

Aus der Ingenieurabteilung für Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

Kolloidstrukturen in verstreckten Hochpolymeren

Von R. Bonart

Mit 23 Abbildungen in 30 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 16. März 1966)

I. Problemstellung

Die Kolloidstruktur in verstreckten teilkristallinen Hochpolymeren ist durch die gegenseitige räumliche Anordnung der amorphen und der kristallinen Bereiche sowie eventueller submikroskopischer Hohlräume gegeben. Ihre charakteristischen Dimensionen liegen zwischen ca. 30 und einigen 100 Å. Sie ist vor allem mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung wie auch mit dem Elektronenmikroskop zugänglich, wird bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen im allgemeinen aber als morphologische Struktur bezeichnet (1)¹. Diese unterschiedliche Bezeichnungweise ist insofern gerechtfertigt, als sich im Röntgenkleinwinkeldiagramm andere Strukturparameter als im Elektronenmikroskop bemerkbar machen. Beide Methoden können deshalb zunächst voneinander abweichende Strukturaussagen liefern (2), die erst im Anschluß an die Einzeluntersuchungen zu einem einheitlichen Strukturmodell zusammengefaßt werden müssen.

Die Röntgenkleinwinkeldiagramme verstreckter teilkristalliner Hochpolymerer sind im allgemeinen durch sog. Langperiodeninterferenzen (Abb. 1) gekennzeichnet (3, 4). Diese scheinen zunächst relativ informationsarm zu sein, d. h. im wesentlichen nur eine Aussage über die Größe der Langperiode zuzulassen. Dementsprechend ist bisher vorwiegend die Abhängigkeit der Langperiode von der Temperung (5), der Quellung (6, 7) oder anderen Probenbehandlungen wie insbesondere der reversiblen Dehnung (8, 9) untersucht worden. Tatsächlich geben die betreffenden Kleinwinkeldiagramme jedoch einen wesentlich weiterreichenden Einblick in die Kolloidstruktur, wenn man neben der Langperiode noch weitere Strukturparameter diskutiert, wie es im folgenden erläutert werden soll. Dementsprechend liegt der Akzent im folgenden weniger auf der Abhängigkeit der Kolloidstruktur von der jewei-

ligen Probenbehandlung als vielmehr auf der Kennzeichnung der röntgenographisch zugänglichen Strukturparameter und deren experimenteller Bestimmbarkeit.

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen bringen fast keinerlei Präparationsschwierigkeiten mit sich, so daß u. a. technisch interessierende Fasern und Folien direkt im Anlieferungszustand untersucht werden können, wobei die Kolloidstruktur insbesondere im Hinblick auf die mechanischen Wechselwirkungen zwischen den amorphen und den kristallinen Bereichen von Interesse ist (s. Abb. 2). Andererseits setzen sie jedoch einen erheblichen theoretischen Aufwand voraus, sobald mehr als die Langperiode selber diskutiert werden soll. Dementsprechend wird im folgenden zunächst ein Überblick über einige grundsätzliche Zusammenhänge aus der Interferenztheorie (10) und im Anschluß daran über die z. Zt. diskutierten Strukturvorstellungen gegeben. Über die Verknüpfung dieser Vorstellungen mit dem makroskopischen Deformationsverhalten der verstreckten teilkristallinen Hochpolymeren (s. Abb. 2) soll an anderem Ort berichtet werden (35).

II. Allgemeine Zusammenhänge aus der Interferenztheorie²

Von strukturunabhängigen Korrekturfaktoren wie dem Thomson-, dem Polarisations- und dem Lorentzfaktor (13) abgesehen, ist die im Streuversuch beobachtbare Intensitätsfunktion durch das dreifache Fou-

¹ *Stuart* (31) u. Mitarb. sprechen im gleichen Zusammenhang von der Mikrostruktur bzw. *Hosemann* u. Mitarb. (10, 34) von der Makrostruktur bzw. vom Übergitter der Polymeren.

² Die Theorie der Kleinwinkelstreuung ist in zusammenfassenden Darstellungen u. a. von *Porod* (11), *Guinier* und *Fournet* (12) sowie *Hosemann* und *Bagchi* (10) mitgeteilt worden, wobei die beiden ersten Autoren jedoch vorwiegend auf isotrope Systeme eingehen. *Hosemann* und *Bagchi* behandeln ausführlich auch anisotrope Systeme, ohne jedoch auf das parakristalline Schichtgitter einzugehen. Dieses kann zwar aus dem *Hosemanns*chen Parakristall abgeleitet werden, ist mit diesem aber nicht identisch. Ferner sind die hier interessierenden Relationen Gl. [12] und Gl. [16] bei *Hosemann* und *Bagchi* nicht zu finden, so daß eine knappe Darstellung der wesentlichsten Zusammenhänge unvermeidbar zu sein scheint. Dies vor allem auch im Hinblick auf weitere geplante Arbeiten.

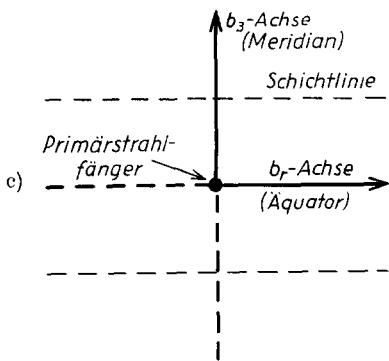
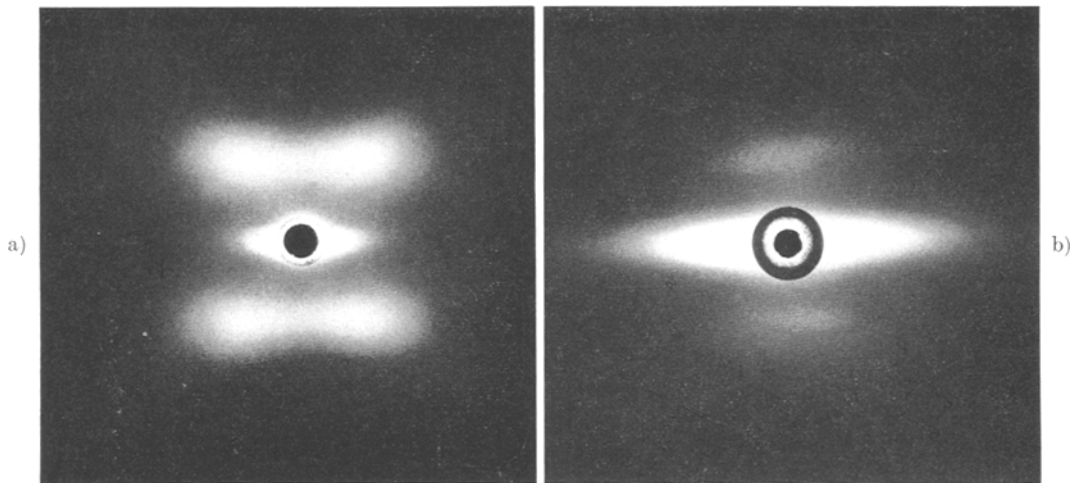


Abb. 1. Röntgenkleinwinkeldiagramme von a) bei Raumtemperatur einseitig verstrecktem linearem Polyäthylen, senkrecht zur Verstreckrichtung durchstrahlt. Die Verstreckrichtung liegt vertikal in der Zeichenebene. Infolge submikroskopischer Spannungsrisse in der verstreckten Probe tritt eine intensive Äquatorstreuung auf. – b) wie a), jedoch anschließend senkrecht zur Verstreckrichtung gepreßt und dann bei ca. 100 °C getempert. Senkrecht zur Verstreck- und zur Preßrichtung durchstrahlt. Infolge des Pressens verschwinden die submikroskopischen Längsrisse und damit auch die intensive Äquatorstreuung weitgehend. Gleichzeitig bildet sich eine schachbrettartige Kristallitanordnung aus, die sich im 4-Punktcharakter des Diagrammes bemerkbar macht. Die gegenüber a) erhöhte Intensität der Langperiodeninterferenzen rührt von einer Entmischung der Fehlstellen (vgl. Abb. 8) und gegebenenfalls von einer Neubildung von Kettenrückfaltungen [s. (32)] her. – c) Koordinatensystem zur Beschreibung der Kleinwinkeldiagramme

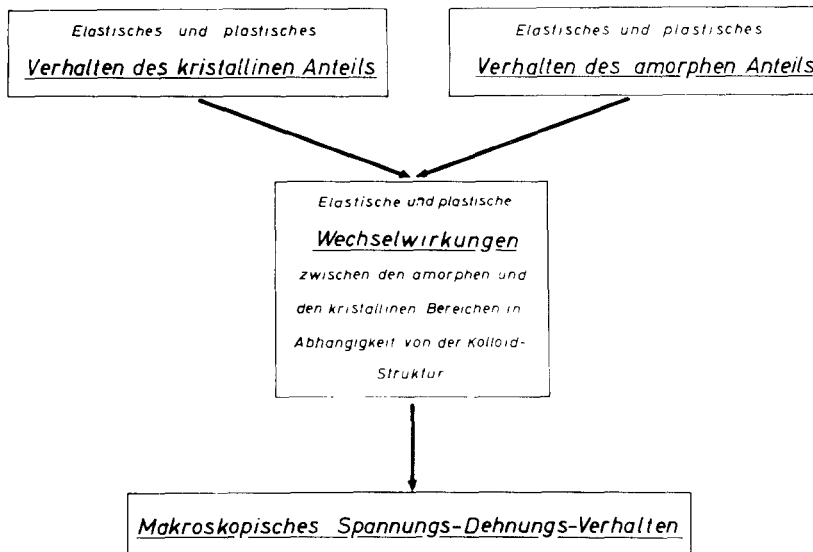


Abb. 2. Vgl. Text

rierintegral

$$J(b) = \iiint_{\infty} Q(x) e^{-2\pi i(bx)} dx_1 dx_2 dx_3 \quad [1]$$

gegeben.

$$b = \frac{s - s_0}{\lambda} \quad \text{mit} \quad |b| = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}$$

ist dabei der Ortsvektor im Fourierraum mit den Komponenten b_1, b_2, b_3 und der Dimension \AA^{-1} , s bzw. s_0 sind dimensionslose Einheitsvektoren der Streu- und der Einstrahlrichtung, λ ist die benutzte Wellenlänge und 2ϑ der Streuwinkel. x bzw. y (s. Gl. [2]) mit den Komponenten x_1, x_2, x_3 bzw. y_1, y_2, y_3 und der Dimension \AA sind Ortsvektoren im physikalischen Raum. (bx) ist das dimensionslose skalare Produkt aus beiden Vektoren, für das bei zueinander reziproken Koordinatensystemen auch im schiefwinkligen Fall $(bx) = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3$ gilt. dv_x ist das Volumenelement im x - bzw. dv_b das Volumenelement im b -Raum (s. weiter unten). Einfachheit halber werden im folgenden die nur für orthogonale Systeme gültigen Ausdrücke $dv_x = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dx_3$ und $dv_b = db_1 \cdot db_2 \cdot db_3$ benutzt, da der Übergang zu schiefwinkligen Systemen keine grundsätzlichen Änderungen mit sich bringt.

$$Q(x) = \iiint_{\infty} \rho(x+y) \rho(y) dy_1 dy_2 dy_3 \quad [2]$$

ist die von *Hosemann* eingeführte sog. Q -Funktion, wobei $\rho(x)$ und $\rho(x+y)$ die Elektronendichten des Streukörpers in x bzw. in $x+y$ sind.

Das zu Gl. [1] inverse Integral lautet

$$Q(x) = \iiint_{\infty} J(b) e^{+2\pi i(bx)} db_1 db_2 db_3, \quad [3]$$

mit dessen Hilfe aus der experimentell beobachtbaren Streuintensität $I(b)$ in Abhängigkeit von der Streurichtung s bzw. dem Streuwinkel 2ϑ Informationen zunächst über die Q -Funktion und davon ausgehend über die örtliche Verteilung der Elektronendichte $\rho(x)$ selber, d. h. direkt über den Streukörper gewonnen werden können.

Die durch

$$[Q(x)]_n = \lim_{V_y \rightarrow \infty} \frac{\iiint_{V_y} \rho(x+y) \rho(y) dy_1 dy_2 dy_3}{\iiint_{V_y} \rho(y) dy_1 dy_2 dy_3} \quad [4]$$

normierte Q -Funktion ist als unmittelbare Verallgemeinerung der klassischen *Patterson*-Funktion

$$Patt(x) = \frac{\iiint_{\text{Zelle}} \rho(x+y) \rho(y) dy_1 dy_2 dy_3}{\iiint_{\text{Zelle}} \rho(y) dy_1 dy_2 dy_3} \quad [5]$$

aus der Kristalltheorie aufzufassen und andererseits, zumindest für unbegrenzt ausgedehnte Strukturen, durch

$$[Q(x)]_n - \bar{\rho} = \frac{\bar{\rho}^2 - \bar{\rho}^2}{\bar{\rho}} \gamma(x) \quad [6]$$

mit der Korrelationsfunktion

$$\gamma(x) = \lim_{V_y \rightarrow \infty} \frac{\iiint_{V_y} \eta(x+y) \eta(y) dy_1 dy_2 dy_3}{\iiint_{V_y} \eta^2(y) dy_1 dy_2 dy_3} \quad [7]$$

aus der Theorie der Kleinwinkelstreuung von *Debye* und *Bueche* (14) verknüpft, wobei

$$\eta(x) = \rho(x) - \bar{\rho} \quad [8]$$

die Abweichung der örtlichen Elektronendichte $\rho(x)$ vom Mittelwert $\bar{\rho}$ ist und

$$\bar{\rho}^2 = \lim_{V_x \rightarrow \infty} \frac{1}{V_x} \int \rho^2(x) dv_x$$

den quadratischen Mittelwert der Elektronendichte kennzeichnet.

Die *Patterson*-Funktion Gl. [5] gilt für unbegrenzt ausgedehnte Strukturen, die gleichzeitig idealperiodisch sind. Die Korrelationsfunktion Gl. [7] gleichfalls für unbegrenzt ausgedehnte, sonst aber beliebige, also auch nicht-periodische Strukturen. Demgegenüber ist die normierte Q -Funktion Gl. [4] an keinerlei derartige Bedingungen gebunden, während die nicht-normierte Q -Funktion Gl. [2] nur für räumlich begrenzte, sonst aber beliebige Strukturen sinnvoll ist. Im folgenden wird einfachheitshalber stets mit der nicht-normierten Q -Funktion gearbeitet, ohne jedoch die räumliche Begrenzung der Struktur im einzelnen zu berücksichtigen.

Setzt man in Gl. [1] $b_1 = b_2 = 0$, so folgt

$$J(00b_3) = \int \int_{\infty} Q(x_1 x_2 x_3) dx_1 dx_2 e^{-2\pi i b_3 x_3} dx_3. \quad [9]$$

Hierin beschreibt das innere Doppelintegral die Projektion der Q -Funktion auf die x_3 -Achse, wofür mit Gl. [2]

$$\begin{aligned} & \int \int_{\infty} Q(x_1 x_2 x_3) dx_1 dx_2 \\ &= \iiint_{\infty} \iiint_{\infty} \rho(x_1 + y_1 \cdot x_2 + y_2 \cdot x_3 + y_3) dx_1 dx_2 \\ & \times \int \int_{\infty} \rho(x_1 x_2 x_3) dy_1 dy_2 dy_3, \end{aligned}$$

geschrieben werden kann, wo das innere Doppelintegral nun die Projektion der Struktur $\rho(x)$ selber auf eine Parallele zur x_3 -Achse wiedergibt. Diese Projektion ist offensichtlich von y_1 und y_2 unabhängig, so daß das genannte Doppelintegral vor die Integrale über y_1 und y_2 gezogen werden

kann. Man erhält so die Relation

$$\begin{aligned} & \iint_{\infty} Q(x_1, x_2, x_3) dx_1 dx_2 \\ &= \int_{\infty} \int_{\infty} \varrho(x_1 + y_1, x_2 + y_2, x_3 + y_3) dx_1 dx_2 \\ & \quad \times \varrho(y_1, y_2, y_3) dy_1 dy_2 dy_3, \end{aligned}$$

wonach die Projektion der Q -Funktion auf die x_3 -Achse gleich der eindimensionalen Q -Funktion der auf die x_3 -Achse projizierten Struktur $\varrho(x)$ ist. Mit

$$\iint_{\infty} \varrho(x_1, x_2, x_3) dx_1 dx_2 = \varrho_{PP}(x_3) \quad [10]$$

für die projizierte Struktur und der daraus folgenden Q -Funktion

$$\int_{\infty} \varrho_{PP}(x_3 + y_3) \varrho_{PP}(y_3) dy_3 = Q_{PP}(x_3) \quad [11]$$

ergibt sich also insgesamt, daß die Intensitätsverteilung

$$J(0, 0, b_3) = \int_{\infty} Q(x_3) e^{-2\pi i b_3 x_3} dx_3 \quad [12]$$

auf der b_3 -Achse des Interferenzdiagrammes mit der Projektion der Struktur auf die dazu reziproke x_3 -Achse verknüpft ist. Die hierdurch gegebene Relation interessiert insbesondere bei der Untersuchung einseitig verstreckter Hochpolymerer, wenn man die x_3 -Achse mit der Verstreckrichtung und dementsprechend die b_3 -Achse mit dem Meridian des zugehörigen Interferenz-, insbesondere auch des zugehörigen Kleinwinkeldiagrammes identifiziert.

Auf den ersten Blick mag es so scheinen, als ob die Projektion Gl. [10] einer makroskopisch homogenen Probe mit konstantem Querschnitt vollkommen strukturlos sein müßte, da sich alle molekularen Strukturmerkmale bei der Projektion wegmitteln. Tatsächlich ist dies jedoch nur bedingt der Fall, da der Mittelwert der Projektion zum Probenquerschnitt, eventuelle statistische Fluktuationen in der Projektion aber zur Wurzel aus dem Probenquerschnitt proportional sind. Dementsprechend wachsen die Fluktuationen mit zunehmendem Probenquerschnitt absolut gesehen an, auch wenn sie auf den Mittelwert der Projektion bezogen gegen Null streben. Während man nun im allgemeinen nur die relativen auf den Mittelwert bezogenen Fluktuationen vor Augen hat, kommt es im Interferenzversuch ausschließlich auf die absoluten Abweichungen in $\varrho_{PP}(x_3)$ (Gl. [10]) vom Mittelwert an, so daß die molekular bedingten Fluktuationen in $\varrho_{PP}(x_3)$ oder deutlicher in $\varrho_{PP}(x_3) - \bar{\varrho}_{PP}$ (vgl. Gl. [6], [8]) voll zum Ausdruck kommen.

Die zu Gl. [12] analoge Beziehung

$$Q(0, 0, x_3) = \int_{\infty} \int_{\infty} J(b_1, b_2, b_3) db_1 db_2 e^{+2\pi i b_3 x_3} db_3 \quad [13]$$

folgt mit $x_1 = x_2 = 0$ aus Gl. [3], wo die linke Seite den Verlauf der Q -Funktion auf der x_3 -Achse und das innere Doppelintegral auf der rechten Seite die Projektion der Intensitätsfunktion auf die b_3 -Achse des zugehörigen Interferenzdiagrammes beschreibt. Für die linke Seite kann mit Gl. [2] weiterhin

$$Q(0, 0, x_3) = \iint_{\infty} \int_{\infty} \varrho(y_1, y_2, x_3 + y_3) \varrho(y_1, y_2, y_3) dy_1 dy_2 dy_3 \quad [14]$$

geschrieben werden. Darin ist

$$\begin{aligned} & \int_{\infty} \varrho(y_1, y_2, x_3 + y_3) \varrho(y_1, y_2, y_3) dy_3 \\ &= \int_{\infty} \varrho_{y_1 y_2}(x_3 + y_3) \varrho_{y_1 y_2}(y_3) dy_3 = Q_{y_1 y_2}(x_3) \end{aligned}$$

die eindimensionale Q -Funktion der sog. Längsstruktur $\varrho_{y_1 y_2}(x_3)$, die durch den Durchschuß einer Parallelen zur x_3 -Achse durch die Gesamtstruktur $\varrho(x_1, x_2, x_3)$ gegeben ist, wobei y_1 und y_2 den Ort des Durchschusses festlegen (s. Abb. 3).

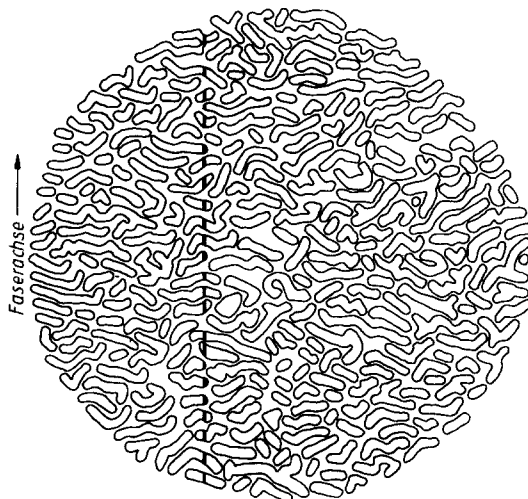


Abb. 3. Schemazeichnung zur Erläuterung der Längsstruktur. Innerhalb der umrandeten Gebiete möge das Material kristallin, außerhalb dieser Gebiete dagegen amorph sein. (vgl. Abb. 4). Der eingezeichnete Durchschuß in Vertikalrichtung, der teils durch kristallines Material hindurchläuft, gibt die Längsstruktur wieder, die mit der eines entsprechenden planparallelen Lamellenpaketes identifiziert werden kann

Ist $\varrho(x)$ statistisch homogen, so hängt zwar die Längsstruktur $\varrho_{y_1 y_2}(x_3)$, nicht aber die dazugehörige Q -Funktion $Q_{y_1 y_2}(x_3)$ von y_1 und y_2 ab, da letztere nur die statistischen Parameter der Struktur wiedergibt. In statistisch homogenen Proben kann

deshalb die Längsstruktur auf der x_3 -Achse ($y_1 = y_2 = 0$) als statistisch repräsentativ für alle anderen Längsstrukturen angesehen werden und statt $\varrho_{00}(x_3)$ allgemein $\varrho_L(x_3)$ geschrieben werden, so daß die Integration über y_1 und y_2 in Gl. [14] lediglich den Probenquerschnitt als uninteressanten konstanten Faktor liefert. Betrachtet man weiterhin bezüglich der x_3 -Achse axial-symmetrische Proben, deren Intensitätsfunktion dementsprechend bezüglich der b_3 -Achse axialsymmetrisch ist, also nur von b_3 und $b_r = \sqrt{b_1^2 + b_2^2}$ abhängt, so gilt:

$$\begin{aligned} \iint_{\infty} J(b_1 b_2 b_3) db_1 db_2 &= 2\pi \int_{\infty} b_r J(b_r b_3) db_r \\ &= J_{PP}(b_3) = J_L(b_3). \end{aligned} \quad [15]$$

Insgesamt folgt also mit einem hier uninteressanten Proportionalitätsfaktor

$$Q(00x_3) = \sim \int_{\infty} J_L(b_3) e^{+2\pi i b_3 x_3} db_3, \quad [16]$$

wobei $Q(00x_3) = Q_L(x_3)$ die Q -Funktion der Längsstruktur $\varrho_L(x_3)$ ist. Während Gl. [12] den Intensitätsverlauf auf dem Meridian des Interferenzdiagrammes mit der Projektion der Struktur auf eine entsprechende Gerade verknüpft, stellt Gl. [16] umgekehrt eine Beziehung zwischen der Projektion der Intensitätsfunktion mit einem entsprechenden Durchschuß durch die Struktur her.

Die Relationen Gl. [12] und Gl. [16] können dazu dienen, unübersichtliche Zusammenhänge auf einfachere eindimensionale Teilprobleme zurückzuführen. Streng zu beachten ist dabei jedoch, daß die experimentell beobachtbare Streuintensität in beiden Fällen mit punktförmig ausgeblendeter Primärstrahlung registriert werden muß, keinesfalls aber Spaltblenden zulässig sind. Einerseits bezieht sich Gl. [12] nur direkt auf den Intensitätsverlauf auf der b_3 -Achse selber, der mit Spaltblenden prinzipiell nicht erfaßbar ist, andererseits bringen Spaltblenden allenfalls das Integral $\int_{\infty} J(b_r b_3) db_r$, nicht aber das Integral Gl. [15] mit sich.

Da unterschiedliche Strukturen mit ein und derselben Q -Funktion verknüpft sein können, ist die Röntgenkleinwinkelstreuung prinzipiell nicht eindeutig. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß die Röntgenlangperiodeninterferenzen als äußerer Interferenzeffekt zwischen benachbarten oder formal gleichbedeutend damit als innerer Interferenzeffekt der einzelnen Kristallbereiche selber diskutiert werden können, die dann allerdings eine relativ komplizierte innere Eigenstruktur besitzen müßten (15).

Ferner würde die zweite Deutungsmöglichkeit stark schwankende Abstände, also eine sehr geringe Packungsdichte zwischen den kompliziert aufgebauten Kristallbereichen voraussetzen, da andernfalls neben den inneren notwendigerweise auch äußere Interferenzen zwischen ihnen auftreten müßten, was aber voraussetzungsgemäß nicht der Fall sein soll. Dementsprechend könnte die zweite Deutungsmöglichkeit allenfalls nur bei sehr geringen Kristallinitätsgraden zutreffen, während Langperiodeninterferenzen auch bei Kristallinitätsgraden von 80% und mehr beobachtbar sind, so daß es sich bei den Langperiodeninterferenzen nicht um einen inneren Interferenzeffekt der einzelnen Kristallbereiche handeln kann.

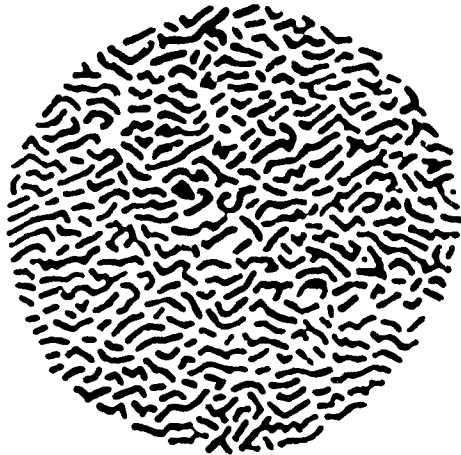
Beliebige Strukturen können in weiten Grenzen als spezielle Anordnung diskreter Strukturbausteine aufgefaßt werden, wobei sie durch die Struktur der einzelnen Bausteine und durch die Anordnung der Bausteinschwerpunkte zu charakterisieren sind. Im Interferenzdiagramm kommt die Bausteinstruktur im sog. Bausteinfaktor bzw. die Schwerpunktanordnung der Bausteine im Gitterfaktor zum Ausdruck, wobei Baustein- und Gitterfaktor miteinander zu multiplizieren sind. Hiervon kann bei der qualitativen Diskussion von Kleinwinkeldiagrammen beispielsweise in folgender Art (s. Abb. 4) Gebrauch gemacht werden: Die Anordnung der Bausteinschwerpunkte in Abb. 4a entspricht einer in Vertikalrichtung affin gedehnten Flüssigkeit, in der die Schwerpunktabstände in Vertikalrichtung systematisch größer als die Abstände quer dazu sind. Infolgedessen beschreibt der zugehörige Gitterfaktor statt des gewohnten kreisförmigen hier einen elliptischen Flüssigkeitsring, dessen große Achse horizontal liegt. Als Baustein ist ein Kreisscheibchen gewählt worden, dessen Durchmesser in Abb. 4a größer als der mittlere horizontale, aber kleiner als der kleinste vertikale Schwerpunktabstand in der zugrundeliegenden Flüssigkeitsstruktur ist, so daß sich die benachbarten Bausteine seitlich überlappen und im Mittel horizontal liegende Schichten bilden. Im Hinblick auf das Interferenzdiagramm bedeutet dies, daß sich der oben genannte elliptische Flüssigkeitsring des Gitterfaktors auf dem Meridian des Interferenzdiagrammes innerhalb, auf dem Äquator dagegen außerhalb desjenigen Gebietes befindet, in welchem der Bausteinfaktor merklich von Null verschieden ist. Im Produkt aus Baustein- und Gitterfaktor bleibt deshalb nur das Bogenstück des oben

genannten elliptischen Flüssigkeitsringes übrig, das auf dem Meridian liegt, während das auf dem Äquator liegende Bogenstück durch den Bausteinfaktor unterdrückt wird.

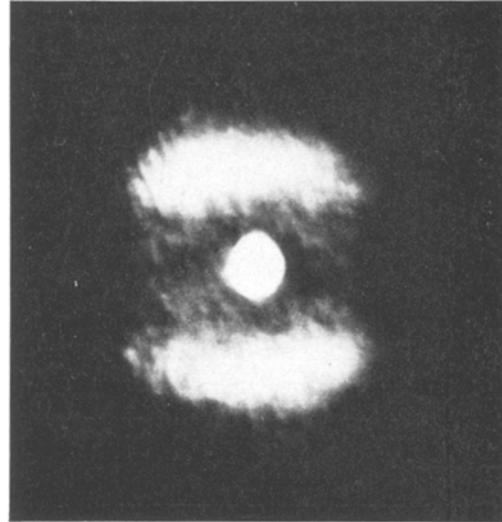
Ist der Bausteindurchmesser kleiner als der mittlere seitliche Schwerpunktabstand, so

intensitätsschwächer als die meridionalen Bogenstücke (s. Abb. 4c, d).

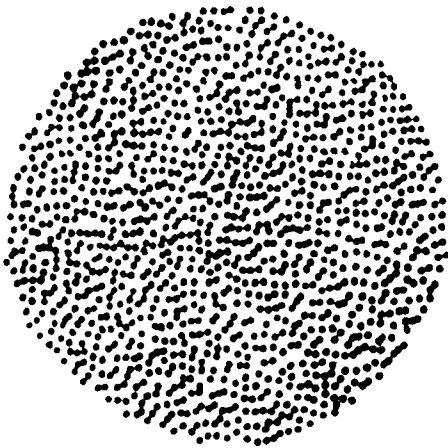
Abb. 5 gibt entsprechende Röntgenkleinwinkelbefunde an biaxial verstreckter Polyäthylenterephthalatfolie wieder. Im Unter-



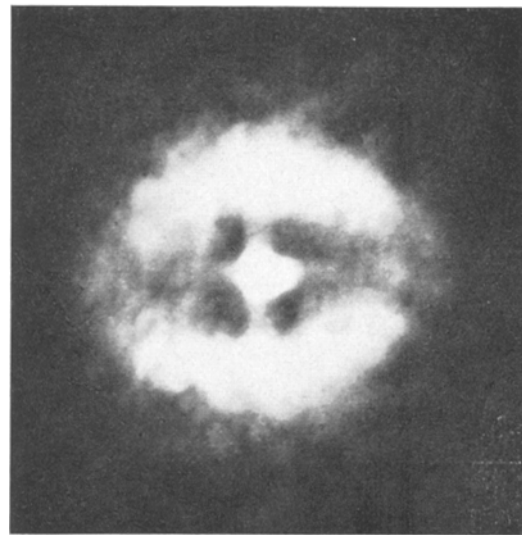
a)



b)



c)



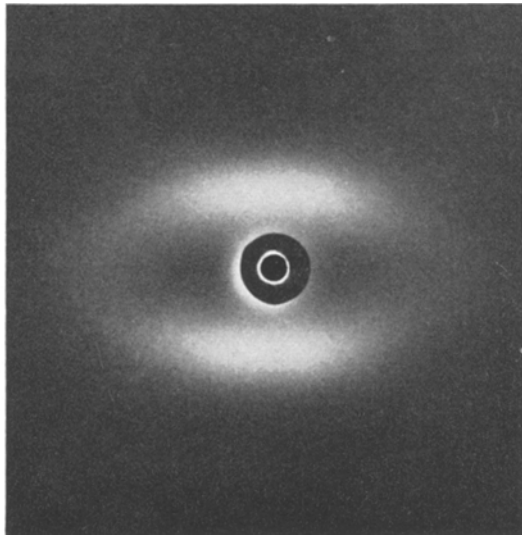
d)

Abb. 4. Lichtoptischer Modellversuch zur Aufstellung eines allgemeinen Strukturmodelles, das zur Interpretation der Langperiodeninterferenzen geeignet ist (vgl. Abb. 5). a) Parakristalline Schichtstruktur. b) zu a) gehöriges Interferenzdiagramm. c) affiner verzerrte Flüssigkeitsstruktur, in der die gegenseitigen Bausteinabstände in Vertikalrichtung systematisch größer als quer dazu sind. Infolgedessen tritt eine teilweise seitliche Überlappung der Bausteine auf. d) zu c) gehöriges Interferenzdiagramm. Man erkennt einen elliptischen „Flüssigkeitsring“, der auf dem Meridian wesentlich intensiver als auf dem Äquator ist und somit auf die teilweise seitliche Überlappung der Bausteine hinweist

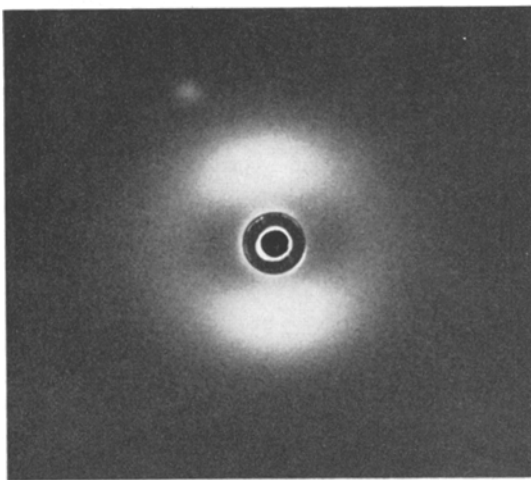
nimmt die Konzentration an seitlichen Bausteinüberlappungen ab. Dementsprechend werden dann auch die auf dem Äquator liegenden Bogenstücke des elliptischen Flüssigkeitsringes sichtbar, allerdings wesentlich

schied zu Abb. 4 variieren dabei allerdings nicht die seitlichen Baustein-, hier also Kristallbereichsdurchmesser, sondern vielmehr die seitlichen Schwerpunktabstände der Kristallbereiche. Mit zunehmender Quer-

verstreckung wächst der mittlere seitliche Schwerpunktabstand an, so daß der zunächst elliptische Flüssigkeitsring mehr und mehr kreisförmig wird. Da die Kristallbereiche im



a)



b)

Abb. 5. Röntgenkleinwinkeldiagramme von biaxial verstreckter Polyäthylenterephthalat-Folie mit unterschiedlicher Querverstreckung, senkrecht zur Folienebene durchstrahlt. Die Erstverstreckrichtung liegt vertikal, die Querverstreckrichtung horizontal in der Zeichenebene. a) schwächer, b) stärker querverstreckt

Unterschied zu Abb. 4 hier offensichtlich nicht kugelförmige, sondern vielmehr in der ursprünglichen Verstreckrichtung abgeplattete elliptische Bausteine bilden, weist der nahezu kreisförmige Flüssigkeitsring des Gitterfaktors in Abb. 5b auf dem Meridian eine stärkere Intensität als auf dem Äquator auf. Hiervon abgesehen ist jedoch der prin-

zipielle Zusammenhang zwischen Abb. 4 und Abb. 5 leicht zu erkennen [vgl. auch *Rothe* (7)]. Bei fehlender Querverstreckung und daraus resultierender seitlich dichter Kristallpackung treten im Röntgenkleinwinkeldiagramm reine Langperiodeninterferenzen (Abb. 1) auf.

Es scheint zunächst nahe zu liegen, die Struktur Abb. 4a entsprechend ihrer Konstruktion auch wieder zu analysieren. Tatsächlich ist dies jedoch nicht sinnvoll, da durch die seitliche Überlappung der in Abb. 4a nur ganz formal aufzufassenden Bausteine sowohl ihre Individualität und damit ihr seitlicher Durchmesser als auch ihr seitlicher Schwerpunktabstand verloren gegangen ist. Beide Parameter können deshalb bei der Analyse keine Rolle mehr spielen. Ausgehend von Gl. [15] soll statt dessen zunächst die Längs- und anschließend die noch zu definierende Querstruktur der durch Abb. 4a charakterisierten parakristallinen Schichtstrukturen diskutiert werden.

Die zu Abb. 4a gehörige Längsstruktur ist durch den Durchschuß Abb. 3 in Vertikalrichtung gegeben. Sie kann mit der Längsstruktur eines entsprechenden planparallelen Lamellenpaketes identifiziert werden, so daß für ihre Intensitätsfunktion der von *J. J. Hermans* (16) angegebene Ausdruck

$$J_L(b_3) = \frac{1}{2\pi^2 b_3^2} \operatorname{Re} \frac{(1 - F_a)(1 - F_k)}{1 - F_a F_k} \quad [17]$$

gilt. Hierin sind die sog. Statistikfaktoren $F_a(b_3)$ und $F_k(b_3)$ die Fouriertransformierten der statistischen Verteilungen der amorphen und der kristallinen Durchschußlängen. Durch triviale Umformungen geht Gl. [17] in das Produkt

$$J_L(b_3) = |R(b_3)|^2 K_3(b_3) \quad [18]$$

aus dem Bausteinfaktor $|R(b_3)|^2$ und dem Gitterfaktor $K_3(b_3)$ ³⁾ über. Dabei ist der Bausteinfaktor

$$|R(b_3)|^2 = \frac{1}{2\pi^2 b_3^2} \left\{ 1 - \frac{|F_a|(1 - |F_k|^2)}{1 - |F_a F_k|} \cos 2\pi b_3 \bar{D}_a - \frac{|F_k|(1 - |F_a|^2)}{1 - |F_a F_k|^2} \cos 2\pi b_3 \bar{D}_k \right\} \quad [19]$$

mit der mittleren amorphen bzw. kristallinen Durchschußlänge \bar{D}_a bzw. \bar{D}_k außer in Spezialfällen wie beispielsweise $|F_k| \equiv 1$ oder $|F_a| \equiv 1$ bisher nicht befriedigend

³⁾ In der Bezeichnungsweise von *Hosemann* (10) kennzeichnet $K(b)$ den eindimensionalen Gitterfaktor, wobei der oben gebrauchte Index 3 auf die Faserachse hinweist. Der dreidimensionale Gitterfaktor $Z(b)$ ist durch das Produkt dreier eindimensionaler Faktoren, also durch $Z(b) = K_1 K_2 K_3$ gegeben.

analysierbar, so daß er im folgenden unberücksichtigt bleibt.

Der Gitterfaktor

$$K_3(b_3) = \frac{1 - |F_k F_a|^2}{|1 - F_k F_a|^2} = \frac{1 - |F(b_3)|^2}{|1 - F(b_3)|^2} \quad [20]$$

ist dagegen wesentlich leichter zu diskutieren, da er nur noch von dem Produkt $F(b_3) = F_k(b_3) \cdot F_a(b_3)$, also nicht mehr von den beiden Statistikfaktoren F_a und F_k einzeln abhängt, wobei $F(b_3)$ der Statistikfaktor der Langperiode $D_a + D_k$ aus je einer amorphen und der benachbarten kristallinen Durchschußlänge ist. Dementsprechend läßt der Gitterfaktor, sofern er sich aus den experimentellen Daten separieren läßt, Rückschlüsse nicht nur auf den Mittelwert $P = \overline{D_a + D_k}$ der Langperiode, sondern auch auf deren relative Schwankung

$$g_{33} = \frac{1}{P} \sqrt{(D_a + D_k)^2 - P^2} \quad [21]$$

um diesen Mittelwert zu.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die statistische Verteilung der Summen $D_a + D_k$ aus je einer amorphen und der benachbarten kristallinen Durchschußlänge einer *Gauss*schen Glockenkurve genügt, gilt für den Statistikfaktor der Langperiode

$$F(b_3) = e^{-2\pi i P b_3} e^{-2\pi^2 A^2 b_3^2}$$

wo

$$P = \overline{D_a + D_k}$$

der Mittelwert und

$$A^2 = \overline{(D_a + D_k)^2} - (\overline{D_a + D_k})^2$$

das Schwankungsquadrat der Summen $D_a + D_k$ ist. Wird weiterhin mit $P = 1$ gerechnet, so folgt für die relativen Langperiodenschwankungen $g_{33} = 30\%$, 40% und 50% der in Abb. 6 wiedergegebene Verlauf des Gitterfaktors.

Abweichend vom Gitterfaktor idealer Kristalle weist der parakristalline Gitterfaktor Abb. 6 nur eine begrenzte Anzahl von Maxima auf, und zwar um so weniger, je größer die relative Langperiodenschwankung g_{33} ist. Aus der integralen Breite B des 1. Gittermaximums folgt

$$g_{33} = 0,34 \sqrt{-\lg(1 - 2PB)}, \quad [22]$$

wobei das Maximum vor der Bestimmung seiner integralen Breite B durch eine Gerade zwischen den Funktionswerten für $b_3 = 0,5$ und $b_3 = 1,5$ vom Untergrund abzutrennen ist (17). Wie aus Abb. 6 unmittelbar hervorgeht, ist dies in befriedigender Weise nur für $g_{33} \leq 0,3$ möglich, so daß die Anwendung

der Gl. [22] auf nicht zu stark gestörte Gitterfaktoren beschränkt bleiben sollte. Bei stärkeren Langperiodenschwankungen kann man

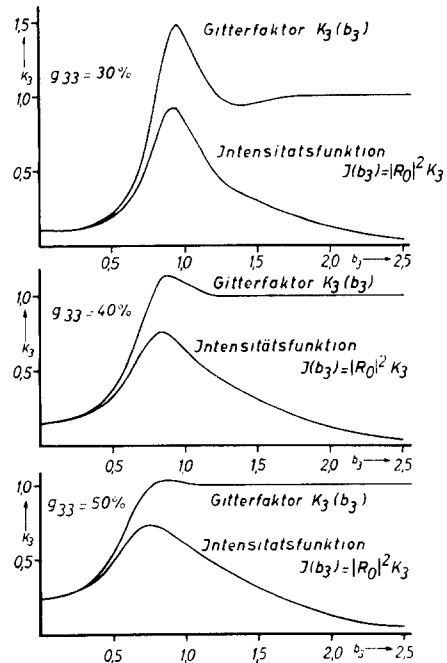


Abb. 6. Eindimensionale Gitterfaktoren und Intensitätsfunktionen für relative Langperiodenschwankungen von 30%, 40% und 50%. Die Intensitätsfunktionen sind unter der Annahme berechnet worden, daß die mittlere kristalline gleich der mittleren amorphen Durchschußlänge ist, der Kristallinitätsgrad also 50% beträgt. Die Langperiode ist in allen drei Fällen gleich Eins angenommen worden. Würde die *Bragg*-Gleichung gelten, so müßte das Intensitätsmaximum bei $b_3 = 1$ liegen, was aber für $g_{33} \geq 40\%$ offensichtlich nicht mehr zutrifft

statt dessen den Grenzwert des Gitterfaktors für $b_3 \rightarrow 0$ zur Bestimmung von g_{33} zu Hilfe nehmen, da für diesen Grenzwert

$$K_3(b_3) \xrightarrow{b_3 \rightarrow 0} g_{33}^2 \quad [23]$$

gilt.

Die Relationen Gl. [22] und Gl. [23] beziehen sich ausschließlich auf den Gitterfaktor, nicht aber auf die experimentell beobachtbare Intensitätsfunktion, da die äußere Flanke und damit auch die integrale Breite des Intensitätsmaximums beispielsweise für $g_{33} = 0,4$ oder $0,5$ praktisch ausschließlich durch den Abfall des Bausteinfaktors, nicht aber durch die Langperiodenschwankung g_{33} gegeben ist. Andererseits ergibt sich hieraus aber die Möglichkeit, den Bausteinfaktor zumindest näherungsweise zu eliminieren, indem man die äußere Flanke des Intensitätsmaximums zu kleinen Streuwinkeln hin

extrapoliert und die Intensitätsfunktion durch diese Extrapolationskurve dividiert. Der so separierte Gitterfaktor läßt dann die Anwendung der Gl. [22] und [23] zu, sowie Rückschlüsse auf die Größe der Langperiode, die keinesfalls immer direkt durch die Lage des Intensitätsmaximums gegeben ist.

Im Rechenbeispiel Abb. 6 ist für die Langperiode $P = 1$ angenommen worden. Dementsprechend sollte das Intensitätsmaximum, sofern die Bragg-Gleichung gilt, bei $b_3 = 1$ liegen. Das ist aber um so weniger der Fall, je größer die Langperiodenschwankung g_{33} ist, und gilt noch weniger, wenn man statistisch willkürlich orientierte Lamellenpakete betrachtet. In diesem Fall hat man nämlich die für das eindimensionale Problem gültigen Funktionswerte Abb. 6 auf Kugelflächen mit dem Radius b_3 zu verschmieren, also durch b_3^2 zu dividieren, wodurch man die Intensitätsfunktionen Abb. 7 erhält.

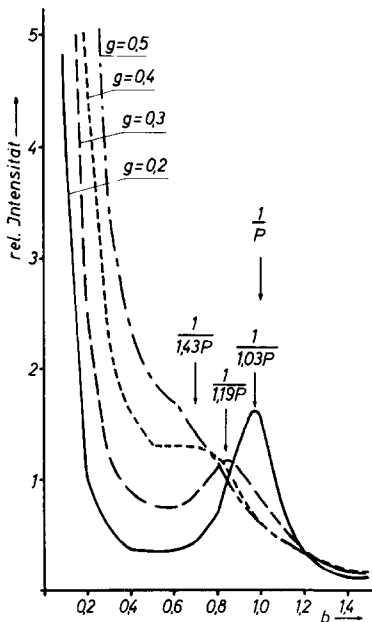


Abb. 7. Aus Abb. 6 folgende Intensitätsfunktionen für willkürlich orientierte Lamellenpakete. Infolge der Langperiodenschwankung g_{33} treten scheinbare Langperiodenänderungen bis zu 40% und mehr auf

Der von Zachmann (18) wiedergegebene Befund, wonach die Langperiode in isotherm kristallisiertem PET mit der Kristallisationszeit abnehmen soll, beruht deshalb möglicherweise auf folgendem Effekt: In Abhängigkeit von den örtlich variierenden Verhältnissen im amorphen Material ist zu erwarten, daß sich während der Hauptkristallisation zunächst Kristalllamellen mit starken Dickenschwankungen bilden, die aber während der Nach-

kristallisation mehr und mehr eine einheitliche Dicke annehmen. Trifft dies zu, so wird während der Nachkristallisation die Langperiodenschwankung g_{33} kleiner, wodurch entsprechend Abb. 7 trotz eventuell konstanter Langperiode eine Langperiodenabnahme vorgetäuscht werden kann. Abb. 7 zufolge betragen die so zustande kommenden scheinbaren Langperiodenänderungen bis zu ca. 30%, die den von Zachmann gefundenen Bereich voll überdecken.

Um die Querstruktur in möglichst einfacher Form diskutieren zu können, empfiehlt es sich, ein gegenüber Abb. 4 idealisiertes Modell, das sog. parakristalline Schichtgitter zu betrachten (19). Dieses stellt eine naheliegende Verallgemeinerung des planparallelen Lamellenpaketes von J. J. Hermans dar, indem an die Stelle planparalleler Lamellen statistisch gekrümmte und gewellte Kristallschichten treten. Die statistische Gestalt wie auch der Interferenzeffekt dieser Schichten kann, wie a.a.O. gezeigt wurde, mit Hilfe der sog. Richtungsfluktuation σ_∞ und einem Glättungsbereich D beschrieben werden, die folgende anschauliche Bedeutung haben.

Zwei willkürlich herausgegriffene Punkte in der Oberfläche einer Kristallschicht haben in horizontaler Richtung den Abstand Δx_r und in vertikaler Richtung den Abstand Δx_3 voneinander (s. Abb. 8). Läßt man die betrachteten Punkte bei konstant gehaltenem Δx_r über die Oberfläche der Kristallschicht wandern, so ergibt sich eine statistische Verteilung für die Vertikalabstände Δx_3 , deren Schwankungsbreite einerseits von der Horizontaldistanz Δx_r der betrachteten Punkte, andererseits von der statistischen Schichtkrümmung abhängt. Ist die betrachtete Horizontaldistanz so groß, daß die aufeinanderfolgenden Vertikalabstände voneinander unabhängig sind, so gilt für die Summe der aufeinanderfolgenden Δx_3 das Gauss'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz. Die Schwankungsbreite der Δx_3 -Statistik ist dann für die betreffende Horizontaldistanz und alle größeren Distanzen zu Δx_r proportional, die durch

$$\sigma_r = \frac{\overline{(\Delta x_3)^2}}{\Delta x_r} \rightarrow \sigma_\infty = \text{const} \quad \text{für } \Delta x_r \rightarrow \infty \quad [24]$$

definierte Richtungsfluktuation also konstant. Für genügend kleine Δx_r ist die gegenseitige Unabhängigkeit der aufeinanderfolgenden Vertikalabstände dagegen mit Sicherheit nicht erfüllt. Vielmehr sind die seitlich benachbarten Δx_3 in diesem Fall

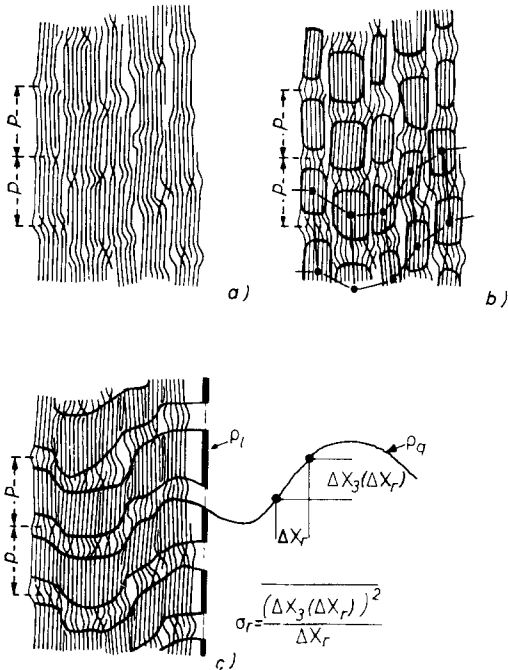


Abb. 8. Schemazeichnung zur Erläuterung des Überganges vom a) Heß-Kießig-Modell zum b) parakristallinen Makrogitter nach Hosemann (34) und c) parakristallinen Schichtgitter nach Bonart (24). Letzteres kann mit Hilfe der Längsstruktur ϱ_L und der Querstruktur ϱ_Q beschrieben werden

mehr oder weniger identisch miteinander, so daß die Richtungsfuktuation mit $\Delta x_r \rightarrow 0$ gegen Null strebt. Dies von um so größeren Δx_r -Werten an, je stärker die Schichtoberflächen geglättet sind, d. h. je größer die Bereiche D sind, innerhalb derer die Schichten als näherungsweise eben betrachtet werden können.

Der Endwert der Richtungsfuktuation σ_∞ und der Glättungsbereich D legen die Schichtlinienprofile der Langperiodeninterferenzen fest. Ist $J(b_r b_3)$ die bezüglich der b_3 -Achse rotationssymmetrische Intensitätsfunktion einseitig verstreckter Proben, so gelten die Relationen

$$-\left\{ \frac{d}{db_r^2} \ln J(b_r b_3) \right\}_{b_r \rightarrow 0} = \frac{3}{2\pi^2 \sigma_\infty^2 b_3^4} + \frac{\pi^2 D^2}{4} = A_0$$

und

$$-\left\{ \frac{d}{db_r^2} \ln J(b_r b_3) \right\}_{b_r \rightarrow \infty} = \frac{\pi^2 J^2}{4} = A_\infty \quad [25]$$

falls die Primärstrahldivergenz und die seitliche Begrenzung der Schichtgitter vernachlässigt werden können. Ferner liefert der Quotient

$$\frac{\sigma_\infty}{D} = \overline{\text{tg}^2 \delta} \quad [26]$$

den quadratischen Mittelwert über den Anstieg aller Tangenten an die Kristallschichten,

woraus unter der vereinfachenden Annahme einer Gauss-Statistik für die Vertikaldifferenzen Δx_3 die Richtungsverteilung der Tangenten ermittelt werden kann.

Gl. [25a] enthält einen von b_3 abhängigen und einen von b_3 unabhängigen Term, von denen der 1. bei kleinen und der 2. bei großen b_3 -Werten dominiert. Der 1. Term ist in der schematischen Darstellung Abb. 9 durch die nach oben und unten auseinanderlaufenden Kurven „ $K_{e1}(b_1 b_3)$ “ wiedergegeben, der 2. Term dagegen durch die vertikalen Geraden „ $|R_0(b)|^2$ “. Die Lage der Schichtlinien ist durch die Langperiode P gegeben. Diese ist in Abb. 9 so gewählt worden, daß das Profil in der 1. Schichtlinie innen durch Gl. [25a] und außen durch Gl. [25b] gegeben ist, während in der 2. Schichtlinie der 1. Term

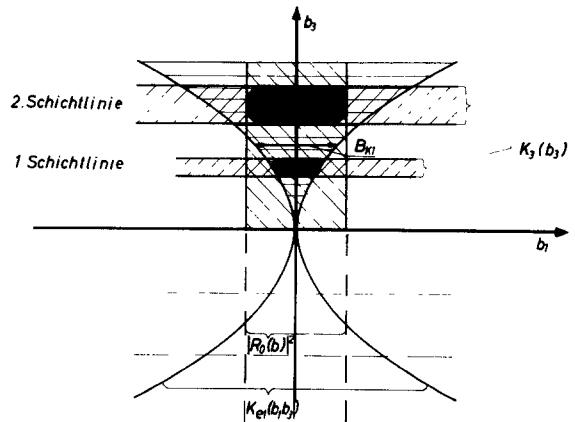


Abb. 9. Schemazeichnung zur Erläuterung der Schichtlinienprofile im Kleinwinkeldiagramm. $K_{e1}(b_1 b_3)$ ist durch die Richtungsfuktuation σ_∞ und $|R_0(b)|^2$ durch den Glättungsbereich D gegeben

auf der rechten Seite der Gl. [25a] auch für $b_r \rightarrow 0$ gegenüber dem 2. Term vernachlässigbar ist, so daß Gl. [25b] dort nicht nur für $b_r \rightarrow \infty$, sondern für beliebige b_r gilt. Dementsprechend weist in Abb. 9 nur das Schichtlinienprofil in der 1., nicht aber auch das in der 2. Schichtlinie eine b_3 -Abhängigkeit auf. Mit wachsender Richtungsfuktuation $\sigma_\infty \rightarrow \infty$ kann die b_3 -Abhängigkeit des Schichtlinienprofils bereits in der 1. Schichtlinie fortfallen. Die experimentellen Daten lassen dann nur noch eine Aussage über den Glättungsbereich D , jedoch nicht mehr über die Richtungsfuktuation σ_r zu.

III. Fibrillen

Die Röntgenkleinwinkeldiagramme einseitig verstreckter teilkristalliner Hochpolymerer sind im allgemeinen durch sog. Langperiodeninterferenzen auf dem Meridian und

daneben häufig durch eine intensive monoton abfallende Kleinwinkelstreuung auf dem Äquator gekennzeichnet (s. Abb. 1a). Letztere tritt insbesondere beim Kaltverstrecken auf und ist dann im allgemeinen mit einer intensiven makroskopischen Weißfärbung des verstreckten Materials verknüpft, kann aber auch bei warm verstreckten Proben vor allem bei hohen Verstreckverhältnissen, allerdings mit wesentlich geringerer Intensität beobachtet werden (s. Abb. 16). Die beim Kaltverstrecken intensiv weiß verfärbten Proben werden, wenn man sie anschließend preßt, glasklar, wobei gleichzeitig die monotone Kleinwinkelstreuung auf dem Äquator verschwindet. Beide Effekte werden offensichtlich in gleicher Weise durch submikroskopische Längsrisse in der verstreckten Probe hervorgerufen. Da die Meridianreflexe demgegenüber durch eine Periodizität im Material zwischen den Längsrissen gegeben sind, bleiben sie beim Pressen erhalten (vgl. hierzu einerseits Abb. 1b sowie andererseits das zu Abb. 13 Gesagte).

Nach dem *Babinetschen* Theorem sind Partikel- und Hohlraumstreuung prinzipiell nicht voneinander unterscheidbar. Infolgedessen ist zunächst offen, ob die monotone Kleinwinkelstreuung auf dem Äquator Informationen über die genannten Längsrisse oder statt dessen über die Struktur des Materials zwischen den Längsrissen liefert. Eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Alternativen ergibt sich jedoch durch den Vergleich der Äquatorstreuung mit den Meridianreflexen, die wie bereits gesagt, vom Material zwischen den Längsrissen herrühren.

Im einfachsten Fall, auf den wir uns zunächst beschränken wollen (vgl. das am Schluß von Abschnitt II Gesagte), ist die Schichtlinienbreite der Meridianreflexe in Analogie zum klassischen Kristallitgrößen-effekt durch die seitliche Ausdehnung derjenigen Bereiche gegeben, innerhalb derer jeweils eine kohärente Längsperiodizität realisiert ist, wobei wir diese Bereiche im folgenden als Fibrillen oder genauer als Mikro-fibrillen bezeichnen wollen. Die Mikro-fibrillen sind danach also im wesentlichen durch ihre innere Struktur nicht aber durch eine eventuelle äußere Begrenzung definiert. Hier-von ausgehend folgen aus der *Guinier*-Auf-tragung des relativen Intensitätsverlaufes auf der 1. Schichtlinie der Abb. 1a praktisch kreisförmige Fibrillenquerschnitte mit einem konstanten Durchmesser von etwa 100 Å (4).

Andererseits haben *Statton* (20) und un-abhängig davon *Bonart* (4) festgestellt, daß

der relative Intensitätsverlauf auf dem Äquator häufig durch die Überlagerung einer begrenzten Anzahl *Gauss*scher Glockenkurven zu beschreiben ist, von denen jede, nach *Guinier* aufgetragen, auf eine praktisch mono-disperse Partikelfraktion mit kreisrundem Querschnitt hinweist. In dem von *Bonart* untersuchten kalt verstreckten linearen Poly-äthylen genügen die so ermittelten „Partikel“-Durchmesser der ganzzahligen Rela-tion 1:2:4 . . . , wobei aber wie gesagt zu-nächst offen ist, ob es sich um Hohlraum-oder Fibrillendurchmesser handelt. Da je-doch der kleinste dieser „Partikel“-Durch-messer wieder ca. 100 Å beträgt, also mit der Dicke der Mikro-fibrillen übereinstimmt, wird folgende Schlußweise nahegelegt, zumal diese Übereinstimmung sehr häufig auftritt.

Auf Grund des skizzierten Befundes darf man annehmen, daß das von *Bonart* unter-suchte verstreckte lineare Polyäthylen aus einheitlich ca. 100 Å dicken Mikro-fibrillen mit praktisch kreisrundem Querschnitt auf-gebaut ist⁴). Diese Mikro-fibrillen liegen teil-weise isoliert vor, bilden teilweise aber auch zu je 4 bzw. je 16 usw. sog. Makro-fibrillen mit zwei- bzw. vierfachem Durchmesser. Da diese dickeren Aggregate keinerlei Einfluß auf das Schichtlinienprofil der Meridian-reflexe haben, muß man weiterhin annehmen, daß die je 4 bzw. je 16 Mikro-fibrillen, die jeweils eine Makro-fibrille aufbauen, in Längs-richtung willkürlich gegeneinander verscho-ben sind. Unter dieser Voraussetzung bleiben nämlich die Bereiche mit kohärenter Längs-periodizität trotz der Bildung von Makro-fibrillen auf die ursprünglichen Mikro-fibrillen beschränkt, so daß die Dicke der Makro-fibrillen keinerlei Einfluß auf die Meridian-reflexe hat. Ist die geforderte statistische Längsverschiebung zwischen den Mikro-fibrillen dagegen nicht oder nur bedingt realisiert, so hängt das Schichtlinienprofil der Meridianreflexe auch von der Dicke der Makro-fibrillen sowie von den Lagekorrelatio-nen zwischen den Kristallbereichen in seitlich benachbarten Mikro-fibrillen ab (vgl. hierzu Abb. 1b sowie Abb. 9.)

Die in den Kleinwinkelmeridianreflexen zum Ausdruck kommende Langperiode wird von den meisten Autoren auf einen periodi-schen Wechsel von amorphen und kristalli-

⁴) Das Auftreten einheitlich dicker Mikro-fibrillen kann zweifellos mit dem Aufbau der im unverstreckten Material vorliegenden Sphärolithe aus einheitlich dicken Kristall-Lamellen verknüpft werden, wenn man die entsprechenden elektronenmikroskopischen Be-obachtungen berücksichtigt (21).

nen Bereichen innerhalb der einzelnen Mikrofibrillen zurückgeführt (s. Abb. 10). Abweichend davon diskutiert *Morgan* (22) sog.

Hess-Kiessig-Fibrillen

mit Kettenrückfaltungen
(nach Bonart, Hosemann)

mit Kettenbauschungen
(nach Statton)

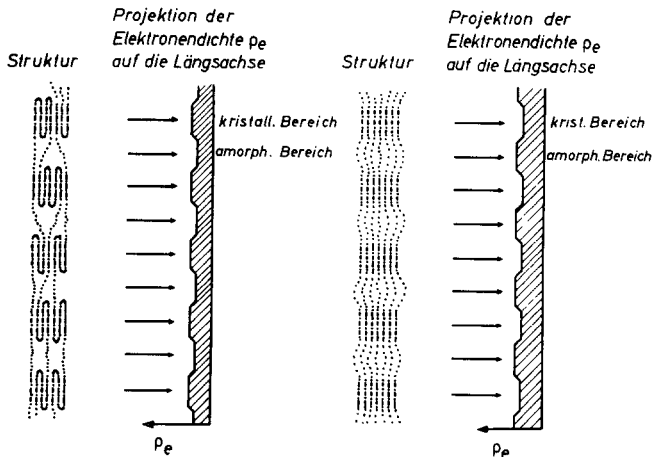


Abb. 10. Vgl. Text

Spiralfibrillen Abb. 11, bei denen die Langperiode durch die Ganghöhe der Spirale gegeben sein soll. Ausgangspunkt hierfür ist

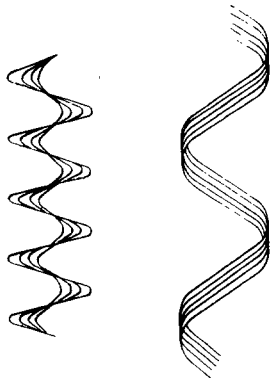


Abb. 11. Spiralfibrillen nach *Morgan* (22), in denen die Langperiode durch die Ganghöhe der Spirale gegeben ist. Derartige Spiralfibrillen besitzen eine strukturlose Projektion auf die Fibrillenachse und müssen infolgedessen stets Kleinwinkel-4-Punkttdiagramme zur Folge haben

die Beobachtung, daß beim thermischen Schrumpfen verstreckter Fasern teilweise ein Umklappen der Orientierung auftritt, wobei sich die ursprünglich in Verstreckrichtung liegenden Kettenmoleküle weitgehend orthogonal zur Verstreckrichtung einstellen, wie es der Kontraktion einer zunächst gestreckten Spirale entspricht. Im Falle des Poly-

äthylenterephthalates erfolgt diese Kontraktion so, daß nach dem Schrumpfen gleichzeitig mit den Kettenmolekülen auch die kristallographischen (100)-Ebenen, d. h. praktisch die Benzolkernebenen der Moleküle auf der ursprünglichen Verstreckrichtung senkrecht stehen (s. Abb. 12).

Nach Gl. [12] ist der relative Intensitätsverlauf auf dem Meridian des Kleinwinkeldiagrammes mit der Projektion der Fibrille auf ihre Längsachse verknüpft, die jedoch im Falle der Spiralfibrille völlig strukturlos ist. Infolgedessen können die durch die Ganghöhe einer Spiralfibrille hervorgerufenen Langperiodenreflexe allenfalls zu beiden Seiten des Meridians, nicht aber auf dem Meridian selbst liegen, so daß beim Vorliegen von Spiralfibrillen ausschließlich 4-Punkttdiagramme auftreten können (vgl. Abb. 14). Da sehr häufig jedoch auch 2-Punkttdiagramme mit Intensitätsmaxima auf dem Meridian selbst beobachtbar sind, sind die Spiralfibrillen zwar als interessantes, nicht aber als allgemeinverbindliches Strukturprinzip anzusehen.

Ähnliches gilt für die von *Hearle* (23) vorgeschlagenen Kristallfibrillen Abb. 13, bei denen die Langperiode durch seitlich in regelmäßigen Abständen in die Fibrillen ein- bzw. aus ihnen austretende Kettenmoleküle zustande kommen soll. Nach dieser Vorstellung würde die Langperiode aber eher in den amorphen Zwischenräumen zwischen den Fibrillen als in den Fibrillen selber liegen. Mit einem Verschwinden der Zwischenräume müßte deshalb auch die Langperiode verschwinden bzw. könnte umgekehrt nur in Verbindung mit einer kontinuierlichen Äquatorstreuung auftreten, da sich Zwischenräume zwischen den Fibrillen stets in einer entsprechenden Kleinwinkelstreuung auf dem Äquator bemerkbar machen müssen. Demgegenüber beobachtet man aber intensive Langperiodeninterferenzen auch bei vollständig fehlender Äquatorstreuung, so daß die Vorstellung von *Hearle* zumindest bezüglich seiner Deutung der Langperiode nicht aufrecht erhalten werden kann.

Andererseits hat jedoch *Hendus* (30) in hochverstrecktem linearem Polyäthylen (Reckgrad 1150% und 2680%) Kristalllängen in Kettenrichtung von etwa 300 bis 350 Å, gleichzeitig aber Langperioden von nur ca. 200 bis 210 Å gefunden, was mit *Heß-Kießig-Fibrillen* Abb. 10 offensichtlich unvereinbar ist, beim gleichzeitigen Vorliegen einiger *Hearle-Fibrillen* Abb. 13 aber sofort verständlich wird, da *Hendus* nur die mittlere Kristalllänge bestimmt hat. Eigenen un-

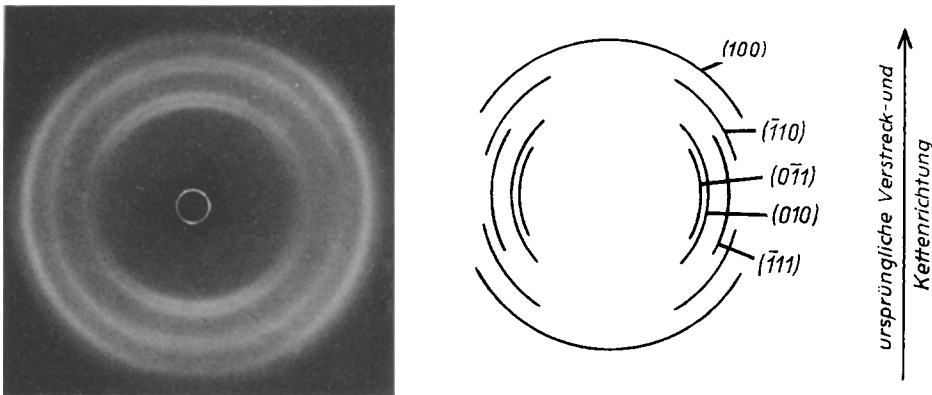


Abb. 12. Röntgenweitwinkeldiagramm von einseitig verstrecktem, orientiert-amorphem (29) und anschließend thermisch geschrumpftem Polyäthylenterephthalat. Die bei axial orientiertem Polyäthylenterephthalat auf dem Äquator liegenden (100)-Reflexe liegen hier, d. h. nach dem Schrumpf, auf dem Meridian

veröffentlichten Beobachtungen zufolge kann lineares Polyäthylen in zwei Stufen insgesamt über 3000% verstreckt werden, wenn die zweite Verstreckung knapp unterhalb des Schmelzpunktes durchgeführt wird. Man erhält dabei extrem hoch orientierte Proben, in deren Weitwinkeldiagramm keinerlei amorpher Halo und in deren Kleinwinkeldiagramm keine Langperiodeninterferenzen mehr nachweisbar sind, so daß in diesem Extremfall nur noch *Hearle*-Fibrillen vorzuliegen scheinen. Zu erwähnen ist dabei, daß diese extreme Verstreckung, obwohl knapp unterhalb des Schmelzpunktes durchgeführt, nach den bisherigen Beobachtungen stets Längsrisse im Material zur Folge hat⁵⁾.

Insgesamt darf man nach den bisherigen Kenntnissen davon ausgehen, daß das dominierende Strukturprinzip durch die *Heß-Kießig*-Fibrille Abb. 10 gegeben ist, daß daneben aber auch Strukturmerkmale der Kristallfibrillen nach *Hearle* Abb. 13 sowie der Spiralfibrillen nach *Morgan* Abb. 11 auftreten können.

⁵⁾ Ähnlich dürften auch die im Kleinwinkeldiagramm von einseitig verstrecktem Polyäthylenterephthalat beobachtbaren „Zwischenreflexe“ (24) zu deuten sein, und zwar entsprechend Abb. 15 durch Kristallbrücken zwischen den parakristallinen Schichten der Struktur Abb. 19. Falls eine ausreichende Konzentration an derartigen Brücken vorliegt und diese stets nur je 2 Kristallschichten miteinander verbinden, tritt eine teilweise Verdoppelung der Langperiode auf, die zu entsprechenden „Zwischenreflexen“ führen muß. Gleichzeitig vollzieht sich dabei der Übergang von der älteren Vorstellung, wonach Kristallbereiche in eine amorphe Matrix eingebettet sein sollen, zu der neueren Vorstellung von *Zaukelies* (25), daß umgekehrt die amorphen Bereiche als Störstellen in einer Kristallmatrix aufzufassen sind, worauf in einer folgenden Arbeit ausführlich eingegangen werden soll.

Im Röntgenkleinwinkeldiagramm kommen periodische Dichte-, nicht aber periodische Strukturunterschiede zum Ausdruck. Dementsprechend ist für die röntgenographisch beobachtbare Langperiode der *Heß-Kießig*-

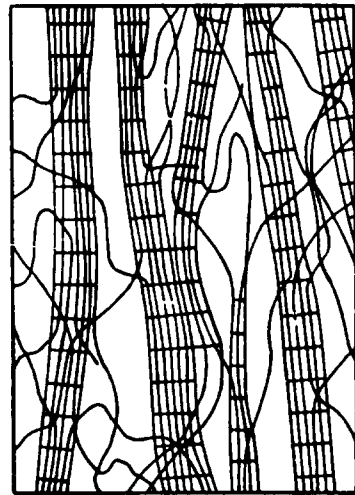
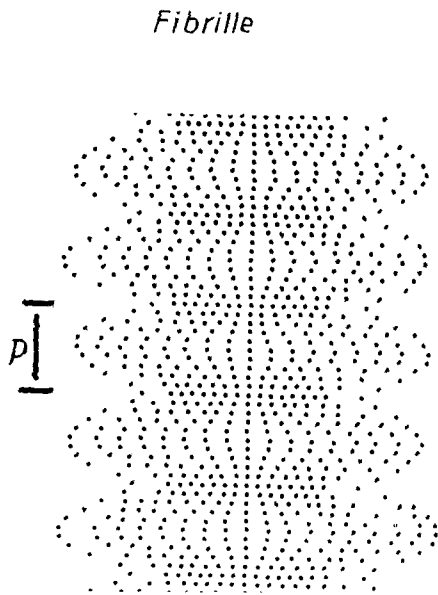


Abb. 13. Kristallfibrillen nach *Hearle* (23) (vgl. Abb. 15)

Fibrillen nicht oder allenfalls nur indirekt der alternierende Ordnungsgrad, sondern ausschließlich die damit verknüpfte unterschiedliche Dichte in den amorphen und den kristallinen Bereichen maßgeblich, die teils durch Kettenrückfaltungen in den amorph-kristallinen Übergangsbereichen (26), teils durch Kettenaufbauschungen in den amorphen Bereichen (27) zustande kommen kann. In beiden Fällen treten in Kettenrichtung gesehen periodische Dichteschwankungen innerhalb der Fibrillen auf, die zu entsprechenden Langperiodeninterferenzen Anlaß geben,

wobei das Schichtlinienprofil der Kleinwinkelreflexe in beiden Fällen jedoch unterschiedlich ist.

Ähnlich wie Spiralfibrillen besitzen Fibrillen entsprechend Abb. 10b eine weitgehend strukturlose Projektion auf die Fibrillenachse und haben dementsprechend um so ausgeprägtere 4-Punktogramme im Kleinwinkelgebiet zur Folge, je vollständiger die geringere amorphe Dichte durch die seitliche Aufbauschung der Kettenmoleküle in der Projektion kompensiert wird. Um dies zu veranschaulichen, ist in Abb. 14 grob-



Ketten aufgeweitet sein kann. Infolgedessen hat man in der Projektion realer Fibrillen mit der Struktur Abb. 10b periodisch angeordnete Maxima zu erwarten, die jedoch nicht wie in Abb. 10a von den kristallinen, sondern vielmehr von den amorphen Bereichen herrühren und die eine Beeinträchtigung des 4-Punktcharakters im Kleinwinkeldiagramm zur Folge haben.

Bei einer Beschwerung der amorphen Bereiche beispielsweise mit Phosphorwolfram-

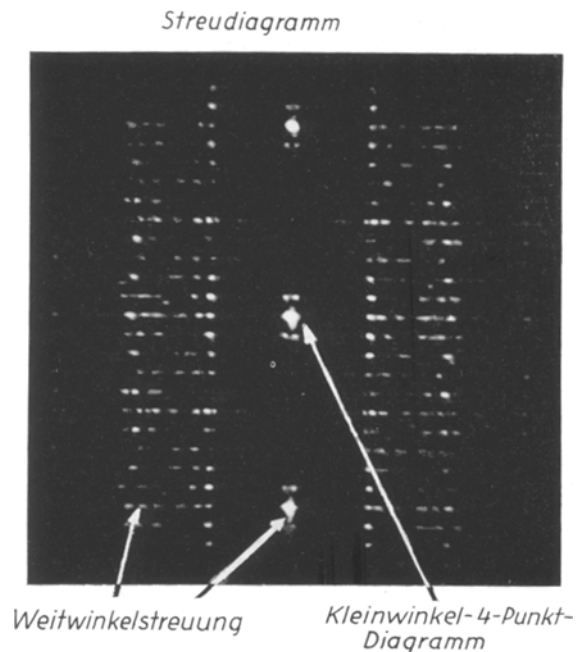


Abb. 14. Lichtoptischer Modellversuch zur Veranschaulichung des Kleinwinkel-4-Punktogrammes von Fibrillen mit strukturloser Projektion auf die Fibrillenachse (vgl. Abb. 10b) und Abb. 11). Die vertikalen Punktreihen in der Fibrillenstruktur stellen einzelne Kettenmoleküle bzw. die Punkte selber monomere Einheiten dar. Im zugehörigen Interferenzdiagramm tritt ein deutliches „Kleinwinkel-4-Punktogramm“ und daneben eine hier nicht interessierende „Weitwinkelstreuung“ auf

schematisch die Struktur einer Fibrille entsprechend Abb. 10b sowie das dazugehörige *Fraunhofer*sche Beugungsbild wiedergegeben, das ein deutliches 4-Punktogramm zeigt (28). Die Fibrillenstruktur ist dabei so aufgebaut, daß jede der horizontalen Punktreihen die gleiche Punktzahl enthält und die in der Gesamtstruktur vorhandene Langperiode deshalb in der Projektion der Fibrille auf ihre Längsachse nicht in Erscheinung tritt. Demgegenüber hat man in der Projektion realer Fibrillen mit einer teilweisen Überkompensation der geringeren amorphen Dichte zu rechnen, da dort zwar der seitliche Kettenabstand, im Gegensatz zu Abb. 14a jedoch nicht die Aufeinanderfolge der monomeren Einheiten innerhalb der einzelnen

säure (PWS) (6) oder ähnlichem müssen die genannten Maxima in der Projektion (Abb. 10b) markanter werden. Falls man von zusätzlichen anderen Effekten (s. IV) absehen könnte, müßte deshalb der 4-Punktcharakter des Kleinwinkeldiagrammes mit zunehmender Beschwerung der amorphen Bereiche mehr und mehr verschwinden, bis schließlich das Maximum der Langperiodeninterferenzen auf dem Meridian selber liegt. – Im Gegensatz hierzu rufen Fibrillen mit der Struktur Abb. 10a von vornherein Langperiodenreflexe direkt auf dem Meridian hervor, die bei einer Beschwerung der amorphen Bereiche zunächst intensitätsschwächer werden müssen, um jenseits eines gewissen PWS-Gehaltes wieder an Intensität zuzunehmen, ohne daß jedoch eine

quantitative Änderung des Diagrammes zu erwarten ist.

Hiervon ausgehend kann man versuchen, mit Hilfe von Einlagerungsversuchen die jeweils vorliegende Fibrillenstruktur zu erfassen. Wie oben im Zusammenhang mit Gl. [16] bereits betont, muß die Streuintensität dabei mit punktförmig ausgeblendeter Primärstrahlung registriert werden, da Spaltblenden die gesuchten Effekte zerstören. Weiterhin ist zu beachten, daß man es im Streuversuch nie mit Einzelfibrillen zu tun hat und daß sich eventuelle Lagekorrelationen zwischen den seitlich benachbarten Fibrillen störend auf die skizzierten Zusammenhänge auswirken. Umgekehrt lassen aber gerade diese Lagekorrelationen selber interessante Rückschlüsse auf die Fibrillenstruktur zu.

IV. Die Querstruktur: Lagekorrelationen zwischen den Kristallbereichen quer zur Kettenrichtung

Zwischen den seitlich dicht an dicht gepackten Fibrillen treten sterische und energetische Wechselwirkungen auf, die teils durch den erhöhten seitlichen Platzbedarf der amorphen Bereiche (Fall Abb. 10b), teils durch die Oberflächenenergie der Kristallbereiche gegeben sind. Entsprechend den unterschiedlichen Fibrillenstrukturen Abb. 10a und b sind deshalb unterschiedliche Lagekorrelationen zwischen den Kristallbereichen in seitlich benachbarten Fibrillen zu erwarten, aus denen umgekehrt auf die Fibrillenstruktur zurückgeschlossen werden kann.

Fibrillen entsprechend Abb. 10a können als praktisch glatte Stäbchen mit konstantem Querschnitt aufgefaßt werden und dementsprechend, zumindest sterisch gesehen, in Längsrichtung willkürlich gegeneinander verschoben sein, was für Fibrillen entsprechend Abb. 10b nicht in gleicher Weise zutrifft. Aus der oben genannten Tatsache, daß zwischen den Kristallbereichen der seitlich benachbarten Mikro fibrillen im kalt verstreckten linearen Polyäthylens keinerlei Lagekorrelationen bestehen, kann somit geschlossen werden, daß dort die Fibrillenstruktur Abb. 10a realisiert sein muß. Diese Schlußweise wird erhärtet, wenn man kalt verstreckt und getempertes oder warm verstrecktes lineares Polyäthylens untersucht. In beiden Fällen stellt man fest, daß sich die seitlich benachbarten Kristallbereiche bevorzugt auf gleicher Höhe anordnen und parakristalline Schichtstrukturen mit im Mittel orthogonal zur Verstreckrichtung lie-

genden Schichten bilden (19), was nur bei der Fibrillenstruktur Abb. 10a möglich ist (s. Abb. 15). Trägt man beispielsweise im Falle des bei ca. 115 °C im Verhältnis 1:6

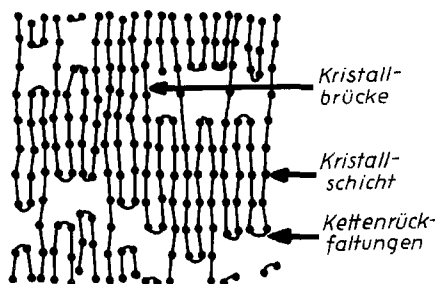


Abb. 15. Parakristallines Schichtgitter mit Kettenrückfaltungen in den amorph-kristallinen Übergangsbereichen. Nach P. F. Dismore und W. O. Statton (32) [siehe auch Bonart und Hosemann (28) sowie Abb. 8 (24)]. Ein Teil der durch die amorphen Zwischenschichten hindurchlaufenden Ketten kann Kristallbrücken bilden und damit zu einer teilweisen Verdoppelung der Langperiode beitragen

verstreckten linearen Polyäthylens (s. Abb. 16) den Kehrwert der Differenz ($A_0 - A_\infty$) (s. Gl. [25]) unter Berücksichtigung des Moduls zwischen natürlichem und dekadischem Logarithmus gegen b_3^4 auf, so findet man die in Abb. 17 wiedergegebene Gerade, aus deren Anstieg die Richtungsfluktuation $\sigma_\infty = 85 \text{ \AA}$ folgt, während sich aus A_∞ für den Glättungsbereich $D = 48 \text{ \AA}$ ergibt. Daß die Gerade in Abb. 17 nicht durch Null geht, wie es nach Gl. [25] der Fall sein müßte, ist zweifellos auf die nicht vernachlässigbare Primärstrahldivergenz zurückzuführen⁶). – Rechnet man die genannte Richtungsfluktuation und den Glättungsbereich im Anschluß an Gl. [26] auf die Neigungswinkel der Kristallschichten gegen die Horizontale um, so erhält man die in Abb. 18 wiedergegebene Verteilung, wonach beispielsweise 20% aller Tangenten an die Kristallschichten weniger als 45° bzw. 50% aller Tangenten weniger oder höchstens gleich 55° gegen die Verstreckrichtung geneigt sind. Dieses zunächst aus rein röntgenographischen Daten abgeleitete Strukturmodell ist durch neuere elektronenmikroskopische Befunde voll bestätigt worden (31).

Insgesamt kann deshalb die bereits 1959 aufgestellte These (26, 28), daß Kettenrück-

⁶) a.a.O. (19) ist statt der Differenz $A_0 - A_\infty$ die Funktion A_0 alleine diskutiert und σ_∞ von D durch ein Iterationsverfahren separiert worden. Der hier deutlich in Erscheinung tretende Ordinatenabschnitt, der fraglos eine Folge der Primärstrahldivergenz und eventuell auch der seitlichen Begrenzung der Schichtgitter ist, ist dort fälschlich in die Auswertung mit aufgenommen worden, was zu etwas anderen Werten für σ_∞ führt.

faltungen nicht nur bei Einkriställchen oder in isotherm kristallisiertem, sondern auch im verstreckten Material auftreten, zumindest im Hinblick auf lineares Polyäthylen als bewiesen gelten.

Geht man andererseits von der Fibrillenstruktur Abb. 10b aus, so ist evident, daß sich die aufgebauchten amorphen Bereiche aus rein sterischen Gründen seitlich bevorzugt mit Kristallbereichen bzw. die Kristallbereiche bevorzugt mit amorphen Bereichen umgeben, wodurch eine schachbrettartige Kristallitanordnung resultiert (27). Gleichzeitig vorhandene energetische Wechselwirkungen zwischen den Kristallbereichen können dabei allenfalls zu schräg liegenden Kristallschichten führen, wobei wegen des amorph-kristallinen Dichteunterschiedes außerdem eine sog. anomale Kristallitorientierung auftreten muß (24). Nicht nur die Kristallschichten als Ganze, sondern auch die kristallisierten Kettensegmente selber müssen in diesem Fall, und zwar in entgegengesetztem Sinn wie die Schichten, gegen die Verstreckrichtung geneigt sein, da

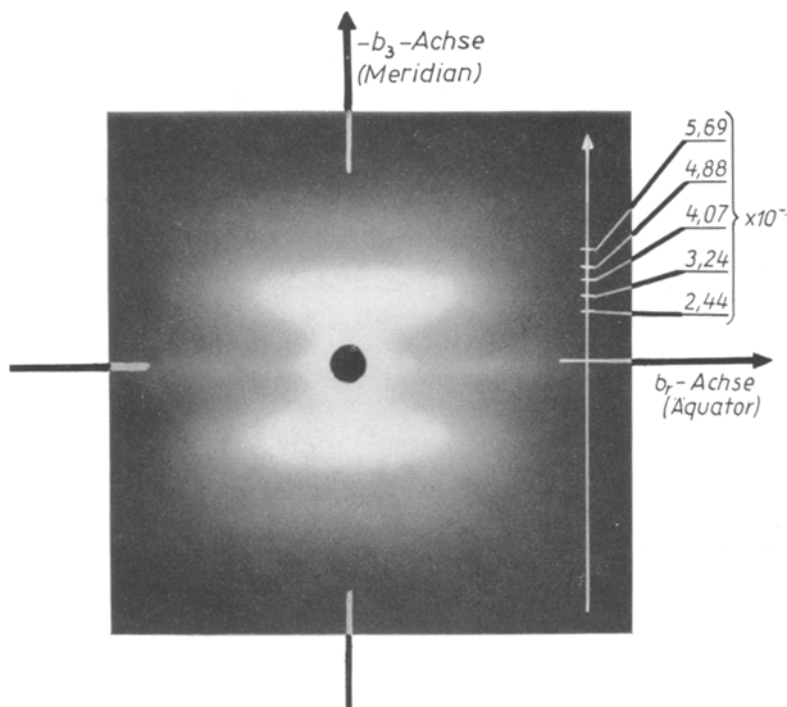


Abb. 16. Röntgenkleinwinkeldiagramme von ca. 1:6 bei 115 °C verstrecktem linearem Polyäthylen. An den eingezeichneten Stellen ist das Schichtlinienprofil an Hand der Gl. [25] analysiert worden (s. Abb. 17)

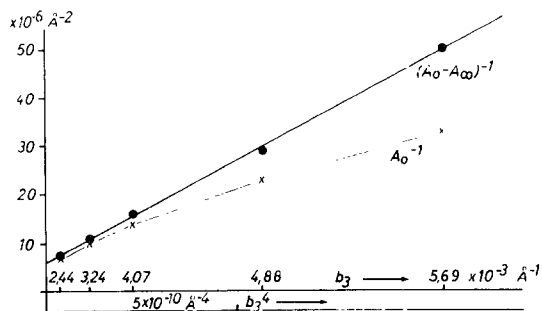


Abb. 17. Analyse der Schichtlinienprofile in Abb. 16 (vgl. Gl. [25])

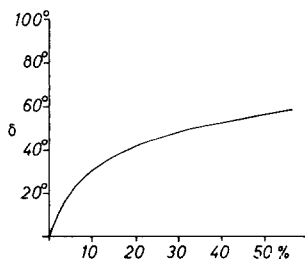


Abb. 18. Aus Abb. 16 und 17 folgende Richtungsverteilung der Tangenten an die Kristallschichten als Summenkurve dargestellt. D. h. x% aller Tangenten haben gegen die Horizontale einen Neigungswinkel kleiner höchstens gleich δ

nur so seitlich ausgedehnte Kristallschichten bei fehlenden Kettenrückfaltungen mit einem amorph-kristallinen Dichteunterschied verträglich sind (s. Abb. 19).

Schachbrettartige Kristallitanordnungen wie auch schräg liegende Kristallschichten machen sich im Röntgenkleinwinkelgebiet in 4-Punktogrammen bemerkbar. Im Unterschied zu den unter II erläuterten Zusammenhängen sind diese dann jedoch nicht unmittelbar mit der Struktur der Einzelfibrillen verknüpft, sondern hängen nur indirekt mittels der Lagekorrelation zwischen den Kristallbereichen von der Fibrillenstruktur ab. Eine Beschwerung der amorphen Bereiche beispielsweise mit PWS kann deshalb als anders oben erläutert keine qualitative Änderung der hier betrachteten 4-Punktogramme zur Folge haben, zumindest dann nicht, wenn die gegenseitige Anordnung der Kristallbereiche bei der Beschwerung unverändert bleibt. Ist dies dagegen nicht der Fall, so ist eher der Quellvorgang als die Beschwerung von Interesse, so daß Einlagerungs- bzw. Beschwerungsversuche im Hinblick auf die Analyse der Fibrillenstruktur nur wenig erfolgversprechend sind.

Fibrillenstrukturen entsprechend Abb. 10b lassen wegen des erhöhten Platzbedarfes der

amorphen Bereiche stets Kleinwinkel-4-Punktendiagramme und bei ausreichenden energetischen Wechselwirkungen zwischen den Kristallbereichen, d.h. bei der Ausbildung schräg liegender Kristallschichten, im Weitwinkeldiagramm beobachtbare anomale Kristallitorientierungen erwarten. Interessanterweise sind beide Merkmale für einseitig verrecktes, anfangs amorphes Polyäthylenterephthalat (PET) charakteristisch (24). Vor der Verreckung geringfügig ankrystallisiertes PET zeigt dagegen gewöhnliche 2-Punktendiagramme im Kleinwinkel- und nur verschwindend geringe anomale Kristallitorientierungen im Weitwinkelgebiet. Man darf daraus schließen, daß es bei der Verreckung von anfangs amorphem PET gelingt, eventuell vorgebildete Kettenrückfaltungen weitgehend aufzuziehen, so daß die Struktur Abb. 19 resultiert. Bei der Verreckung

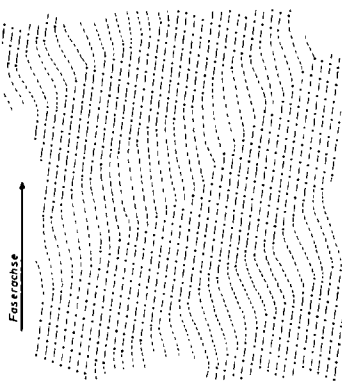


Abb. 19. Parakristalline Schichtgitter mit schräg liegenden Kristallschichten und anomaler Kristallitorientierung (24). Ähnlich wie in Abb. 15 können auch hier Kristallbrücken auftreten, die vermutlich die Ursache für die früher (24) genannten Zwischenreflexe sind

von ankrystallisiertem Ausgangsmaterial, in dem die Kettenrückfaltungen offensichtlich teilweise fixiert sind, gelangt man dagegen zu der Struktur Abb. 15. Demnach kann im PET sowohl die Fibrillenstruktur Abb. 10a als auch die Struktur Abb. 10b auftreten, woraus die bisher noch nicht ausreichend beachtete Bedeutung von vorgebildeten und sogar fixierten Kettenrückfaltungen im amorphen Ausgangsmaterial hervorgeht.

Wie man sich leicht klar macht, sind die genannten Befunde am einseitig verreckten, anfangs amorphen PET nicht vollkommen eindeutig, da sich Kleinwinkel-4-Punktendiagramme und anomale Kristallitorientierungen auch auf Spiralfibrillen entsprechend Abb. 11 zurückführen lassen, zumal das Schrumpfverhalten des PET dem einer

Spiralfibrille entspricht (s. Abb. 12). Andererseits läßt sich das PET jedoch sehr leicht doppelt orientieren (33), was mit Spiralfibrillen, die ihrem Wesen nach axialsymmetrisch sind, nur schwer vereinbar ist. Ferner tritt der „Spiralschrumpf“ nicht bei verreckt-kristallisiertem, sondern nur bei amorph-orientiertem PET auf (29), wobei offen ist, ob er tatsächlich durch die Kontraktion von Spiralfibrillen oder nicht vielmehr durch andere Ursachen bedingt ist. Auch ist die anomale Kristallitorientierung im verreckt-kristallisierten Material durch eine Neigung vor allem der kristallographischen (010)-Ebenen gegen die Verreckrichtung gegeben, während sich beim genannten „Spiralschrumpf“ die (100)-Ebenen zur Verreckrichtung senkrecht stellen. Entscheidend aber, und zwar zu Gunsten der Struktur Abb. 19 ist der Befund, daß das Kleinwinkel-4-Punktendiagramm des verreckten teilkristallinen PET reversibel in ein gewöhnliches 2-Punktendiagramm übergeht, wenn die Probe während der Belichtungszeit unter einer konstanten Zugspannung steht und etwa 1% gedehnt ist, wobei „reversibel“ bedeutet, daß nach der Entlastung der Probe wieder das 4-Punktendiagramm auftritt⁷⁾. Da Spiralfibrillen stets mit 4-Punktendiagrammen verknüpft sind, die auch bei einer Dehnung von 1 oder 2% erhalten bleiben müssen, ist es also nicht möglich, die anomale Kristallorientierung im verreckten PET auf Spiralfibrillen zurückzuführen, was für die Struktur Abb. 19 spricht. Ein elektronenmikroskopischer Nachweis dieser Struktur steht allerdings noch aus.

V. Die Längsstruktur: Lagekorrelationen zwischen den Kristallbereichen in Kettenrichtung

Aus dem Gesamt-Intensitätsverlauf $J(b_r b_3)$ im Kleinwinkeldiagramm folgt durch Integration die Intensitätsfunktion

$$J_L(b_3) = \sim \int_{-\infty}^{\infty} b_r J(b_r b_3) db_r \quad [15]$$

der Längsstruktur (s. Gl. [15]). Diese ist im Falle des kalt verreckten linearen Polyäthylens mit dem Intensitätsverlauf $J(0 b_3)$ auf der b_3 -Achse selber identisch (s. Abb. 20), da das Schichtlinienprofil der Langperiodeninterferenzen in diesem Fall keine b_3 -Abhängigkeit zeigt. Im Diagramm des anschließend getemperten Materials bewirkt die mit b_3 zunehmende Schichtlinienverbreiterung der Langperiodeninterferenzen dagegen

⁷⁾ Noch unveröffentlichte eigene Beobachtungen.

einen Intensitätsabfall auf dem Meridian, der nichts mit der Längsstruktur zu tun hat, sondern durch die Querstruktur gegeben ist,

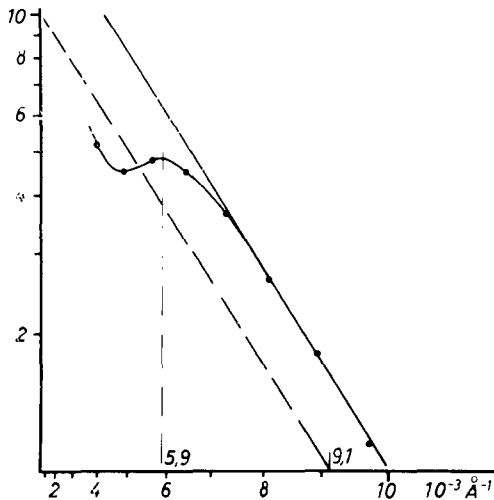


Abb. 20. Intensitätsverlauf $I(0b_3)$ auf dem Meridian der Abb. 1a, logarithmisch gegen b_3^{-2} aufgetragen. Wegen der in diesem Fall fehlenden b_3 -Abhängigkeit des relativen Schichtlinienprofils der Langperiodeninterferenzen ist $I(0b_3)$ hier mit der Intensitätsfunktion $I_L(b_3)$ der Längsstruktur identisch

und der deshalb bei der Diskussion der Längsstruktur mittels des Integrals Gl. [15] eliminiert werden muß. Infolgedessen fällt die Intensitätsfunktion $J_L(b_3)$ dort langsamer ab als der Intensitätsverlauf $J(0b_3)$ auf dem Meridian, wobei gleichzeitig die Langperiodeninterferenz zweiter Ordnung deutlicher in Erscheinung tritt (s. Abb. 21). Für

$$b_3 > 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$$

ist das Schichtlinienprofil aber auch in diesem Fall konstant, allein durch den Glättungsbereich D gegeben (s. Abb. 9), so daß $J(0b_3)$ und $J_L(b_3)$ für $b_3 > 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor, der in Abb. 21 gleich eins gesetzt worden ist, miteinander identisch sind.

Die Intensitätsfunktion $J_L(b_3)$ ist nach Gl. [18] durch das Produkt aus dem Bausteinfaktor und dem Gitterfaktor gegeben, wobei der Gitterfaktor mit wachsendem b_3 gegen den konstanten Wert eins strebt (s. Abb. 6). Dementsprechend ist die Intensitätsfunktion von einem gewissen b_3 -Wert an mit dem Bausteinfaktor identisch, so daß durch eine geeignete Extrapolation der Intensitätsfunktion von großen zu kleinen b_3 -Werten hin eine Näherung für den Gesamtverlauf des Bausteinfaktors gefunden werden kann. In erster, allerdings grober Näherung ist es sinnvoll, hierbei eine *Gauss*-förmige, d. h. bei

der logarithmischen Auftragung Abb. 20 und 21 gegen b_3^{-2} lineare Extrapolation zu wählen. Die so ermittelte Näherung ist zwar wegen der Problematik der Extrapolation wie auch

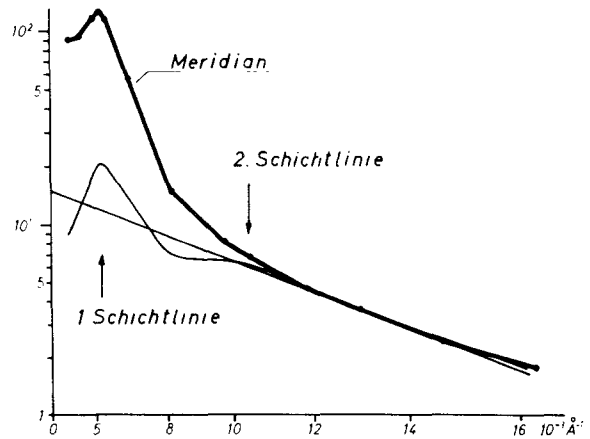


Abb. 21. Intensitätsverlauf $I(0b_3)$ (stark ausgezogen) auf dem Meridian des Kleinwinkeldiagrammes von kalt verstreckt und bei ca. 120 °C getempertem linearem Polyäthylen, sowie die aus dem Diagramm folgende Intensitätsfunktion $I_L(b_3)$ (schwach ausgezogen) der Längsstruktur, logarithmisch gegen b_3^{-2} aufgetragen

wegen des komplizierten Aufbaus des Bausteinfaktors (s. Gl. [19]) nicht näher analysierbar, also praktisch wertlos. Sie ermöglicht es jedoch, durch Division aus $J_L(b_3)$ den Gitterfaktor abzuspalten, der seinerseits weitere Aussagen zuläßt.

Im Falle des kalt verstreckten linearen Polyäthylens geht das in der Intensitätsfunktion deutlich vorhandene Maximum bei $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ im Gitterfaktor Abb. 22 in einen monotonen Anstieg über. Wird die *Bragg*-Gleichung unmittelbar auf das Maximum in $I_L(b_3)$, oder hier gleichbedeutend damit auf $I(0b_3)$ angewendet, so erhält man als scheinbare Langperiode den Wert $P = 170 \text{ \AA}$, was aber im Hinblick auf den Gitterfaktor Abb. 22 zweifellos falsch ist. Der Vergleich von Abb. 22 mit Abb. 6 lehrt vielmehr, daß die reziproke Langperiode mindestens bei $8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ liegen muß, die Langperiode selber also höchstens $P = 125 \text{ \AA}$ beträgt. – Aus der Tatsache, daß im Gitterfaktor Abb. 22 kein einziges Maximum mehr auftritt, kann gefolgert werden, daß die relativen Langperiodenschwankungen größer als 50% sein müssen. In Übereinstimmung damit liefert die Extrapolation des Gitterfaktors für $b_3 \rightarrow 0$ einen Grenzwert zwischen 0,2 und 0,4, der nach Gl. [23] gleich dem Quadrat der relativen Langperiodenschwankung g_{33} ist. Letztere liegt danach im betrachteten kalt

verstreckten linearen Polyäthylen zwischen 45% und 65%.

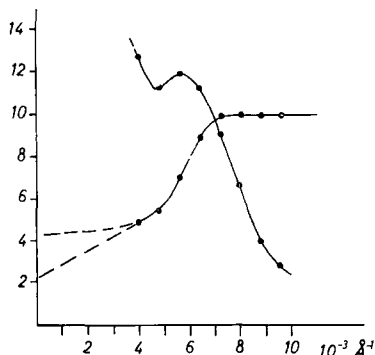


Abb. 22. Durch Eliminieren des Baustein factors aus Abb. 20 folgender Gitterfaktor im Falle des kalt verstreckten linearen Polyäthylens

Das Maximum im Gitterfaktor des getemperten Materials (s. Abb. 23) tritt praktisch an der gleichen Stelle auf wie das entsprechende Maximum in der Intensitätsfunktion.

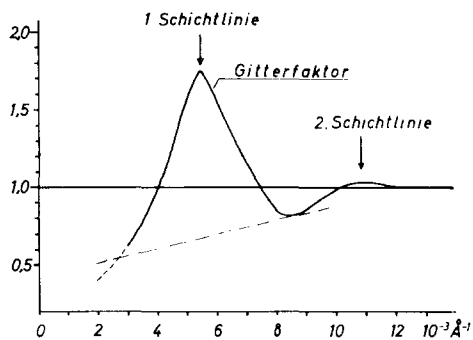


Abb. 23. Durch Eliminieren des Baustein factors aus Abb. 21 folgender Gitterfaktor im Falle des kalt verstreckten und anschließend bei ca. 120 °C getemperten linearen Polyäthylens

In diesem Fall kann die *Bragg*-Gleichung direkt auf die Intensitätsfunktion selber angewandt werden, wobei man für die Langperiode $P = 170 \text{ \AA}$ erhält. Beim Tempern ist danach eine Langperiodenerhöhung von 125 \AA auf 170 \AA eingetreten, die aber nur dann erkennbar ist, wenn man beim kalt verstreckten Material nicht die scheinbare, sondern die aus dem Gitterfaktor abgeschätzte Langperiode betrachtet. – Aus der integralen Breite des Maximums im Gitterfaktor Abb. 23 folgt mit Gl. [22] für die relative Langperiodenschwankung g_{33} 20%, was gut zu dem schwachen Auftreten des Maximums 2. Ordnung im Gitterfaktor paßt.

Zusammenfassung

Unter der Kolloidstruktur wird die gegenseitige räumliche Anordnung der amorphen und der kristallinen Bereiche sowie eventueller submikroskopischer Hohlräume verstanden, soweit sie sich im Röntgenkleinwinkelbefund bemerkbar macht. Es treten vor allem Fibrillar- und parakristalline Schichtstrukturen auf, die gewisse Rückschlüsse auf die Struktur der amorph-kristallinen Übergangsgebiete zulassen. Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über die z. Z. diskutierten Strukturvorstellungen, sowie über das theoretische Rüstzeug zur Auswertung der betreffenden Röntgenkleinwinkeldiagramme. Sie ist als Vorarbeit für spätere Untersuchungen über das Deformationsverhalten verstreckter Hochpolymerer gedacht.

Literatur

- 1) Stuart, H. A., Kolloid-Z. **165**, 3 (1959).
- 2) Sella, C., Compt. Rend. **248**, 1819 (1959). IUPAC-Symposium 1959 IB 7.
- 3) Heß, H. und Kießig, Z. Phys. Chem. **193**, 196 (1944).
- 4) Bonart, R. und R. Hosemann, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **186**, 16 (1962).
- 5) Statton, W. O. und P. H. Geil, J. Appl. Polymer Sci. **3**, 357 (1960); Fischer, E. W., Ann. N. Y. Acad. Sci. **89**, 620 (1961); Fischer, E. W. und G. F. Schmidt, Angew. Chem. **74**, 551 (1962); Zachmann, H. G. und G. F. Schmidt, Makromol. Chem. **52**, 23 (1962).
- 6) Heß, K., IUPAC 1959 IB 6.
- 7) Rothe, H., Faserforschung u. Textiltechnik **8**, 244 (1957).
- 8) Zahn, H. und U. Winter, Kolloid-Z. **128**, 142 (1962).
- 9) Beresford, D. R. und H. Bevan, Polymer **5**, 247 (1964).
- 10) Hosemann, R. und S. N. Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter (1962).
- 11) Porod, G., siehe die Zusammenfassung in: Fortschritte der Hochpolymerforschung **2**, 363 (1961).
- 12) Guinier, A. und G. Fournet, Small-Angle Scattering of X-Rays (New York 1955).
- 13) v. Laue, M. und E. H. Wagner, Röntgenstrahlinterferenzen, 3. Auflage (Frankfurt a. M. 1960).
- 14) Debye, P. und A. M. Bueche, J. Appl. Phys. **20**, 518 (1949).
- 15) Belbéoch, B. und A. Guinier, Makromol. Chem. **31**, 1 (1959).
- 16) Hermans, J. J., Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **63**, 5 (1944).
- 17) Bonart, R., Z. Krist. **109**, 296 (1957).
- 18) Zachmann, H. G. und G. F. Schmidt, Makromol. Chem. **52**, 23 (1962).
- 19) Bonart, R., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **194**, 97 (1964).
- 20) Statton, W. O., J. Pol. Sci. **58**, 205 (1962).
- 21) Geil, P. H., Polymer Single Crystals, Fig. II-78 Polymer Reviews **5** (New York-London 1963).
- 22) Morgan, L. B., J. Appl. Chem. **4**, 160 (1954).
- 23) Hearle, J. W. S., J. Appl. Polymer Sci. **7**, 1175 (1963).
- 24) Bonart, R., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **190**, 136 (1964).
- 25) Zaukelies, D. A., J. Appl. Phys. **33**, 2797 (1962).
- 26) Bonart, R. und R. Hosemann, Makromol. Chem. **36**, 105 (1950).
- 27) Statton, W. O., J. Polymer Sci. **41**, 143 (1959).
- 28) Bonart, R. und R. Hosemann, IUPAC 1959 IB 9.
- 29) Bonart, R., Kolloid-Z. u. Z. Polymere (im Druck).
- 30) Hendus, H., in: Howink-Stavermann, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, 4. Aufl. (1963).

31) *Stuart, H. A.*, Kristallisation u. Mikrostruktur in Hochpolymeren, Plenarvortrag auf der Physiker-tagung (1965).

32) *Dismore, P. F.* und *W. O. Statton*, Chain Folding in Oriented 66-Nylon Fibres, *J. Polymer Sc. B* **2**, 1113 (1964).

33) *Heffelfinger, C. J.* und *R. L. Burton*, *J. Polymer Sci.* **47**, 289 (1960).

34) *Baltá Calleja, F. J.*, *R. Hosemann* und *W. Wilke*, *Makromol. Chem.* **92**, 25 (1966).

35) *Bonart, R.*, Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Festkörperstruktur von verstreckten teilkristallinen Hochpolymeren, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* (im Druck).

Anschrift des Verfassers:

Dr. R. Bonart,
Farbenfabriken Bayer AG,
5090 Leverkusen-Bayerwerk, Ing.-Abt. AP 3

Diskussionen

H. Kiessig (Obernburg/Ufr.):

Bei dem elektronenmikroskopischen Nachweis der periodischen Struktur in der Faser nach Einlagerung von Schweratomen von *Hess* und *Mahl* war bei vielen Aufnahmen eine Bestätigung der röntgenographisch gefundenen Periode zu erhalten, es trat aber in vielen Fällen noch eine größere Periode von 500 bis 700 Å auf. Eine Erklärung für diese sehr große Periode konnte wohl auch durch weitere Untersuchungen bisher noch nicht gegeben werden. Erschwerend ist, daß die elektronenmikroskopischen Untersuchungen nicht die Reproduzierbarkeit aufweisen, die bei den röntgenographischen Untersuchungen eindeutig vorhanden ist.

Eigene Kleinwinkeldiagramme zeigten große Unterschiede in der kontinuierlichen äquatorialen Kleinwinkelstreuung. Bei nur wenig erhöhter Temperatur verstreckte Polyäthylenterephthalat-Fäden zeigen eine sehr starke Kleinwinkelstreuung, während die Fäden, die bei hoher Temperatur verstreckt waren, fast keine Streuung auf dem Äquator erkennen ließen. Es ist anzunehmen, daß innere Spaltrisse die Ursache für die starke Streuung sind, da selbst mikroskopische Spaltsysteme zu sehen sind. Diese Beobachtung ist offenbar in Einklang mit Ihren Ausführungen.

R. Bonart (Leverkusen):

Eine Deutung für die von Ihnen genannte elektronenmikroskopisch sichtbare Periode von 500–700 Å ist meines Wissens noch nicht bekannt.

Die kontinuierliche Kleinwinkelstreuung auf dem Äquator ist zweifellos die Folge innerer Spaltrisse, deren Auftreten von der Verstrecktemperatur, der Verstreckgeschwindigkeit und bei hohen Verstreckgraden auch vom Verstreckverhältnis abhängt.

H.-G. Kilian (Marburg/L.):

1. Bestehen schon Kenntnisse über parakristalline gestörte Überstrukturen, deren Schwankungen nicht durch eine Gaußfunktion festgelegt werden?

2. Stimmen Sie mit mir überein, daß ein klarer Zusammenhang zwischen dem Wert der Langperiode und

dem mittleren Lamellenabstand in hochkristallisierten, gut getemperten Systemen existiert?

R. Bonart (Leverkusen):

1. Teilweise beobachtet man Langperiodeninterferenzen 1. und 2. Ordnung, die bei Zugrundelegung der Bragg-Gleichung zu unterschiedlichen Periodenlängen führen. *Reinhold, Fischer* und *Peterlin* [*J. Appl. Phys.* **35**, 71 (1964)] haben versucht, diesen Befund durch eine nicht-Gaußförmige Schwankung der Langperiode zu deuten, wobei allerdings die oben in Gl. [12] und [16] genannten Zusammenhänge unberücksichtigt geblieben sind. Dennoch dürfte der von Ihnen benutzte Ansatz im Prinzip zutreffend sein.

2. Da ich keine eigenen elektronenmikroskopischen Untersuchungen durchgeführt habe, möchte ich lediglich auf entsprechende Untersuchungen in den USA hinweisen, die diesen Zusammenhang in gewissen Fällen problematisch erscheinen lassen.

F. H. Müller (Marburg/L.):

Sie zeigten das ältere Modell von *Hess-Kiessig*, bei dem die Kristallblöcke in den verschiedenen Fasersträngen noch gegeneinander versetzt sind. Werden die nichtkristallinen Anteile etwa in gleiche Höhe gerückt, dann erhält man die Lamellenstruktur (verknautschte Lamellen). Der Unterschied ähnelt dem zwischen einer nematischen und einer smektischen Anordnung der Kristallitblöcke in einer kristallinen Flüssigkeit. Die smektische Phase ist stets stabiler als die nematische (Temperaturbereichfolge: kristallisiert, smektisch, nematisch, isotrop, wobei smektisch entfallen kann wie bei vielen kristallin-flüssigen Substanzen).

So könnte man sagen, daß das erstere System, das von *Kiessig-Hess*, etwas instabiler ist als die Lamellenordnung und daß sich letztere aus ersterer bildet, falls Umordnung möglich ist. Die Umordnung aber ist relativ leicht auch in fester Substanz möglich, denn sie entsteht durch Verschiebung der Ketten parallel zueinander, so daß man die nichtkristallisierten Anteile verhältnismäßig leicht auf gleiche Höhe bringen kann. Es müssen sogar nur die Störungen sich verschieben, nicht die Ketten selbst. Damit bringt man gleiche „Phasen“ miteinander in Kontakt und vermindert damit die Grenzfläche des Systems, das heißt die Grenzflächenenergie zwischen den verschiedenen Phasen, indem man die Grenzflächen verkleinert. Man müßte das erkennen an einem etwas unterschiedlichen Wert der Änderung der Inneren Energie für eine Verstreckung in eine unregelmäßige und eine lamellenregelmäßige Struktur. Das wäre mit Verstreckungskalorimetrie möglich, wenn man beide Strukturen nach Belieben durch Verstreckung herstellen könnte. Man könnte die Unterschiede aber auch gegebenenfalls an der spezifischen Wärme aufzeigen.

R. Bonart (Leverkusen):

Hierzu liegen DTA-Untersuchungen von *Fischer* und *Hinrichsen* (Mainz) vor. Die Ergebnisse sind allerdings schwierig zu interpretieren, da nicht nur die Grenzflächenenergie, sondern auch die variierenden Energieinhalte der mehr oder weniger gestörten Kristall- bzw. der mehr oder weniger verspannten amorphen Bereiche im Spiele sind.