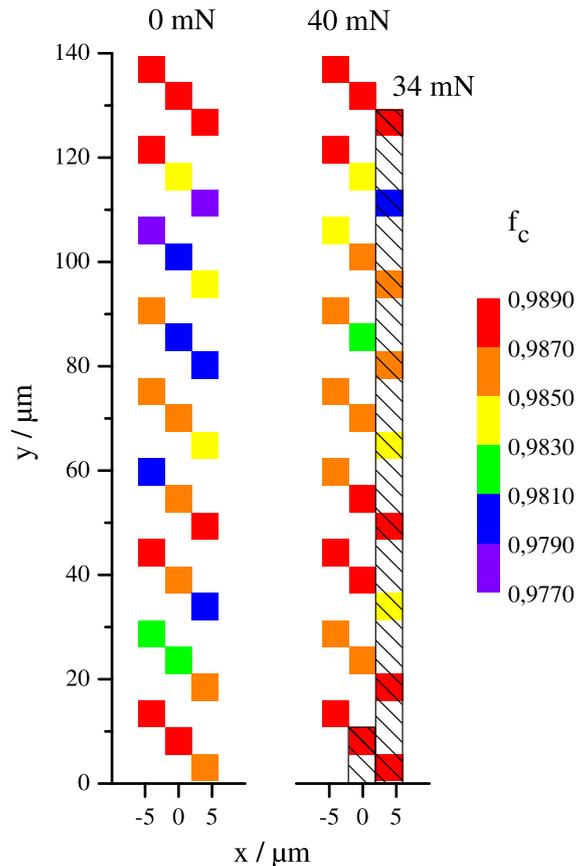


Abbildung 6.22: Hermans'sche Orientierungsfunktion  $f_c$  derselben Faser wie in Abbildung 6.19 für Zugkräfte von 0 mN und 40 mN bzw. 34 mN (schraffierte Datenpunkte).

### Hermans'schen Orientierungsfunktion

In Abbildung 6.22 ist die Hermans'sche Orientierungsfunktion  $f_c$  für die ungespannte Faser ( $F = 0$  mN) sowie die maximal gespannte Faser ( $F = 40$  mN) gezeigt. Wie in Abbildung 6.19 sind auch hier für die letzten 10 Datenpunkte nach Riss der Faser ersatzweise die Werte für den davorgehenden Kraftwert von  $F = 34$  mN eingesetzt (schraffierte Fläche). Die Verteilung der Orientierungsfunktion über den abgerasterten Bereich der Faser ist unregelmäßig. Im Besonderen lässt sich keine ausgeprägte Kern-Hüllen Struktur erkennen, wie sie für Kevlar (Riekel u. a. 1999) und Viskose (Müller u. a. 2000c) gefunden wurden. Bei diesen künstlich hergestellten Fasern ist der äußere Bereich der Faser deutlich besser orientiert als der innere Bereich. Aus den in Tabelle 6.6 aufgeführten Mittelwerten von  $f_c$  lässt sich allerdings ebenso wie für die kristalline Dehnung  $\epsilon_c$  eine Tendenz zu einer Ungleichverteilung zwischen oberem und unterem Teil der Faser feststellen. Für den Bereich der dritten und vierten Zeile von oben ( $y=80 \mu\text{m}$  bis  $y=110 \mu\text{m}$ ) ist für  $F = 0$  mN eine Häufung von weniger orientierten Bereichen zu erkennen. Hier gruppieren sich fünf der insgesamt sieben Messpunkte, für die  $f_c < 0,989$  gilt. In Abbildung 6.23 ist der Verlauf von  $f_c$  gegen die Dehnung der Faser aufgetragen. Während die bereits hoch orientierten Bereiche im unteren Teil der Faser keine wesentliche Verbesserung der Orientierung erkennen lassen (Dreiecke), steigt die Ausrichtung der anfänglich schlechter orientierten Faserbereiche im oberen Abschnitt der Faser signifikant an (Krei-

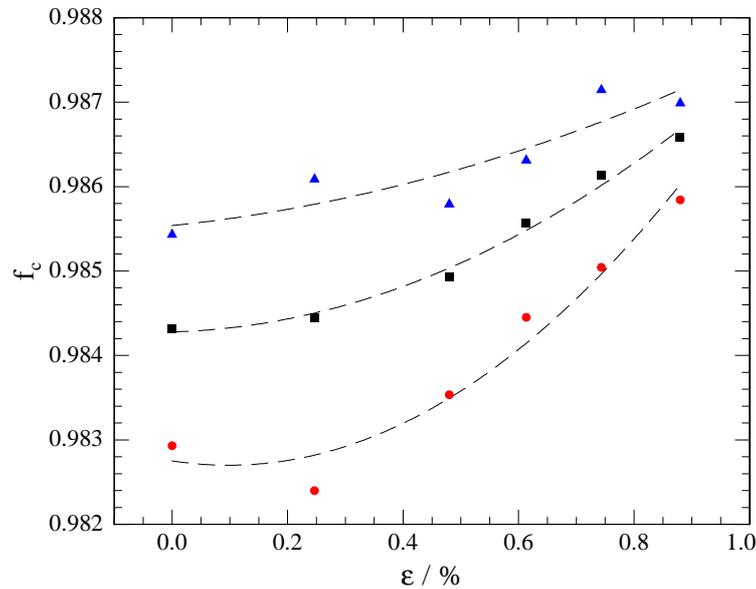


Abbildung 6.23: Verlauf der Hermans'schen Orientierungsfunktion  $f_c$  derselben Faser wie in Abbildung 6.19 für alle gemessenen Kräfte aufgetragen gegen die relative Dehnung der Faser. Gezeigt sind die Mittelwerte über alle Datenpunkte (Quadrate), sowie über die oberen 12 (Kreise) und unteren 12 (Dreiecke) Datenpunkte. Die eingezeichneten Kurven dienen nur der Verdeutlichung.

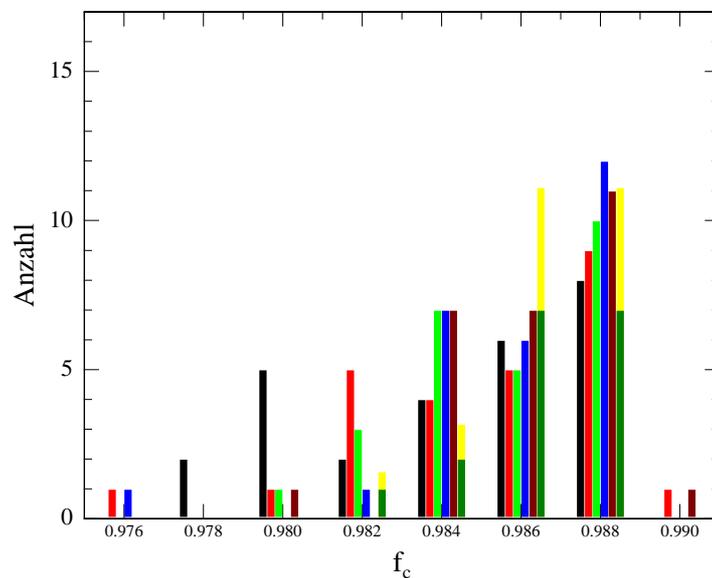


Abbildung 6.24: Histogramm der Hermans'schen Orientierungsfunktion  $f_c$  derselben Faser wie in Abbildung 6.19 für alle gemessenen Kräfte von  $F = 0$  mN (schwarz) bis  $F = 40$  mN (dunkelgrün/gelb). Die Breite der Klassen beträgt 0,002, die Balken sind um die Mitte der jeweiligen Klasse gruppiert. Für  $F = 40$  mN ist die Verteilung für die ersten 17 Datenpunkte bis zum Riss der Faser (dunkelgrün) sowie diese Verteilung normiert auf die Gesamtmesspunkteanzahl von 27 (gelb) gezeigt.

	0 mN	40 mN
$f_{c,Faser} / \%$	0,9843	0,9866
$f_{c,unten} / \%$	0,9855	0,9870
$f_{c,oben} / \%$	0,9829	0,9858
$f_{c,unten} - f_{c,oben}$	0,0026	0,0012

Tabelle 6.6: Mittelwerte von  $f_c$  für die in Abbildung 6.22 gezeigte Rastermessungen. Es sind angegeben der Mittelwert über alle 27 bzw. 17 Datenpunkte, ( $f_{c,Faser}$ ), über die unteren 12 bzw. 7 Datenpunkte ( $f_{c,unten}$ ) und die oberen 12 bzw. 8 Datenpunkte ( $f_{c,oben}$ ) sowie die Differenz der beiden Mittelwerte für obere und untere Faserhälfte.

se). Der Ausrichtungsprozeß ist bei  $F = 40$  mN, was einer Dehnung der Faser von etwa  $\epsilon = 1\%$  entspricht, fast vollständig abgeschlossen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Messungen mit einer konstanten Dehnrates. Das Ausbleiben einer Verbesserung der Orientierung von bereits zu Beginn der Messung besser ausgerichteten Bereichen ist auch in der Mehrzahl der Messungen an einzelnen Fasern beobachtet worden und stellt somit keine Ausnahme dar.

Die Häufigkeitsverteilung der auftretenden Werte ist stark asymmetrisch (Abb. 6.24), die meisten Messpunkte weisen eine hohe Orientierung auf, während einige wenige Bereiche eine deutlich schlechtere Ausrichtung der Mikrofibrillen besitzen. Die Verteilung weist zwei ausgeprägte Maxima auf. Im Verlauf des Streckexperimentes wird diese Verteilung enger, das Maximum bei niedrigeren Werten von  $f_c$  verlagert sich zu höheren Werten, während keine weitere Verbesserung der Orientierung der bereits gut orientierten Bereiche zu erkennen ist. Im Besonderen treten so gut wie keine höheren Werte als der bereits anfänglich vorhandene Maximalwert bei  $F = 0$  mN von  $f_c = 0.989$  auf. Für Kevlar wird ein ähnliches Verhalten beschrieben, bei dem die Verteilung der Orientierungsfunktion sich unter zunehmender Dehnung der Probe zu höheren Werten verlagert, aber einen bestimmten Höchstwert nicht überschreitet (Riekel u. a. 1999).

#### 6.4.4 Zusammenfassung der Messresultate

Die Messungen an einzelnen Flachfasern mit einer **konstanten Dehnrates** bestätigen in Hinblick auf die Elastizitätsmoduln von Faser und Zellulose I Kristall die Ergebnisse der Messungen an Faserbündeln (Kap. 6.3). Insgesamt wird hierbei eine leichte Tendenz zu einem noch niedrigeren kristallinen Elastizitätsmodul festgestellt, der mit  $E_c = 85$  GPA auch unter den bisher gemessenen Werten von  $E_c = 90$  GPa (Ishikawa u. a. 1997) und  $E_c = 130$  GPa (Sakurada und Nakamae 1964) liegt. Das Verhältnis der beiden Elastizitätsmoduln fällt hierdurch gegenüber den Messungen an Faserbündeln etwas niedriger aus. Die beobachtete Bruchdehnung sowie die Maximalspannung liegen für das erste Experiment mit  $\epsilon_R = 2,5\%$  und  $\sigma_r = 481$  MPa im Rahmen der aus den Messungen an Faserbündeln ermittelten Werten. Aus den Messungen der zweiten Messzeit ergeben sich etwa um die Hälfte geringere Werte, was auf eine Schädigung der Proben durch eine hohe Strahlendosis hindeutet (siehe auch Kap. 6.5). Die Ermittlung einer Poissonzahl

war im Rahmen dieser Messungen nicht erfolgreich.

Es konnte eine geringfügige Verbesserung der Orientierung der Mikrofibrillen in Bezug auf die Faserachse festgestellt werden. In einzelnen Fällen wurde eine gegenüber den anderen Proben erheblich schlechtere Orientierung gefunden, die sich im Verlauf des ersten Prozentes an Dehnung erheblich verbesserte, um dann gegen einen probentypischen Grenzwert zu laufen. Die Messungen waren prinzipbedingt frei von eventuellen Artefakten aus Ausrichtungseffekten der Probe auf makroskopischer Ebene. Die gemessenen Werte sind größer als die aus den Messungen an Faserbündeln bestimmten Werte.

In der makroskopischen Spannungs-Dehnungskurve einzelner Flachsfasern konnte eine Abweichung von einem rein elastischen Verhalten festgestellt werden. Der zu Anfang des Experimentes erreichte Elastizitätsmodul fällt nach 0,5% bis 1% der Faserdehnung um 10% bis 20% ab. In Ergänzung dieser Messungen wurden Untersuchungen an einzelnen Holzzellen (Tracheiden) durchgeführt, die als zusätzlichen Parameter einen gegenüber den Flachsfasern deutlich höheren Mikrofibrillenwinkel  $\mu$  besitzen und eine ausgeprägte Streckgrenze aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass die Dehnung der Faser vor Erreichen der Streckgrenze über eine Dehnung der Mikrofibrillen erfolgt, während sie danach mit einer Verringerung des Mikrofibrillenwinkels verknüpft ist.

Die Auswirkungen der für natürliche Materialien typischen Inhomogenitäten im morphologischen Aufbau konnten anhand von Diffraktionmessungen an einzelnen Fasern mit einer hohen örtlichen Auflösung entlang der Probe untersucht werden. Diese  $\mu$ -XRD Messungen zeigen, dass die Verteilung der Dehnung der Kristalle innerhalb der Faser während eines Verstreckens der Faser nicht als homogen angesehen werden kann, sondern ungleich entlang der Faser verteilt ist. Eine solche Inhomogenität konnte durch eine Messung der lokalen Dehnung einer einzelnen Flachsfaser mittels Grauwertkorrelation auch auf makroskopischer Ebene gefunden werden.

Die orts aufgelöste Bestimmung der Orientierungsfunktion ergibt keine Hinweise auf eine definierte Verteilung der Vorzugsorientierung der Kristalle innerhalb der Faser, wie sie z.B. für Viskosefasern in Form einer Kern-Hüllen Struktur gefunden wurde (Müller u. a. 2000c). Dahingegen konnte eine Koinzidenz zwischen dem Grad der Orientierung und der Dehnung der Kristalle gefunden werden. In gering ausgerichteten Bereichen der Faser werden die Kristalle weniger stark gedehnt als in stärker ausgerichteten Bereichen. Insgesamt erhöht sich während des Streckvorganges die Orientierung von anfänglich weniger gut orientierten Bereichen signifikant, während die Orientierung von bereits gut ausgerichteten Bereichen nicht weiter verbessert wird.

## 6.5 Strahlenschäden an den Proben

Wird zur Untersuchung von Materie, insbesondere weicher Materie wie Polymeren, ionisierende Strahlung verwendet, so ist immer der Einfluss dieser Strahlung auf die Probe zu berücksichtigen. Die physikalischen Eigenschaften des Probenmaterials können durch hohe Strahldosen bzw. Dosisleistungen unter Umständen signifikant verändert werden und so das Ergebnis der Messung verfälschen. Um mögliche Schädigungen der Probe durch die Messsonde zu minimieren, ist es daher wünschenswert, die Wechselwirkung von Probe und Strahlung in Form von Absorption und inelastischer Streuung möglichst gering

zu halten. Da die Anteile der unterschiedlichen Wechselwirkungsprozesse der Strahlung mit der Probe materialspezifisch sind, steht für eine bestimmte, zu untersuchende Probe als Möglichkeit zur Reduzierung der aufgenommenen Dosis im Wesentlichen eine Absenkung der Flussdichte des einfallenden Strahls zur Verfügung. Falls die Messungen sowohl eine hohe Zeit- als auch Ortsauflösung benötigen, steht dies im direkten Gegensatz zu der Anforderung, in möglichst kurzer Zeit für einen kleinen Ausschnitt der Probe – also für verhältnismäßig wenig Streuer – ein ausreichend starkes Streusignal zu erhalten. Eine Erhöhung der Energie der einfallenden Strahlung zur Minimierung der eintretenden Schädigungen ist für einen gegebenen experimentellen Aufbau auch für den Fall von Messungen an Synchrotronquellen in der Regel nicht oder nur in sehr engen Grenzen möglich.

Die durch Röntgenstrahlung in eine Probe eingebrachte Energiedosis ist gegeben durch (Krieger und Petzold 1992, Kap. 8.4)

$$D = \frac{dE}{dm} = \frac{dE}{\rho dV} = \frac{\eta}{\rho} E_{\gamma} \Phi t \quad . \quad (6.9)$$

Dabei ist  $E_{\gamma}$  die Energie der einfallenden Photonen,  $\Phi$  die Flußdichte des einfallenden Strahls in Photonen pro Fläche und Zeit,  $t$  die Bestrahlungsdauer sowie  $\eta/\rho$  der Massenenergieabsorptionskoeffizient der Probe bei der Photonenenergie  $E_{\gamma}$ . Letzterer Wert ist mit dem bekannten Massenabschwächungskoeffizienten  $\mu/\rho$  durch  $\eta = E_{kin}/E_{\gamma} \mu$  verbunden.  $E_{kin}$  ist dabei die im Mittel vom Photon auf die Probe übertragene Energie. Da der Massenenergieabsorptionskoeffizient überproportional mit der Energie abfällt, ist die in die Probe eingebrachte Dosis bei der Bestrahlung mit harter Röntgenstrahlung geringer als bei der Bestrahlung mit weicher Röntgenstrahlung.

Für Zellulose, die ausschließlich aus Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt ist, beträgt der Massenenergieabsorptionskoeffizient für eine Photonenenergie von  $E_{\gamma} = 8$  keV etwa  $\eta/\rho = 6,5$  cm<sup>2</sup>/g, und für eine Photonenenergie von  $E_{\gamma} = 13$  keV etwa  $\eta/\rho = 1$  cm<sup>2</sup>/g (Krieger und Petzold 1992; Hubbell und Seltzer 1997). Der Energieübertrag auf die Probe geschieht durch Sekundärelektronen. Die mittlere übertragene Energie pro Photon errechnet sich aus dem Verhältnis  $\eta/\mu$  in diesem Fall zu etwa  $E_{kin} = 12$  keV. Elektronen dieser Energie werden in leichten Materialien innerhalb weniger Mikrometer vollständig absorbiert. Dies bedeutet, dass trotz der sehr geringen Faserabmessungen die gesamte auf Sekundärelektronen übertragene Energie zur Strahlendosis der Faser beiträgt. Für die Messungen am ID13 der ESRF ergibt sich somit bei einer Flussdichte von  $0,3 \cdot 10^{11}$  ph/(s·µm<sup>2</sup>) innerhalb eines auf einen Durchmesser von 2 µm kollimierten Strahls eine Dosisleistung von etwa  $\dot{D} = 8$  MGy/s, bei einer Belichtungszeit von  $t = 3$  s und 10 Aufnahmen erfolgt also eine Strahlenbelastung der Probe von insgesamt  $D = 240$  MGy. Die entsprechende Dosisleistung am A2 des HASYLAB ist auf Grund der gegenüber dem ID13 um etwa 6 Größenordnungen geringeren Flußdichte trotz der etwas niedrigeren Photonenenergie vernachlässigbar gering. Angesichts der sehr hohen Dosis am ID13 stellt sich die Frage nach möglichen Strahlenschäden bei den Untersuchungen an einzelnen Fasern.

Es liegen bis jetzt keine Untersuchungen zur Auswirkung von hochdosierter Röntgenstrahlung auf die mechanischen Materialeigenschaften wie z. B. die Zugfestigkeit von

Zellulosefasern vor. Allerdings sind einige Untersuchungen zur Bestrahlung von Polymerfasern durch Elektronenstrahlen unternommen worden. Ferner liegen Daten zur Strukturveränderung von Zellulosekristallen durch Exposition mit Elektronenstrahlen sowie zur Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlung auf Holz vor.

Newell u. a. haben den Einfluss von Elektronenstrahlen auf die mechanischen Eigenschaften von Kevlar-29 untersucht (Newell u. a. 2002). Kevlar (poly-*p*-phenylene terephthalamide oder kurz PPTA) ist ebenso wie Zellulose ein Kettenmolekül, dessen Monomereinheit ein Ringmolekül enthält und als Faser mit kristallinen Bereichen vorliegt. Die Untersuchungen von Newell an einzelnen Kevlarfasern zeigen bei einer Bestrahlungsdosis von  $D = 1100$  kGy eine Abnahme der Zugfestigkeit in Faserrichtung von etwa 20 %. Gleichzeitig wird eine Abnahme des Faserdurchmessers um etwa 30 % und eine Zunahme der Druckfestigkeit um 30 % beobachtet. Dieses Verhalten wird von den Autoren auf eine durch Radikalbildung verursachte Quervernetzung der Polymerketten erklärt. Ein solcher Mechanismus ist bereits von Woods und Pikaev beschrieben worden (Woods und Pikaev 1994, S. 344). Es ist dabei zu beachten, dass solche Vernetzungen vor allem in den amorphen Anteilen des Polymers zustande kommen, da die Kristallstruktur von Kevlar keinen hohen Grad an Vernetzung zulässt (Sweeny 1992). Zellulose hingegen ist ein Polymer, dass unter Bestrahlung keine Quervernetzung, sondern eine Zerstörung der Polymerketten durch die bei der Bestrahlung freigesetzten Radikale erfährt was unter anderem zu einer höheren Kriechrate der Polymere führt (Woods und Pikaev 1994, S. 365). Es ist daher für Zellulose im Gegensatz zu Kevlar eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften durch Bestrahlung zu erwarten. Woods und Pikaev geben für Zellulose Dosen von 80 kGy als Grenze für „wahrnehmbare Schäden“ und 600 kGy für „schwere Schäden“ an (Woods und Pikaev 1994, S. 366).

Der Einfluss von Elektronenbestrahlung auf die Gitterparameter von Zellulose ist von Revol im Rahmen von elektronenmikroskopischen Untersuchungen untersucht worden (Revol 1985). Die Änderung der Gitterparameter der kristallinen Einheitszelle von Zellulosemikrofibrillen unter dem Einfluss von Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 120 keV wurde über eine größere Spannweite an Elektronendosen gemessen. Die maximal akkumulierte Elektronendosis lag bei  $Q = 2 \cdot 10^{-11}$  C/ $\mu$ m. Dies entspricht bei einem Massenstoßbremsvermögen der Elektronen von  $S/\rho = 4$  MeV $\cdot$ cm<sup>2</sup>/g einer Energiedosis von etwa 8 MGy (Krieger und Petzold 1992, Kap. 8.2). Bei dieser Dosis verschwand das Diffraktionsbild vollständig, was einen vollständigen Verlust der kristallinen Ordnung im bestrahlten Gebiet bedeutet. Während sich der Gitterabstand der *c*-Achse der Einheitszelle nicht ändert, findet in Richtung der *a*-Achse, also in der Richtung quer zu den Glucoseringen des Zellulosemoleküls, eine Aufweitung des Gitters um bis zu 5 % sowie in den Diagonalen der *a*-*b*-Ebene eine Aufweitung um bis zu 2 % statt. Dies deutet darauf hin, dass durch die Bestrahlung vor allem die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen geschädigt werden, während die kovalenten Bindungen entlang der Molekülkette nicht oder nur in geringem Umfang zerstört werden. Erst wenn diese Zerstörung der Bindungen der Zelluloseketten untereinander sehr weit fortgeschritten ist, kommt es zu einer Zerstörung der Periodizität des Gitters und damit zu einem Verlust des Diffraktionsbildes. In (Fengel und Wegener 1984) wird für die Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlung ein Wert von 6,55 MGy gegeben, der zu einer vollständigen Zersetzung der Zellulose in Holz führte. Es

sind Hinweise darauf gefunden worden, dass durch hohe Strahldosen Defekte innerhalb der Zellulosekristalle entstehen, die unter geringen mechanischen Belastungen durch Ultraschallbehandlung zu einer Zerstörung der Kristalle führt (Fengel und Wegener 1984, S. 369).

Bei einer Langzeitbestrahlung einer Faserprobe aus Zellulose II am A2 (HASYLAB) wurde die Strahlungsdosis auf die Probe sukzessive erhöht und in regelmäßigen Abständen ein Diffraktogramm zur Messung der Gitterparameter aufgenommen. Die Faser wurde dabei keiner mechanischen Belastung ausgesetzt. Die gesamte im Experimentverlauf von 30 Minuten akkumulierte Dosis lag nach obiger Schätzung der Flußdichten in der Größenordnung von etwa 2 kGy. Erwartungsgemäß konnte auch nach Ende der Bestrahlung keine Änderung der Gitterparameter festgestellt werden. Da alle Proben, die am A2 gemessen wurden, deutlich geringeren Bestrahlungszeiten ausgesetzt waren, kann eine Schädigung der Proben und eine daraus resultierende Veränderung der Materialeigenschaften ausgeschlossen werden.

Bei den Messungen am ID13 ist angesichts der sehr hohen Dosisleistung eigentlich sowohl eine Herabsetzung der Zugfestigkeit der Faser als auch eine Schädigung der Kristallstruktur zu erwarten.

Da die Befunde von Revol auf eine bevorzugte Schädigung der Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten, ist auch mit einer Zerstörung der zur 1,4- $\beta$ -glykosidischen Bindung parallelen Wasserstoffbrückenbindung entlang der Zellulosekette und damit eine signifikante Herabsetzung des kristallinen Elastizitätsmoduls zu erwarten. Es konnten in den experimentellen Daten der Messungen am ID13 keine direkten Hinweise auf solche Schädigungen gefunden werden. Sowohl der Elastizitätsmodul der Faser als auch der der kristallinen Bereiche liegt im erwarteten Bereich. Allerdings lagen die erreichten Bruchdehnungen teilweise erheblich unterhalb des für die Materialien zu erwartenden Wertes. Im Verlauf der Messzeiten am ID13 konnte beobachtet werden, dass bei einer Verlängerung der Belichtungszeit pro Diffraktogramm von 3 s auf 10 s bei einer Auslesezeit von jeweils 4 s die Fasern bereits nach 3 bis 4 Aufnahmen an der Bestrahlungsstelle rissen. Im Gegensatz dazu ließ eine Belichtungszeit von 3 s Bildserien von bis zu 20 Aufnahmen an ein und derselben Region der Faser zu, was einer deutlich höheren Gesamtdosis entspricht. Diese Abhängigkeit von der Dosisleistung könnte durch eine Schädigung der Faser durch lokalen Überhitzung infolge einer Erhöhung der eingebrachten Wärmelast erklärt werden, was zu einer noch schnelleren Zerstörung führt. Allerdings ist eine quantitative Abschätzung dieses Einflusses nur schwer möglich. Für die Poissonzahl zeigt sich ein unerwarteter Effekt. Während Revol für mechanisch unbelastete Proben eine Aufweitung des Kristallgitters in  $a$ -Richtung beobachtet, kommt es im Fall der hier vorgestellten Experimente zu einer verstärkten Kontraktion des Gitters in dieser Richtung. Auf Grund der geringen Zählraten in den (110)- und ( $1\bar{1}0$ )-Reflexen kann keine Aussage über das Verhalten in  $b$ -Richtung gemacht werden.

Das beobachtete Verhalten zeigt also insgesamt ein widersprüchliches Bild auf. Auf Grund der geringen Datenbasis und der hohen Streubreite der mechanischen Eigenschaften von natürlichen Fasermaterialien ist keine abschließende Aussage zu eventuellen Schädigungen möglich. Systematische Untersuchungen in dieser Richtung sind daher wünschenswert.

# Kapitel 7

## Diskussion

Die in den beiden vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung und Röntgendiffraktion geben eine Vielzahl von Informationen über die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften von zellulosehaltigen Fasermaterialien. Im Folgenden werden die grundlegenden Ansätze zur Beschreibung der Mechanik von Fasermaterialien noch einmal kurz zusammengefasst und dann die Ergebnisse der einzelnen Messungen in Hinblick auf diese Modelle diskutiert. Abschließend erfolgt eine Erläuterung der Implikationen der Ergebnisse für eine neue Modellierung des mechanischen Verhaltens von hochorientierten Zellulosefasern natürlichen Ursprungs.

### **Modellansätze zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Fasern**

Das elastische Verhalten von biologischen Fasermaterialien wird häufig mit Modellen, die ursprünglich für künstliche Polymerfasern entwickelt wurden, beschrieben (Kap. 2.2). Diese Modelle stellen die Probe als ein Zwei-Komponentensystem aus einem Matrixanteil mit einem niedrigen Elastizitätsmodul und einem in diese Matrix eingebetteten Verstärkungsanteil mit hohem Elastizitätsmodul dar. Es werden dabei sowohl serielle (Voigt-Näherung) und parallele (Reuss-Näherung) (Sakurada und Nakamae 1964) Anordnungen dieser beiden Elemente sowie in Abwandlung davon eine Kombination dieser beiden Anordnungen (Eichhorn und Young 2001; Ishikawa u. a. 1997) diskutiert. Die meisten dieser Anordnungen lassen sich in das von Halpin und Tsai (Halpin 1992) entwickelte empirische Modell überführen (McCullough u. a. 1976), mit dem unterschiedliches Materialverhalten zwischen den beiden Grenzfällen der Voigt- und der Reuss-Näherung beschrieben werden kann. Als Parameter gehen in diese Modelle neben den Elastizitätsmoduln der einzelnen Komponenten auch der Kristallinitätsgrad der Probe mit ein (Eichhorn und Young 2001). Die räumliche Verteilung der Kristalle, ihre Form und ihr Längen-zu-Breiten-Verhältnis (Halpin und Kardos 1972) sowie der Grad an Vorzugsorientierung der Kristalle sind hierbei empirische oder semi-empirische Anpassungsparameter, wobei für gewöhnlich auch der Orientierungsgrad als Konstante angesehen wird, d. h. seine Veränderung im Laufe des Dehnungsprozesses wird nicht berücksichtigt (Ganster u. a. 1994). Da sowohl ein hoher Anteil an kristallinen Bereichen als auch ein hohes Maß an Orientierung der Kristalle zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls der Faser führt, die Probe also in Bezug auf Zuglasten zunehmend steifer

wird (McCullough u. a. 1976), führt dies dazu, dass Modellierung nicht alle Eigenschaften der Probe korrekt wiedergibt. Die Materialeigenschaften werden in dieser Formulierung durch gemittelte Werte beschrieben. Die Konstruktion entsprechender Mittelwerte, die ein bestimmtes Material repräsentieren, stellt eine nicht unerhebliche Herausforderung dar (McCullough u. a. 1976), da für gewöhnlich weder eine vollständige mikromechanische Beschreibung des Materials vorliegt noch die genauen Werte für die einzelnen Parameter bekannt sind. So stützt sich z. B. die Berechnung von Eichhorn und Young (Eichhorn und Young 2001) im Rahmen einer allgemeinen Behandlung auf Basis der Halpin-Tsai Gleichungen auf Materialkonstanten, die von Sakurada u. a. unter der Annahme der Reuss-Näherung aus den experimentellen Daten extrahiert wurden (Sakurada und Nakamae 1964). Die Berücksichtigung der morphologischen Eigenschaften des untersuchten Materials sind also von entscheidender Bedeutung für eine korrekte Beschreibung seines mechanischen Verhaltens (Halpin und Kardos 1972).

Das Auftreten einer Streckgrenze, wie sie in vielen Fasermaterialien vorkommt und für gewöhnlich mit einer plastischen Verformung der Probe verbunden ist (Bobeth 1993), wird von diesem Modellierungsansatz nicht beschrieben. Während Materialien mit einem niedrigen Elastizitätsmodul eine mehr oder minder ausgeprägte Streckgrenze aufweisen, weisen Fasern mit einem hohen Elastizitätsmodul für gewöhnlich einen annähernd linearen Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve auf (Morton und Hearle 1993). Allerdings bleibt nach einer Entlastung der Probe bei fast allen Materialien eine gewisse Restdehnung zurück, die um so größer ist, je größer die plastische Verformung innerhalb der Probe ist (Bobeth 1993). Gekennzeichnet wird dieses Verhalten durch das Verhältnis aus rein elastischer Dehnung  $\epsilon_{el}$  und Gesamtdehnung  $\epsilon_{ges}$ . Trotz des annähernd konstanten Elastizitätsmoduls von hochorientierten Bastfasern wie Flachs oder Ramie, der zunächst auf ein rein elastisches Verhalten hindeuten würde, weisen auch diese Fasern einen erheblichen Anteil an plastischer Verformung auf, der wie bei anderen Fasern auch bereits bei kleinsten Dehnungen einsetzt und bis zu 40% der Gesamtdehnung betragen kann (Koch 1955).

Der Verlauf von Kriech- und Relaxationsvorgängen kann durch lineare Kombinationen von elastischen und plastischen Verformungselementen empirisch beschrieben werden (Kap. 2.1.2). Auf molekularer Ebene wird das Auftreten einer Streckgrenze durch strukturelle Änderungen im Matrixmaterial erklärt. Bei der Verstreckung einer teil-kristallinen Faser werden die nicht-kristallinen Kettenmoleküle, aus denen die Matrix aufgebaut ist, mit zunehmender Dehnung der Probe geordnet, und die kristallinen Bereiche werden bevorzugt in Richtung der Faserachse ausgerichtet (Bobeth 1993). Bei Überschreiten einer bestimmten Spannung brechen die Bindungen innerhalb der Matrix auf und der Streckvorgang ebenso wie der Ausrichtungsvorgang der Kristalle kann leichter erfolgen (Bobeth 1993; Northolt und de Vries 1985). Die Gesamtdehnung der Faser setzt sich dabei aus der Dehnung der nicht-kristallinen Bereiche, der Dehnung der kristallinen Bereiche und der durch das „Aufstellen“ der Kristalle verursachten Längenänderung zusammen (Morton und Hearle 1993). In Abbildung 7.1 ist der Effekt der Orientierungsverbesserung für unterschiedliche Morphologien schematisch dargestellt.

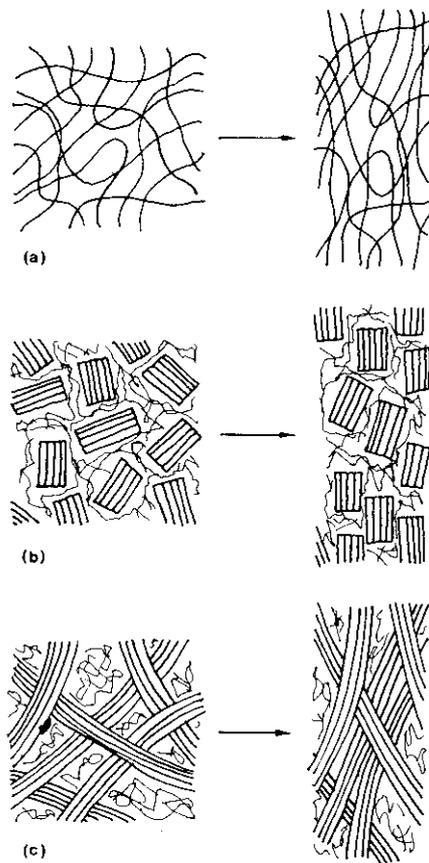


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Orientierungseffektes in Fasermaterialien unter Zugbeanspruchung für (a) ein vernetztes Polymer, (b) einen mizellaren und (c) einen fibrillaren Aufbau. Aus (Morton und Hearle 1993).

## Diskussion der Messungen

Der Formalismus der Halpin-Tsai-Gleichungen bildet einen ausreichenden Rahmen zur Beschreibung des rein elastischen Verhaltens von zellulosehaltigen Fasern natürlichen Ursprungs (Ganster u. a. 1994). Allerdings steht die Aufstellung entsprechender Parameter vor großen Schwierigkeiten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgendiffraktionsmessungen an hochorientierten zellulosehaltigen Fasern deuten darauf hin, dass der Elastizitätsmodul von kristalliner Zellulose sowohl für das Polymorph I als auch das Polymorph II u. U. niedriger ist als bisher angenommen (Kap. 6.3.4 und 6.4.4), was sich mit den Messungen von Ishikawa u. a. (Ishikawa u. a. 1997) deckt. Die von diesen Autoren entwickelte Modellierung führt die Eingangsparameter der Halpin-Tsai-Gleichungen fast vollständig auf experimentell bestimmbare Größen zurück. Als freier Parameter bleibt nur der relative Anteil  $n$  der kristallinen Bereiche an der Gesamtquerschnittsfläche der Faser. Da dieser nicht bekannt ist, ist eine Rückrechnung der Elastizitätsmoduln der Kompositanteile nicht möglich. Eine Abschätzung der Größenordnung dieses Anteils ist unter der Annahme möglich, dass der Hauptanteil der ungeordneten Zellulosemoleküle parallel zu den kristallinen Bereichen angeordnet ist und nur ein geringer Anteil in Serie liegt. Der Wert für  $n$  wird in diesem Fall in der Nähe des Wertes der Kristallinitätsgrades der Probe liegen. Diese Annahme wird zum einen durch die Tatsache gestützt, dass die Kristalle in höheren Pflanzen nur einen geringen Querschnitt (für Flachs etwa  $41 \text{ \AA} \times 44 \text{ \AA}$ , entsprechend etwa 56 Zelluloseketten (Müller u. a. 2000b)) und

damit ein hohes Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis besitzen. Bei Kristallinitätsgraden von 60% bis 70%, wie sie für natürliche Fasermaterialien typisch sind, bedeutet dies, dass zwischen den Kristallen eine Schicht aus lediglich ein bis zwei Lagen ungeordneter Moleküle vorhanden sein muss, um diesen Wert zu erreichen (Müller u. a. 2000b). Zum anderen ist durch Neutronenkleinwinkelstreuungs- und Hydrolyseuntersuchungen eine periodische Unterbrechung der Zellulosemikrofibrillen in Ramie von 150 nm entlang ihrer Längsachse festgestellt worden (Nishiyama u. a. 2003b). Aus den Hydrolyseuntersuchungen geht hervor, dass sich lediglich 1,6% bis 2% der Glukoseeinheiten entlang der Mikrofibrillen in einem ungeordneten Zustand befinden, die innerhalb der ersten 20 Minuten des Hydrolysevorganges aufgelöst werden. Danach findet keine weitere Änderung der Länge der Mikrofibrillen statt, die weitere Hydrolyse geschieht an den Seitenflächen der Mikrofibrillen (Fengel und Wegener 1984). Die Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuungsmessungen am FOCUS (Kap. 5.2) sind in Übereinstimmung mit diesem Befund und zeigen, dass auch für Zellulose aus Baumwolle und Holzzellstoff der überwiegende Teil der nicht-kristallinen Bereiche parallel zu den Mikrofibrillen angeordnet ist. Legt man für die Mikrofibrillen aus Baumwolle einen Querschnitt von  $49 \text{ \AA} \times 66 \text{ \AA}$  zugrunde, was bedeutet, dass zu jeder Molekülkette an der Oberfläche des Kristalls etwa eine Kette in ungeordnetem Zustand existiert (Müller u. a. 2000b), so ergibt sich aus der Zunahme der Zugänglichkeit für Wasser um 50% ungefähr eine Verdopplung des nicht-kristallin gebundenen Materials in der Probe.

Die Zugversuche an hochorientierten Pflanzenfasern aus Flachs und Ramie deuten auf ein komplexeres mechanisches Verhalten dieser Fasern gegenüber künstlich hergestellten Fasern hin. Es wurden Hinweise auf das Vorhandensein einer schwach ausgeprägten Streckgrenze in diesen Fasertypen gefunden (Kap. 6.4.2). Dies kann nicht im Rahmen der Beschreibung von künstlich hergestellten Polymerfasern erklärt werden, bei dem die strukturellen Änderungen nach dem Aufbrechen der molekularen Bindungen im wesentlichen auf eine Verbesserung der Orientierung der ungeordneten Matrix beschrieben werden. Die nicht-kristallinen Bereiche der Bastfasern sind bereits in hohem Maß entlang der Faserrichtung orientiert (Eichhorn und Young 2001), eine weitere Orientierung im Sinne eines „Geradeziehens“ wurde nach einer Gesamtdehnung der Faser von etwa 1% nicht mehr beobachtet (Kap. 6.4.2). Die ungeordneten Bereiche in Längsrichtung sind mit 2% der Gesamtlänge zu klein, um in größerem Umfang zu einer weiteren Dehnung beizutragen. Auf Grund der morphologischen Besonderheit von Fasern pflanzlichen Ursprungs, eine helixförmige Anordnung der strukturtragenden Elemente zu besitzen, steht zur Beschreibung der Streckvorgänge dieser Materialien als zusätzlicher Parameter der Mikrofibrillenwinkel  $\mu$  zur Verfügung.

Die Messungen an einzelnen Frühholzzellen (Kap. 6.4.2), die gegenüber den Bastfasern aus Flachs oder Ramie einen höheren Mikrofibrillenwinkel aufweisen, zeigen, dass das Überschreiten der Streckgrenze bei diesen Fasern mit einer Änderung des Dehnungsmechanismus verbunden ist. Während bis zum Erreichen der Streckgrenze die Dehnung ohne eine Änderung des Mikrofibrillenwinkels geschieht, wird die Dehnung der Zelle nach Überschreiten der kritischen Spannung nur noch über die Verringerung des Mikrofibrillenwinkels verursacht. Im ersten Teil der Spannungs-Dehnungskurve gilt für das Verhältnis von Faser- zu Kristalldehnung  $\epsilon_f/\epsilon_c \approx 4$ , während im zweiten Teil die Dehnung in

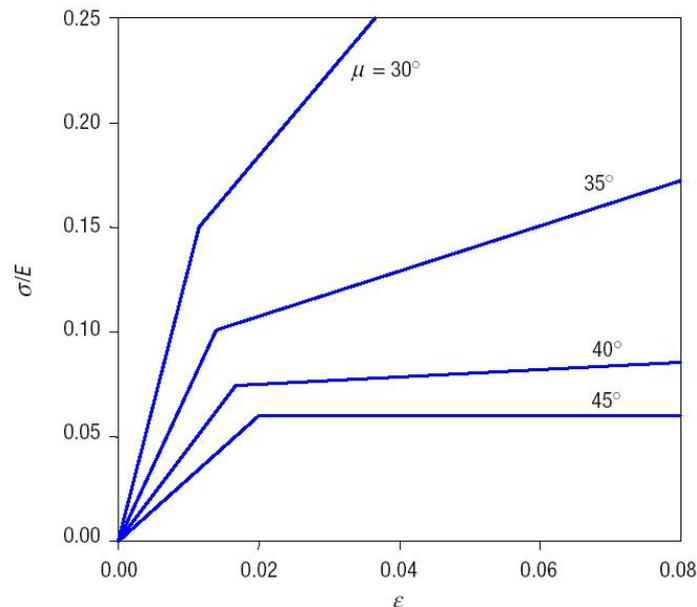


Abbildung 7.2: Schematische Spannungs-Dehnungskurve nach (Keckes u. a. 2003).

etwa konstant bleibt. Dieses Verhalten zeigt, dass das Spannungs-Dehnungsverhalten bis zum Erreichen einer kritischen Spannung im Material durch Modelle zur Mechanik von Kompositmaterialien (s. o.) beschrieben werden kann, während es danach zu einem Versagen des strukturellen Zusammenhalts kommt und sich die fibrillare Struktur entlang der Zugrichtung ausrichten kann.

Für Fasern mit einem kleinen Mikrofibrillenwinkel wie Flachs oder Ramie findet sich keine stark ausgeprägte Streckgrenze. Dies kann im Rahmen eines von Keckes u. a. aufgestellten Modells zur Beschreibung des Deformationsverhaltens von Holzzellen (Keckes u. a. 2003) erklärt werden. Das Spannungs-Dehnungsverhalten wird hier durch

$$\frac{E_f}{\rho_0} = \frac{(\cos^2 \mu - \sin^2 \mu)^2 E}{\sin^4 \mu} + 4 \frac{\cos^2 \mu G}{\sin^2 \mu \rho_0} \quad (7.1)$$

beschrieben, wobei  $\mu$  der Mikrofibrillenwinkel,  $E$  der Elastizitätsmodul der Matrix quer zur Zugrichtung und  $G$  der Schermodul der Matrix,  $\rho$  die Dichte der Matrix und  $E_f$  der resultierende Elastizitätsmodul der Faser in Zugrichtung ist. Die für Holz typische Streckgrenze wird hierbei durch das Einsetzen eines Fließvorganges in der Matrix ab einer materialtypischen kritischen Spannung erklärt. Ab diesem Punkt kann der Schermodul  $G$  vernachlässigt werden, was zu einem plötzlichen Abfall des Elastizitätsmoduls führt. Die aus Gleichung 7.1 resultierende Spannungs-Dehnungskurve ist für verschiedene Mikrofibrillenwinkel  $\mu$  in Abbildung 7.2 schematisch wiedergegeben. Eine Charakteristik des Modells ist, dass der in  $G$  lineare Term mit abnehmendem Mikrofibrillenwinkel  $\mu$  gegenüber dem in  $E$  linearen Term immer mehr zu vernachlässigen ist. Zwar versagt dieses Modell für Mikrofibrillenwinkel kleiner als  $20^\circ$  in der quantitativen Vorhersage des Elastizitätsmoduls der Faser, gibt aber trotzdem eine qualitative Erklärung für das

Verschwanden einer ausgeprägten Streckgrenze in Zellen mit einem geringen Mikrofibrillenwinkel.

### **Hochorientierte natürliche Zellulosefasern**

Der gegenüber anderen Zellulosefasern hohe Elastizitätsmodul und die geringe Bruchdehnung von Bastfasern aus Ramie oder Flachs sind eine Folge ihres morphologischen Aufbaus. Sie besitzen einen hohen Grad an Kristallinität von mehr als 60% und einen sehr hohen Grad an Vorzugsorientierung ihres kristallinen Anteils entlang der Faserachse. Die Kristalle besitzen ein Längen-zu-Breiten Verhältnis von etwa 35:1. Die nicht-kristallinen Bereiche der Faser befinden sich im wesentlichen parallel zu den Kristallen, die in Längsrichtung durch kurze ungeordnete Bereiche miteinander verbunden sind.

Die Dehnung einer solchen Faser erfolgt zum einen durch die Dehnung der Kristalle und zum anderen durch das Geradeziehen der ungeordneten Bereiche sowie zu Beginn des Dehnungsvorgangs durch eine Verbesserung der Orientierung der Mikrofibrillen untereinander. Der Anteil der kristallinen Dehnung an der Faserdehnung beträgt etwa 30% bis 40%, was sich direkt aus dem Verhältnis der entsprechenden Dehnungen untereinander ergibt. Der durch die Ausrichtung der Mikrofibrillen verursachte Anteil trägt bei einer Änderung der mittleren Fehlorientierung von etwa  $4^\circ$  auf  $3^\circ$ , was etwa der experimentell beobachteten Verbesserung der Orientierungsfunktion entspricht, für das erste Prozent der Faserdehnung unter Anlehnung an Formel 6.8 etwa 10% zur Gesamtdehnung bei, danach kommt dieser Prozeß zum Erliegen. Da gezeigt werden konnte, dass lediglich für die eher schlecht orientierten Bereiche eine Verbesserung der Orientierungsfunktion auftritt (Kap. 6.4.3), ist dieser Wert eher als obere Grenze anzusehen. Der verbleibende Anteil an der Dehnung der Faser muss daher in den nicht-kristallinen Bereichen der Faser erfolgen. Der Hauptanteil dieses Materials befindet sich zwischen den Fibrillen und weist bereits eine hohe Vorzugsorientierung auf, sodass eine Dehnung dieser Bereiche ebenfalls nur eingeschränkt möglich ist. Es muss daher zu einer Scherung der ungeordneten Bereiche und damit zu einem Gleiten der Mikrofibrillen relativ zueinander kommen, wodurch insgesamt eine Verlängerung der Faser erfolgen kann.

Während für den Anfangsbereich der Dehnung der Bastfasern eine Modellierung als Kompositfaser im Rahmen der Halpin-Tsai-Gleichungen ausreichend ist, muss für Dehnungen, die größer sind als etwa 0,5%, eine Beschreibung gefunden werden, die die strukturellen Änderungen innerhalb der Faser mit berücksichtigt. Die Tendenz dieser Fasern zu einem hohen Anteil an plastischer Verformung unter Zug sowie das Vorhandensein einer schwach ausgeprägten Streckgrenze kann nur durch das Aufbrechen der molekularen Bindungen innerhalb des Matrixmaterials bei Überschreiten einer kritischen Spannung erklärt werden. In Anlehnung an das Verhalten von Holzfasern ist dann auch bei Bastfasern eine Verringerung des Mikrofibrillenwinkel zu erwarten, was die weitere Dehnung der Faser verursacht.

# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das mechanische Verhalten von Faserproben aus natürlichen (Flachs, Ramie) und künstlich hergestellten (Fortisan) zellulosehaltigen Materialien untersucht. Durch die Kombination von inelastischen Neutronenstreu- sowie Röntgendiffraktionsmessungen konnte der Einfluss axial aufgebrachtener Zugbelastungen auf die morphologische und kristalline Struktur der Probe erfasst werden.

Das niederenergetische Anregungsspektrum von Zellulose natürlichen Ursprungs wurde mittels inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Die Messungen an Fasermaterialien unter Zugbelastung zeigen die Versteifung einer entlang der Faserachse orientierten Bindung bei hohen Spannungen. Durch Messungen an Pulverproben aus Zellulose, die aus Baumwolllinters sowie aus Holzzellstoff gewonnen wurden, wurde der Einfluss der Hydrolyse von Zellulose untersucht. Durch die Hydrolyse kommt es zu einer deutlichen Zunahme der für Wasser zugänglichen Bereiche innerhalb der Probe, die Anzahl der im ungeordneten Bereich befindlichen Zelluloseketten wird im Verlauf dieses Prozesses auf etwa das Doppelte erhöht. Die überwiegende Mehrzahl dieser Ketten werden dabei von den Seitenflächen der annähernd stabförmigen Mikrofibrillen abgelöst. Der universelle Charakter des Anregungsspektrums der nicht-kristallinen Bereiche der Zellulose unabhängig von der Herkunft der Probe und ihres morphologischen Aufbaus wurde durch diese Messungen bestätigt.

Durch Röntgendiffraktionsmessungen an Faserbündeln aus Flachs, Ramie (beide Zellulose I) sowie Fortisan (Zellulose II) wurde der Einfluss von Zugspannungen auf das Kristallgitter von Zellulosemikrofibrillen untersucht. Es wurden sowohl der Elastizitätsmodul  $E_f$  der Fasermaterialien selbst als auch der Elastizitätsmodul der kristallinen Komponente  $E_c$  entlang der Längsachse der Kristalle bestimmt. Durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung hoher Intensität (HASYLAB, Hamburg) konnten diese Messungen erstmals mit einer konstanten Dehnrates durchgeführt werden, der Streckvorgang musste im Unterschied zu bisherigen Untersuchungen nicht zur Aufnahme der Röntgendiffraktogramme unterbrochen werden. Hierdurch konnte der Einfluss von Kriech- oder Relaxationsmechanismen, wie sie bei Zugversuchen unter konstanter Spannung oder konstanter Dehnung auftreten, minimiert werden. Der Elastizitätsmodul der Zellulosekristalle wurde unter der Annahme einer seriellen Anordnung der beiden Komponenten innerhalb der Faser, zu  $E_c = 105$  GPa für Zellulose I und zu  $E_c = 83$  GPa für Zellulose II berechnet. Diese Werte bestätigen die bereits von anderen Autoren in jüngerer Zeit erzielten Resultate (Ishikawa u. a. 1997) und liegen unter den gängigen Literaturwerten von etwa  $E_c = 130$  GPa respektive  $E_c = 90$  GPa. Darüber hinaus konnte erstmals die Poissonzahl von Zellulosekristallen experimentell bestimmt werden. Unter der Annah-

me der Inkompressibilität des Zellulose I Kristalls in Richtung der kristallographischen  $b$ -Achse ergibt sich die Poissonzahl für eine Kontraktion in Richtung des  $a$ -Vektors zu  $\nu_{ca} = 0,46$ . Für Zellulose II, bei der keine Inkompressibilität in Richtung der  $b$ -Achse angenommen werden kann, ergeben sich die Poissonzahlen zu  $\nu_{ca} = 0,32$  und  $\nu_{c,1\bar{1}0} = 0,56$ . Anhand der Messungen an Bündeln aus Regeneratzellulosefasern konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung der Verbesserung der Orientierungsfunktion  $f_c$  der Mikrofibrillen während eines Zugversuches nicht zuverlässig durchgeführt werden kann, da dieser Effekt von der Ausrichtung der Fasern innerhalb des Bündels untereinander mit zunehmender Spannung überlagert wird. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Beiträgen ist bedingt durch das Messprinzip nicht möglich. Eine Beurteilung des Einflusses der Orientierungsfunktion der Mikrofibrillen auf den Mechanismus der Dehnung einer Faserprobe ist daher nicht zu erlangen.

Unter Verwendung hochfokussierter Synchrotronstrahlung (ESRF, Grenoble) konnte die für die Messungen benötigte Probemenge soweit abgesenkt werden, dass Messungen an einzelnen Zellulosefasern möglich wurden. Die Verwendung von einzelnen Fasern erhöht den experimentellen und zeitlichen Aufwand der Messungen auf Grund der sehr kleinen Probenabmessungen beträchtlich. Es wurden daher nur Messungen an Flachsfasern vorgenommen. Im Gegensatz zu den Messungen an Faserbündeln ergibt sich aus den Zugversuchen an einzelnen Flachsfasern bei gleichem Elastizitätsmodul der Fasern ein niedrigerer Elastizitätsmodul der kristallinen Bereiche von  $E_c = 85$  GPa. Die Bestimmung der Orientierungsfunktion  $f_c$  konnte frei von eventuellen Artefakten durch eine nicht vollständig parallele Anordnung der Fasern erfolgen. Die Fasern weisen in der Mehrzahl einen hohen Grad an Orientierung der kristallinen Bereiche in Bezug auf die Faserachse auf, der sich im Verlauf des Streckvorganges nur unwesentlich verbessert. Die Ausrichtung der Mikrofibrillen geschieht dabei innerhalb des ersten Prozents an Dehnung der Faser. In einigen Fällen wurde eine sehr niedrige Anfangsorientierung der untersuchten Faserbereiche beobachtet, die sich aber zu Beginn des Streckvorganges stark verbessert und im weiteren Verlauf einen ähnlich hohen Wert wie bei den anderen Proben erreicht. Generell werden gegenüber den Messungen an Faserbündeln höhere Werte der Orientierungsfunktion erreicht.

Durch die Verwendung eines Fokus der Synchrotronstrahlung von wenigen Mikrometern wurde eine hochaufgelöste Abrasterung einzelner Fasern möglich. Es wurden sowohl für die Dehnung der kristallinen Bereiche einer Faser als auch für den Grad der Ausrichtung der Kristalle Fluktuationen entlang der Faser gefunden. Diese Inhomogenität der Dehnungs- und damit der Lastverteilung während eines Zugversuches konnte für die gesamte Faser durch Bestimmung der lokalen Dehnung durch eine Grauwertkorrelationsmessung bestätigt werden. Die Verbesserung der Orientierungsfunktion erfolgt nicht einheitlich für die gesamte Faser, sondern es werden lediglich die gering orientierten Bereiche ausgerichtet, während die bereits hoch orientierten Bereiche keine Verbesserung der Orientierungsfunktion durchlaufen. Tendenziell werden dabei Bereiche, die bereits zu Beginn der Messung eine hohe Orientierung aufweisen, einer stärkeren Orientierung unterworfen als Bereiche, die anfänglich schwach orientiert sind. Die Faser kann daher in Hinblick auf ihre morphologischen Eigenschaften auf Längenskalen von einigen Mikrometern nicht als ein homogenes Material beschrieben werden.

Die mechanischen Tests an einzelnen Fasern natürlichen Ursprungs haben Hinweise auf einen nicht vollständig linearen Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve von natürlichen Zellulosefasern ergeben. Im Verlauf der Dehnungsversuche an einzelnen Flachsfasern wurde eine deutliche Erniedrigung des Elastizitätsmoduls der Faser ab einer relativen Dehnung der Faser von etwa 0,3% bis 0,4% gemessen. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde ein Vergleich zum mechanischen Verhalten von einzelnen Holzzellen aus Nadelhölzern, die ebenfalls eine faserartige Struktur aufweisen, unternommen. Diese weisen für die Bereiche vor und nach dem Überschreiten der Streckgrenze einen Wechsel des Dehnungsmechanismus auf. Zunächst geschieht die Dehnung der Faser durch eine Dehnung der kristallinen und der nicht-kristallinen Bereiche, während es bei höheren Verformungen zu einem Aufbrechen von Bindungen zwischen den einzelnen Komponenten der Faser kommt. Letzteres führt zum Einsetzen von Fließvorgängen innerhalb des Materials. Für die im Vergleich zu Holzfasern hoch orientierten Fasern aus Flachs und Ramie konnte gezeigt werden, dass der Dehnungsmechanismus ebenfalls mit entsprechenden Änderungen in der morphologischen Struktur verbunden ist. Insgesamt erweist sich die Beschreibung von natürlichen Fasern als einfaches Kompositmaterial bestehend aus zwei Phasen als nicht vollständig. Im Besonderen ist die Annahme einer rein seriellen Anordnung der Elemente einer Zellulosefaser nicht haltbar. Stattdessen müssen bei der Modellierung der Einfluss der morphologischen Eigenheiten der Fasern sowie die strukturellen Veränderungen im Gefüge aus kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen unter Zuglast berücksichtigt werden.

Im Hinblick auf eine genauere Beschreibung des mechanischen Verhaltens von hochorientierten Zellulosefasern natürlichen Ursprungs sind weitere Untersuchungen nötig. Zum einen ist eine genauere Kenntnis der Morphologie nötig, um eine bessere Abschätzung der möglichen Wirkmechanismen bei der Dehnung der Faser zu erhalten. Aufschlüsse über die nicht-kristallinen Bereiche innerhalb der Probe könnten zum Beispiel durch die Ausdehnung der Zugexperimente auf Messungen mit Hilfe der Technik der Streukontrastvariation mittels Deuterierung aus inelastischen Neutronenstreuexperimenten gewonnen werden. Zum anderen ist angesichts der großen Streuung und Variabilität der untersuchten Eigenschaften die Ausdehnung der Messungen mittels Röntgenmikrodiffraction auf weitere Fasermaterialien wie Ramie aber auch Baumwolle und Kunstfasern erforderlich. Ebenso ist eine Variation des Feuchtegehalts der Faser sinnvoll, von dem bekannt ist, dass er erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Diese Untersuchungen hätten den Rahmen dieser Arbeit überschritten. Die Kombination von optischen Messmethoden wie die der Grauwertkorrelation zur Spannungsanalyse der gesamten Faser oder der FTIR-Spektroskopie mit hoch orts- und zeitaufgelösten Röntgendiffraktionsmessungen würde weitreichende Erkenntnisse über das Wechselspiel der einzelnen Komponenten der Probe bei einer Verformung erlauben. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund des inhomogenen morphologischen Aufbaus der Fasern von Interesse.

In einem weiteren Schritt können die Untersuchungen auf komplexer strukturierte Materialien wie zum Beispiel Holz ausgedehnt und so ein weiterer Schritt im Verständnis des mikromechanischen Verhaltens von biologischen Kompositen gemacht werden.



# Literaturverzeichnis

- Akin u. a. 1997** AKIN, D. E. ; MORRISON III, W. H. ; GAMBLE, G. R. ; RIGSBY, L. L. ; HENRIKSSON, Gunnar ; ERIKSSON, Karl-Erik L.: Effect of retting enzymes on the structure and composition of flax cell walls. In: *Text. Res. J.* 67 (1997), Nr. 4, S. 279–287
- Alexander 1979** ALEXANDER, Leroy E.: *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. reprint ed. Huntington, New York : Krieger, 1979. – ISBN 0–88275–801–2
- Anwander u. a. 2000** ANWANDER, M. ; ZAGAR, B. G. ; WEISS, B. ; WEISS, H.: Non-contacting Strain Measurements at High Temperatures by the Digital Laser Speckle Technique. In: *Exp. Mech.* 40 (2000), Nr. 1, S. 98–105
- Ashcroft und Mermin 2001** ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, N. D.: *Festkörperphysik*. München : Oldenbourg, 2001. – ISBN 3–486–24834–0
- Atalla und VanderHart 1984** ATALLA, Rajai H. ; VANDERHART, David L.: Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms. In: *Science* 223 (1984), S. 283–285
- Bée 1988** BÉE, M.: *Quasielastic Neutron Scattering*. Bristol : Adam Hilger, 1988. – ISBN 0–85274–371–8
- Beitz und Küttner 1990** BEITZ, Wolfgang (Hrsg.) ; KÜTTNER, Karl-Heinz (Hrsg.): *Taschenbuch für den Maschinenbau / Dubbel*. 17., neubearb. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1990. – 3-540-52381-2
- Bobeth 1993** BOBETH, Wolfgang (Hrsg.): *Textile Faserstoffe: Beschaffenheit und Eigenschaften*. Berlin : Springer, 1993. – ISBN 3–540–55697–4
- Bredov u. a. 1967** BREDOV, M. M. ; KOTOV, B. A. ; OKUNEVA, N. M. ; OSKOTSKII, V. S. ; SHAKH-BUDAGOV, A. L.: Possibility of measuring the thermal vibration spectrum  $g(\omega)$  using coherent inelastic neutron scattering from a polycrystalline sample. In: *Sov. Phys. Solid State* 9 (1967), Nr. 1, S. 214–218
- Brown u. a. 1996** BROWN, R. M. ; SAXENA, I. M. ; KUDLICKA: Cellulose biosynthesis in higher plants. In: *Trends Plant Sci.* 1 (1996), Nr. 5, S. 149–156

- Brown 1996** BROWN, R. M.: The biosynthesis of cellulose. In: *J. Macromol. Sci.–Pure Appl. Chem.* A33 (1996), S. 1345–1373
- Burgert u. a. 2002** BURGERT, I. ; KECKES, J. ; FRÜHMANN, K. ; FRATZL, P. ; TSCHEGG, S. E.: A comparison of two techniques for wood fibre isolation — Evaluation by tensile tests on single fibres with different microfibril angles. In: *Plant Biol.* 4 (2002), S. 9–12
- Burghammer u. a. 2003** BURGHAMMER, M. ; MÜLLER, M. ; RIEKEL, C.: X-ray synchrotron radiation microdiffraction on fibrous biopolymers like cellulose and in particular silk. In: *Recent Res. Devel. Macromol.* 7 (2003), S. 103–125. ISBN 81–271–0025–0
- Celanese Acetate LLC 2001** CELANESE ACETATE LLC (Hrsg.): *Complete Textile Glossary*. New York : Celanese Acetate LLC, 2001
- Chanzy u. a. 1979** CHANZY, H. ; IMADA, K. ; MOLLARD, A. ; VUONG, R. ; BARNOUD, F.: Crystallographic aspects of sub-elementary cellulose fibrils occurring in the wall of rose cells cultured *in vitro*. In: *Protoplasma* 100 (1979), Nr. 303–316
- Chou und Carleone 1972** CHOU, P. C. ; CARLEONE, J.: Elastic Constants of Layered Media. In: *J. Compos. Mater.* 6 (1972), S. 80–93
- Christen 1972** CHRISTEN, Hans R.: *Grundlagen der organischen Chemie*. 2. Aufl. Frankfurt a. M. : Diesterweg/Salle, 1972. – ISBN 3–435–05395–7
- Czihak 2000** CZIHAK, Christoph: *Structure and dynamics of a naturally occurring composite material as investigated by inelastic neutron scattering*, Universität Wien, Dissertation, 2000
- Dambroth und Seehuber 1988** DAMBROTH, Manfred ; SEEHUBER, Reinhard: *Flachs: Züchtung, Anbau u. Verarbeitung*. Stuttgart : Ulmer, 1988. – ISBN 3–8001–3082–3
- Delmer 1999** DELMER, Deborah P.: Cellulose Biosynthesis: Exciting times for a difficult field of study. In: *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 50 (1999), S. 245–276
- Di Fonzo u. a. 2000** DI FONZO, S. ; JARK, W. ; LAGOMARSINO, S. ; GIANNINI, C. ; DE CARO, L. ; CEDOLA, A. ; MÜLLER, M.: Non-destructive determination of local strain with 100 nanometer spatial resolution. In: *Nature* 403 (2000), S. 638–640
- Dieing 1999** DIEING, Thomas: *Praktikumsbericht / ESRF*. Grenoble, 1999. – Forschungsbericht
- Domke 1986** DOMKE, Wilhelm: *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. 10., verb. Aufl. Bielefeld : Cornelsen, 1986. – ISBN 3–590–81220–6

- Earl und VanderHart 1981** EARL, William L. ; VANDERHART, D. L.: Observations by high-resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance of cellulose I related to morphology and crystal structure. In: *Macromolecules* 14 (1981), S. 570–574
- Ebert und Ebert 1980** Kap. 4. Polysaccharide In: EBERT, Gotthold ; EBERT, Christa: *Biopolymere*. Darmstadt : Steinkopff Verlag, 1980. – ISBN 3-7985-0476-8
- Ehrenstein 1978** EHRENSTEIN, G. W.: *Polymer-Werkstoffe: Struktur und mechanisches Verhalten; Grundlagen für das technische Konstruieren mit Kunststoffen*. 1. Aufl. München, Wien : Hanser, 3-446-12478-0 1978
- Eichhorn u. a. 2000** EICHHORN, S. J. ; HUGHES, M. ; SNELL, R. ; MOTT, L.: Strain induced shifts in the Raman spectra of natural cellulose fibers. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000), S. 721–723
- Eichhorn u. a. 2001a** EICHHORN, S. J. ; BAILLIE, C. A. ; ZAFEIROPOULOS, N. ; MWAIKAMBO, L. Y. ; ANSELL, M. P. ; DUFRESNE, A. ; ENTWISTLE, K. M. ; HERRERA-FRANCO, P. J. ; ESCAMILLA, G. C. ; GROOM, L. ; HUGHES, C. ; HILL, C. ; RIALS, T. G. ; WILD, P. M.: Review. Current international research into cellulosic fibres and composites. In: *J. Mater. Sci.* 36 (2001), S. 2107–2131
- Eichhorn u. a. 2001b** EICHHORN, S. J. ; SIRICHAISIT, J. ; YOUNG, R. J.: Deformation mechanisms in cellulose fibres, paper and wood. In: *J. Mater. Sci.* 36 (2001), S. 3129–3135
- Eichhorn und Young 2001** EICHHORN, S. J. ; YOUNG, R. J.: The Young's modulus of a microcrystalline cellulose. In: *Cellulose* 8 (2001), S. 197–207
- Ettemeyer 2000** ETTEMEYER, Andreas: Schnelle und sichere Werkstoff- und Bauteilentwicklung mit modernen Laser-Speckle-Messtechniken. In: *LaserOpto* 32 (2000), Nr. 5, S. 62–66
- Fan u. a. 1987** Kap. 2. Nature of Cellulosic Material In: FAN, Liang-tseng ; GHARPURAY, Mahendra M. ; LEE, Yong-Hyun: *Biotechnology Monographs*. Bd. 3: *Cellulose Hydrolysis*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1987. – ISBN 3-540-17671-3
- Favier u. a. 1995** FAVIER, V. ; CHANZY, H. ; CAVAILLÉ, J. Y.: Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 6365–6367
- Fengel 1971** FENGEL, D.: Ideas on the ultrastructural organization of the cell wall components. In: *J. Polym. Sci.: Part C* 36 (1971), S. 383–392
- Fengel und Wegener 1984** FENGEL, Dietrich ; WEGENER, Gerd: *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1984. – ISBN 3-11-008481-3
- Frey-Wysseling 1954** FREY-WYSSELING, A.: The fine structure of cellulose microfibrils. In: *Science* 119 (1954), S. 80–82

- Ganster u. a. 1994** GANSTER, J. ; FINK, H.-P. ; FRAATZ, J. ; NYWLT, M.: Relation between structure and elastic constants of man-made cellulosic fibers: I. A two phase anisotropic model with contigutiy parameter. In: *Acta Polym.* 45 (1994), S. 312–318
- Gassan u. a. 2001** GASSAN, Jochen ; CHATE, Andris ; BLEDSKI, Andrzej K.: Calculation of elastic properties of natural fibers. In: *J. Mater. Sci.* 36 (2001), S. 3715–3720
- Gazzano u. a. 2001** GAZZANO, Massimo ; FOCARETE, Maria L. ; RIEKEL, Christian ; RIPAMONTI, Alberto ; SCANDOLA, Mariastella: Structural Investigation of Poly(3-hydroxybutyrate) Spherulites by Microfocus X-Ray Diffraction. In: *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001), S. 1405–1409
- de Gennes und Prost 1993** GENNES, P. G. ; PROST, J.: *The International Series of Monographs on Physics*. Bd. 83: *The Physics of Liquid Crystals*. 2. Oxford : Clarendon Press, 1993. – ISBN 0–19–852024–7
- Goodfellow GmbH 2004** GOODFELLOW GMBH. *Katalog 2004*. 2004
- Gottstein 1998** GOTTSTEIN, Günter: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1998 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 3–540–62670–0
- Halpin 1992** HALPIN, J. C.: *Primer on Composite Materials Analysis*. 2nd ed. Lancaster, PA : Technomic Publishing, 1992
- Halpin und Kardos 1972** HALPIN, J. C. ; KARDOS, J. L.: Moduli of crystalline polymers employing composite theory. In: *J. Appl. Phys.* 43 (1972), S. 2235–2241
- Hammersley und Riekel 1989** HAMMERSLEY, A. P. ; RIEKEL, C.: MFIT: Multiple Spectra Fitting Program. In: *Syn. Rad. News* 2 (1989), S. 24–26
- Hammersley u. a. 1994** HAMMERSLEY, A. P. ; SVENSSON, S. O. ; THOMPSON, A.: Calibration and correction of spatial distortions in 2D detector systems. In: *Nucl. Instr. Meth. A* 346 (1994), S. 312–321
- Hammersley u. a. 1996** HAMMERSLEY, A. P. ; SVENSSON, S. O. ; HANFLAND, M. ; FITCH, A. N. ; HÄUSERMANN, D.: Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan. In: *High Pressure Research* 14 (1996), S. 235–248
- Hammersley 1998** HAMMERSLEY, A. P.: FIT2D V9.129 Reference Manual V3.1 / ESRF. Grenoble, 1998. – Forschungsbericht. ESRF98HA01T. ESRF Internal Report. Aktuelle Version: [http://www.esrf.fr/computing/expg/subgroups/data\\_analysis/FIT2D/FIT2D\\_REF/fit2d\\_r.html](http://www.esrf.fr/computing/expg/subgroups/data_analysis/FIT2D/FIT2D_REF/fit2d_r.html).
- Harris 1999** HARRIS, Bryan: *Engineering Composite Materials*. 2nd ed. London : IOM Communications Ltd., 1999. – ISBN 1–86125–032–0

- Helbert u. a. 1998** HELBERT, William ; NISHIYAMA, Yoshiharu ; OKANO, Takeshi ; SUGIYAMA, Junji: Molecular imaging of *Halocynthia papillosa* cellulose. In: *J. Struct. Biol.* 124 (1998), S. 42–50
- Hermans und Platzek 1939** HERMANS, P. H. ; PLATZEK, P.: Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose XI. Über die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung orientierter Fäden. In: *Kolloid Z.* 88 (1939), Nr. 1, S. 68–72
- Hermans 1946** HERMANS, P. H.: *Monographs on the progress of research in Holland during the war*. Bd. 3: *Contribution to the physics of cellulose fibres – A study in sorption, density, refractive power and orientation*. Amsterdam, Brussels, London, New York : Elsevier Publishing Company, Inc., 1946
- Hermans u. a. 1946** HERMANS, J. J. ; HERMANS, P. H. ; VERMAAS, D. ; WEIDINGER, A.: Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-Ray fibre diagram. In: *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 65 (1946), S. 427–447
- Hermans 1949** HERMANS, P. H.: *Elsevier's Polymer Series*. Bd. 2: *Physics and chemistry of cellulose fibres with particular reference to Rayon*. Amsterdam, Brussels, London, New York : Elsevier Publishing Company, Inc., 1949
- Hinterstoisser u. a. 2003** HINTERSTOISSER, Barbara ; ÅKERHOLM, Margaretha ; SALMÉN, Lennart: Load distribution in native cellulose. In: *Biomacromolecules* 4 (2003), Nr. 5, S. 1232–1237
- Hubbell und Seltzer 1997** HUBBELL, J. H. ; SELTZER, S. M.: Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption. WWW-Version 1.03 / National Institut of Standards and Technology. Gaithersburg, 1997. – Forschungsbericht. <http://physics.nist.gov/xaamdi>. Ursprüngliche NISTIR 5632. National Institut 1995
- Imai und Sugiyama 1998** IMAI, Tomoya ; SUGIYAMA, Junji: Nanodomains of I $\alpha$  and I $\beta$  cellulose in algal microfibrils. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 6275–6279
- Ishikawa u. a. 1997** ISHIKAWA, Atsuko ; OKANO, Takeshi ; SUGIYAMA, Junji: Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III<sub>I</sub> and IV<sub>I</sub>. In: *Polymer* 38 (1997), S. 463–468
- Isogai und Atalla 1991** ISOGAI, A. ; ATALLA, R. H.: Amorphous celluloses stable in aqueous media: Regeneration from SO<sub>2</sub>-amine solvent systems. In: *Polym. Sci. Polym. Chem.* 29 (1991), S. 113–119
- Jakob u. a. 1994** JAKOB, H. F. ; FRATZL, P. ; TSCHEGG, S. E.: Size and arrangement of elementary cellulose fibrils in wood cells: a small-angle X-ray scattering study of *Picea abies*. In: *J. Struct. Biol.* 113 (1994), S. 13–22
- Janssen u. a. 1997** JANSSEN, S. ; MESOT, J. ; HOLITZNER, L. ; FURRER, A. ; HEMPELMANN, R.: FOCUS: a Hybrid TOF-Spectrometer at SINQ. In: *Physica B* 234–236 (1997), S. 1174

- Keckes u. a. 2003** KECKES, Jozef ; BURGERT, Ingo ; FRÜHMANN, Klaus ; MÜLLER, Martin ; KÖLLN, Klaas ; HAMILTON, Myles ; BURGHAMMER, Manfred ; ROTH, Stefan V. ; STANZL-TSCHEGG, Stefanie ; FRATZL, Peter: Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 810–814
- Kittel 1993** KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 10. verb. Aufl. München : Oldenbourg, 1993. – ISBN 3–486–22716–5
- Koch 1955** KOCH, P.-A.: Faserstoffe. In: LANDOLT, H. (Hrsg.) ; BÖRNSTEIN, R. (Hrsg.): *Zahlenwerte, und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik / Landolt-Börnstein* Bd. 4-1. Berlin : Springer, 1955
- Kolpak und Blackwell 1976** KOLPAK, F. J. ; BLACKWELL, J.: Determination of the structure of cellulose II. In: *Macromolecules* 9 (1976), S. 273–278
- Krässig 1993** KRÄSSIG, Hans A.: *Polymer Monographs*. Bd. 11: *Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity*. Yverdon : Gordon and Breach Science Publishers, 1993. – ISBN 2–88124–798–9
- Krieger und Petzold 1992** KRIEGER, Hanno ; PETZOLD, Wolfgang: *Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz*. Bd. 1 Grundlagen. 3. Aufl. Stuttgart : Teubner, 1992. – ISBN 3–519–23052–6
- Kroon-Batenburg u. a. 1996** KROON-BATENBURG, L. M. J. ; BOUMA, B. ; KROON, J.: Stability of cellulose structures studied by MD simulations. Could mercerized cellulose II be parallel? In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 5695–5699
- Lai–Kee–Him u. a. 2002** LAI–KEE–HIM, Joséphine ; CHANZY, Henri ; MÜLLER, Martin ; PUTAUX, Jean-Luc ; IMAI, Tomoya ; BULONE, Vincent: *In vitro* versus *in vivo* cellulose microfibrils from plant primary wall synthases: structural differences. In: *J. Biol. Chem.* 277 (2002), S. 36931–36939
- Lakes 1987** LAKES, R. S.: Foam structures with a negative Poisson's ratio. In: *Science* 235 (1987), S. 1038–1040
- Langan u. a. 2001** LANGAN, Paul ; NISHIYAMA, Yoshiharu ; CHANZY, Henri: X–ray study of mercerized cellulose II at 1 Å resolution. In: *Biomacromolecules* 2 (2001), S. 410–416
- Leupin 1996** LEUPIN, Marianne: *Bakterielle Degummierung von Ramie (Boehmeria nivea): I. Erfassung und Beurteilung der Faserqualität, II. Degummierung mit Faserbakterien*. Zürich, ETH Zürich, Diss., 1996. – Diss. ETH Nr. 11 893. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/show?type=diss&nr=11893>
- Lichtenegger u. a. 1999** LICHTENEGGER, H. ; MÜLLER, M. ; PARIS, O. ; RIEKEL, C. ; FRATZL, P.: Imaging of the helical arrangement of cellulose fibrils in wood by synchrotron X–ray microdiffraction. In: *J. Appl. Cryst.* 32 (1999), S. 1127–1133

- Lovesey 1984** LOVESEY, S.: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter; Vol. I: Nuclear Scattering*. Oxford : Clarendon Press, 1984
- Mälkönen u. a. 1990** MÄLKÖNEN, E. ; DEROME, J. ; KUKKOLA, M.: Effects of nitrogen inputs on forest ecosystems. Estimation based on long-term fertilization experiments. In: KAUPPI, P. (Hrsg.) ; ANTTILA, P. (Hrsg.) ; KENTTÄMIES, K. (Hrsg.): *Acidification in Finland*. Berlin : Springer, 1990, S. 325–347
- Mann und Roldan-Gonzales 1962** MANN, J. ; ROLDAN-GONZALES, L.: X-Ray Measurements of the Elastic Modulus of Cellulose Crystals. In: *Polymer* 3 (1962), S. 549–553
- Marhöfer u. a. 1996** MARHÖFER, Richard J. ; REILING, Stephan ; BRICKMANN, Jürgen: Computer simulations of crystal structures and elastic properties of cellulose. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 1350–1354
- McCullough u. a. 1976** MCCULLOUGH, R. L. ; WU, C. T. ; SEFERIS, J. C.: Predictions of Limiting Mechanical Performance for Anisotropic Crystalline Polymers. In: *Polym. Eng. Sci.* 16 (1976), May, Nr. 5, S. 371–387
- Morton und Hearle 1993** MORTON, W. E. ; HEARLE, J. W. S.: *Physical Properties of Textile Fibers*. 3rd ed. Manchester : The Textile Institute, 1993. – ISBN 1–870812–41–7
- Müller 1996** MÜLLER, Martin: *Anordnung und Dynamik der  $NH_2^-$ -Ionen in Kalium- und Strontiumamid: Untersuchungen mit Neutronenstreuung*. Kiel, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Dissertation, 1996
- Müller u. a. 2000a** MÜLLER, M. ; CZIHAK, C. ; BURGHAMMER, M. ; RIEKEL, C.: Combined X-ray microbeam small-angle scattering and fibre diffraction experiments on single native cellulose fibres. In: *J. Appl. Cryst.* 33 (2000), S. 817–819
- Müller u. a. 2000b** MÜLLER, M. ; CZIHAK, C. ; SCHOBER, H. ; NISHIYAMA, Y. ; VOGL, G.: All disordered regions of native cellulose show common low-frequency dynamics. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 1834–1840
- Müller u. a. 2000c** MÜLLER, M. ; RIEKEL, C. ; VUONG, R. ; CHANZY, H.: Skin/core micro-structure in viscose rayon fibers analysed by X-ray microbeam and electron diffraction mapping. In: *Polymer* 41 (2000), S. 2627–2632
- Müller 2004** MÜLLER, Martin. *Private Mitteilung*. 2004
- von Nägeli 1858** NÄGLI, C. von: Die Stärkekörner. Pflanzenphysiologische Untersuchungen. In: *Die Stärkekörner* 2 (1858)
- Newell u. a. 2002** NEWELL, James A. ; PUZIANOWSKI, Allan A. ; SCHMIDT, Lucas R.: The influence of electron-beam radiation on the tensile and recoil compressive strengths of Kevlar-29. In: *High Perform. Polym.* 14 (2002), S. 45–153

- Niklas 1992** NIKLAS, Karl J.: *Plant Biomechanics: An Engineering Approach to Plant Form and Function*. Chicago, London : The University of Chicago Press, 1992. – ISBN 0-226-58631-6
- Nishiyama u. a. 1999** NISHIYAMA, Y. ; ISOGAI, A. ; OKANO, T. ; MÜLLER, M. ; CHANZY, H.: Intra-crystalline deuteration of native cellulose. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 2078–2081
- Nishiyama u. a. 2002** NISHIYAMA, Yoshiharu ; LANGAN, Paul ; CHANZY, Henri: Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. In: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), S. 9074–9082
- Nishiyama u. a. 2003a** NISHIYAMA, Yoshiharu ; SUGIYAMA, Juniji ; CHANZY, Henri ; LANGAN, Paul: Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\alpha$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), S. 14300–14306
- Nishiyama u. a. 2003b** NISHIYAMA, Yoshiharu ; KIM, Ung-Jin ; KIM, Dae-Young ; KATSUMATA, Kyoko S. ; MAY, Roland P. ; LANGAN, Paul: Periodic Disorder along Ramie Cellulose Microfibrils. In: *Biomacromolecules* 4 (2003), S. 1013–1017
- Northolt und de Vries 1985** NORTHOLT, M. G. ; DE VRIES, H.: Tensile deformation of regenerated and native cellulose fibres. In: *Angew. Makromol. Chem.* 133 (1985), S. 183–203
- O’Sullivan 1997** O’SULLIVAN, Antoinette C.: Cellulose: the structure slowly unravels. In: *Cellulose* 4 (1997), S. 173–207
- Paris und Müller 2003** PARIS, O. ; MÜLLER, M.: Scanning X-ray microdiffraction of complex materials: Diffraction geometry considerations. In: *Nucl. Instrum. Meth. B* 200 (2003), S. 390–396
- Paris 2004** PARIS, Oskar. *Private Mitteilung*. 2004
- Polanyi 1921** POLANYI, M.: Das Röntgen-Faserdiagramm. In: *Z. Phys.* 7 (1921), S. 149–180
- Press u. a. 1992** PRESS, William H. ; TEUKOLSKY, Saul A. ; VETTERLIN, William T. ; FLANNERY, Brian P.: *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*. 2nd ed. Cambridge, New York : Cambridge University Press, 1992. – ISBN 0-521-43064-0
- Preston 1974** PRESTON, R. D.: *The Physical Biology of Plant Cell Walls*. London : Chapman and Hall, 1974. – ISBN 0-412-11600-6
- Reiterer u. a. 1999** REITERER, A. ; LICHTENEGGER, H. ; TSCHEGG, S. ; FRATZL, P.: Experimental evidence for a mechanical function of the cellulose microfibril angle in wood cell walls. In: *Phil. Mag. A* 79 (1999), Nr. 9, S. 2173–2184

- Revol 1985** REVOL, J.-F.: Change of the d-spacing in cellulose crystals during lattice imaging. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985), S. 1347–1349
- Riekell u. a. 1999** RIEKEL, Christian ; DIEING, Thomas ; ENGSTRÖM, Per ; VINCZE, Laszlo ; MARTIN, Chris ; MAHENDRASINGAM, Arumugam: X-ray microdiffraction study of chain orientation in poly(*p*-phenylene terephthalamide). In: *Macromolecules* 32 (1999), Nr. 23, S. 7859–7865
- Riekell 2000** RIEKEL, Christian: New avenues in X-ray microbeam experiments. In: *Rep. Prog. Phys.* 63 (2000), S. 233–262
- Roth 2004** ROTH, Stefan V.: *Private Mitteilung*. 2004. – ESRF, Grenoble
- Rubinstein und Colby 2003** RUBINSTEIN, Michael ; COLBY, Ralph H.: *Polymer Physics*. Oxford : Oxford University Press, 2003. – 0-19-852059-X
- Sakurada u. a. 1962** SAKURADA, Ichiro ; NUKUSHINA, Yasuhiko ; ITO, Taisuke: Experimental Determination of the Elastic Modulus of Crystalline Regions in Oriented Polymers. In: *J. Polym. Sci.* 57 (1962), S. 651–660
- Sakurada und Nakamae 1964** SAKURADA, I. ; NAKAMAE, K.: Elastic moduli of polymer crystals for the chain axial direction. In: *Makromol. Chem.* 75 (1964), S. 1–10
- Saranpää u. a. 2000** SARANPÄÄ, P. ; VAPAAVUORI, E. ; PELTOLA, H.: In: PAAVILAINEN, L. (Hrsg.): *WoodWisdom*. Report 2/2000, 2000, S. 178–185
- Satta u. a. 1986** SATTA, A. ; HAGEGE, R. ; SOTTON, M.: Relation entre la structure et le comportement de la fibre élémentaire de lin. In: *Bull. Scient. ITF* 15 (1986), Nr. 59, S. 3–13
- Scientific Coordination Office 2001** SCIENTIFIC COORDINATION OFFICE (Hrsg.): *The ILL Yellow Book*. Grenoble : Institut Laue-Langevin, March 2001. – <http://www.ill.fr/>
- Smith 2000** SMITH, Chris: Materials that get fatter when stretched. In: *Physics World* (2000), September, S. 24–25 ä
- Sponsler und Dore 1926** SPONSLER, O. L. ; DORE, W. H.: The structure of ramie cellulose as derived from X-ray data. In: *Forth Colloid Symposium Monograph* 41 (1926), S. 174–202
- Squires 1978** SQUIRES, G.: *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. London : Cambridge University Press, 1978
- Stein 1958** STEIN, Richard S.: The X-Ray Diffraction, Birefringence, and Infrared Dichroism of Stretched Polyethylene. II. Generalized Uniaxial Crystal Orientation. In: *J. Polym. Sci.* 31 (1958), S. 327–334

- Strobl 2002** STROBL, Gert: *Physik kondensierter Materie. Kristalle, Flüssigkeiten, Flüssigkristalle und Polymere*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2002. – 3-540-43217-5
- Sugiyama u. a. 1985** SUGIYAMA, Junji ; HARADA, Hiroshi ; FUJIYOSHI, Yoshinori ; UYEDA, Natsu: Lattice images from ultrathin sections of cellulose microfibrils in the cell wall of *Valonia macrophysa* Kütz. In: *Planta* 166 (1985), S. 161–168
- Sugiyama u. a. 1991** SUGIYAMA, Junji ; VUONG, Roger ; CHANZY, Henri: Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 4168–4175
- Sweeny 1992** SWEENY, W.: Improvements in Compressive Properties of High Modulus Fibers by Crosslinking. In: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 30 (1992), S. 1111–1122
- Takayanagi u. a. 1966** TAKAYANAGI, Motowo ; IMADA, Kiyohisa ; KAJIYAMA, Tisato: Mechanical Properties and Fine Structure of Drawn Polymers. In: *J. Polym. Sci.: Part C* 15 (1966), S. 263–281
- Taraskin und Elliott 1997** TARASKIN, S. N. ; ELLIOTT, S. R.: Connection between the true vibrational density of states and that derived from inelastic neutron scattering. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Nr. 1, S. 117–123
- Tashiro und Kobayashi 1991** TASHIRO, Kohji ; KOBAYASHI, Masamichi: Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. In: *Polymer* 32 (1991), S. 1516–1526
- Thompson u. a. 2001** THOMPSON, Albert C. ; ATTWOOD, David T. ; GULLIKSON, Eric M. [u. a.] ; THOMPSON, Albert C. (Hrsg.) ; VAUGHAN, Douglas (Hrsg.): *X-Ray data booklet*. 2nd ed. Berkeley : Lawrence Berkeley National Laboratory, Januar 2001
- Turner 1949** TURNER, A. J.: The structure of textile fibres VII – The structure of flax. In: *J. Text. I.* 40 (1949), Nr. 9, S. 857–868
- Vincent 1990** VINCENT, Julian: *Structural Biomaterials*. Revised. Princeton, New Jersey : Princeton University Press, 1990
- Walker 1994** WALKER, R. P.: Synchrotron Radiation. In: TURNER, Stuart (Hrsg.): *Fifth General Accelerator Physics Course. Jyväskylä, Finland, 7 – 18 Sep 1992* Bd. 1. Genf : CERN, 1994. – cernrep / 94-01\_v1. – ISBN 92-9083-057-3
- Ward 1975** Kap. 3.2 Wide angle X-ray diffraction In: WARD, I. M.: *Structure and Properties of Oriented Polymers*. London : Applied Science Publishers Ltd., 1975 (Material Science Series), S. 70–85. – ISBN 0-85334-600-3
- Wardrop 1953** WARDROP, A. B.: The fine structure of the conifer tracheid. In: *Holz-forschung* 8 (1953), Nr. 1, S. 12–29

- Warren 1990** WARREN, B. E.: *X-Ray Diffraction*. New York : Dover Publications Inc., 1990. – 0-486-66317-5
- Watanabe und Norimoto 2000** WATANABE, Ugai ; NORIMOTO, Misato: Three dimensional analysis of elastic constants of the wood cell wall. In: *Wood Research* (2000), Nr. 87, S. 1–7
- Wegner 2003** WEGNER, R.: Verformungs- und Dehnungsmessungen an Flachsfasern mit Speckle-Tracking System Q-390 / Ettemeyer AG. Elchingen, 2003. – Forschungsbericht. Bericht-Nr.: VD300201
- Wilchinsky 1959** WILCHINSKY, Zigmund W.: On crystal orientation in polycrystalline materials. In: *J. Appl. Phys.* 30 (1959), S. 792
- Woodcock und Sarko 1980** WOODCOCK, Carrie ; SARKO, Anatole: Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 11. Molecular and crystal structure of native ramie cellulose. In: *Macromolecules* 13 (1980), S. 1183–1187
- Woods und Pikaev 1994** WOODS, R. J. ; PIKAEV, A. K.: *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. New York : Wiley, 1994
- Young und Lovell 1991** YOUNG, R. J. ; LOVELL, P. A.: *Introduction to Polymers*. 2nd ed. London : Chapman & Hall, 1991. – ISBN 0-7487-5740-6



Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- Jozef Keckes, Ingo Burgert, Klaus Frühmann, Martin Müller, Klaas Kölln, Myles Hamilton, Manfred Burghammer, Stefan V. Roth, Stefanie Stanzl-Tschegg und Peter Fratzl: Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 810–814



# Lebenslauf

Klaas Kölln  
Kronshagener Weg 61  
24116 Kiel

Geburtsdatum	06.10.1973
Geburtsort	Stuttgart
Staatsangehörigkeit	deutsch
1980 – 1984	Grundschule Westerrönhof
1984 – 1990	Herderschule, Gymnasium der Stadt Rendsburg
1990 – 1991	Owatonna High School, Minnesota, USA
1991 – 1994	Herderschule, Gymnasium der Stadt Rendsburg
Jul. 1994 – Sep. 1995	Zivildienst
Okt. 1995 – Jan. 2001	Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Nov. 1997	Vordiplomsprüfung in Physik mit Nebenfach Chemie
Jul. – Sep. 1998	Praktikum am Institut Laue Langevin in Grenoble, Frankreich
Okt. 1999	Mündliche Diplomprüfung in Physik mit Nebenfach Chemie
Nov. 1999 - Nov. 2000	Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Press „ <i>Untersuchung der Rotations- und Translationsdynamik von Propan in der SiO<sub>2</sub>-Modifikation MCM-41 mit Neutronenstreuung</i> “
Apr. – Jul. 2000	Wissenschaftliche Hilfskraft
seit Jan. 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und Anfertigung der vorliegenden Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Müller



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die Abhandlung – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer – nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Diese Arbeit wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt.

Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen.

Kiel, den



## Danksagung

Der erste und größte Dank geht an Prof. Dr. Martin Müller für die Möglichkeit, ein spannendes, interdisziplinäres Thema zu bearbeiten. Die vergangenen dreieinhalb Jahre waren für mich sehr bereichernd; wissenschaftlich, persönlich aber auch hochschulpolitisch.

Prof. Dr. W. Press bin ich für die „Anschubfinanzierung“ in Form von Stelle, Assistent und Ausrüstung sowie einen sauberen Querpass in Sachen Betreuung zu Dank verpflichtet.

Die Entstehung dieser Arbeit im Verlauf unzähliger Tage und Nächte an den verschiedenen Großgeräten wäre ohne die vielfältige Unterstützung Anderer nicht möglich gewesen. Dank an die Instrumentenbetreuer Manfred Burghammer, Stephan Roth, Sergio Funari, Martin Dommach, Stefan Janssen und Michael Koza sowie das weitere Personal und an die diversen „Mitmesser“, allen voran Marko Peura, Ingo Burgert und Jozef Keckes.

Für die Erläuterung der Weltsicht aus Ingenieursaugen danke ich Dipl.-Phys. Dipl.-Ing. (FH) Ingo Grotkopp. Nicht zu vergessen die unzähligen tiefeschürfenden Erkenntnisse über Probleme aller Art, egal auf welchem Fachgebiet oder von welcher Welt. Physiker sind nicht kauzig, sie haben nur einen etwas anderen Blickwinkel auf die Dinge als der Rest. Jochim Stettner danke ich für seine Offenheit in allen physikalischen Fragen und die Verwaltung des Themas „Strahlenschutz“.

Arnd Seeger danke ich für die stete Bereitschaft irgendetwas zu löten, zu basteln oder zu installieren. Joost Jacobs danke ich für unzählige technische Hilfeleistungen und seinen Schrauben- und Werkzeugvorrat. Frau Müller-Puffe für die Erledigung von Reise-, Versand- und Kopierangelegenheiten jeder Art. Frau Seeger (vor allem, aber sicher nicht nur) für den Kampf mit der Verwaltung.

Julian Baumert muss unbedingt dafür gedankt werden, dass ich durch ihn immer wieder die Chance hatte, die Grenobler Innenstadt auf „ein Bierchen“ (oder zwei) zu besuchen. Bridget Murphy hat durch ihre unverwüstlich frohe Art, ein (wie ich finde) gelungenes Seminar, sowie Snickers und spitze Bemerkungen über Danksagungen in letzter Minute entscheidend zu dieser Arbeit beigetragen. I made it.

Claas Behrend, Rüdiger Weber, Wolfgang Prange, Christian Nöldeke, Tilo Seydel, Christian Gutt, Metin Tolan, Bernd Asmussen und den übrigen Ehemaligen des dritten Stockes danke ich für eine gute Zeit und stete Diskussionsbereitschaft, vor allem, aber nicht nur, im Kaffeeraum. Die Mitglieder des 6. Stockwerkes waren mir ein steter Quell der Heiterkeit.

Der Mannschaft von Herrn Brix danke ich für die Bereitschaft, es mit der eigentümlichen Auffassung eines Physikers über den Bau einer Streckapparatur aufzunehmen und trotz wahrscheinlich anderslautender Konstruktionszeichnungen ein funktionierendes Gerät abzuliefern.

Meinen Eltern danke ich für ihren Rückhalt und ihre Unterstützung während der vergangenen Jahre.

Meiner Freundin Katrin Albrecht danke ich für ihre unendliche Geduld, ihre Bereitschaft, gelegentlich auch eine Telefonbeziehung mit mir zu führen und die Kraft, die sie mir gibt.