

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz, II. Ordinariat, Mainz

Untersuchungen der Absolutintensität der Röntgenkleinwinkelstreuung an Polyäthylenterephthalat in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen*)

Von G. Konrad und H. G. Zachmann

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 29. April 1971)

1. Einleitung

Amorphes Polyäthylenterephthalat kann durch Tempern bei Temperaturen zwischen 100 und 260 °C kristallisiert werden. Die am Ende der Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur T_k erhaltene Dichte ist um so größer, je höher T_k ist. Man nimmt gewöhnlich an, daß die kristallisierte Probe aus kristallinen Bereichen mit der Dichte ρ_k und aus nicht kristallinen Bereichen mit der Dichte ρ_a besteht. Der Volumenanteil der kristallinen Bereiche α' wird dann aus der gemessenen Dichte ρ mit Hilfe der bekannten Gleichung

$$\alpha' = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \quad [1]$$

berechnet. Im allgemeinen setzt man dabei voraus, daß die Werte von ρ_k und ρ_a für alle Proben gleich sind, daß sich die Proben also nur in ihren kristallinen Anteilen unterscheiden. Für ρ_k nimmt man den Wert 1,455 g/cm³ an, der aus den Abmessungen der kristallographischen Einheitszelle einer verstreuten, bestmöglich kristallisierten Probe erhalten wurde (1). Für ρ_a verwendet man den Wert 1,333 g/cm³, der an einer völlig amorphen Probe gemessen wurde (2). Diese beiden angegebenen Werte wollen wir im folgenden „konventionelle Werte“ nennen.

Die Annahme, daß ρ_k und ρ_a unabhängig von der Kristallisationstemperatur sind, ist nun äußerst problematisch. Eine Änderung von ρ_k mit T_k wurde bereits bei Polyäthylen von Davis, Eby u. Martin (3) nachgewiesen. Auch bei Polyäthylenterephthalat verschieben sich die Kristallreflexe mit der Kristallisationstemperatur (4); die Berechnung (5) von ρ_k als Funktion von T_k läßt sich aber bei diesem Stoff nicht mit einer solchen Genauigkeit wie bei Polyäthylen durchführen, weil

die Verschiebung zum Teil eine Folge der Überlagerung der relativ breiten Kristallreflexe mit dem amorphen Halo sein könnte. Eine Änderung von ρ_a mit T_k wurde bereits bei verstreutem Polyäthylen nachgewiesen (6) und ist auch bei Polyäthylenterephthalat nicht auszuschließen. Die nicht kristallinen Bereiche bestehen nämlich im allgemeinen aus kurzen Kettenstücken mit einem oder zwei festliegenden Enden. Es ist naheliegend anzunehmen, daß diese Bereiche nicht die gleiche Dichte wie der völlig amorphe Stoff besitzen.

Eine brauchbare Möglichkeit, weitere Informationen über ρ_k , ρ_a und α' zu erhalten, bietet die Messung der Absolutintensität der Röntgenkleinwinkelstreuung (6). Diese ist ein Maß für das mittlere Schwankungsquadrat der Dichtefluktuation $\overline{\Delta\rho^2}$ zwischen den kristallinen und nicht kristallinen Bereichen. Es gilt (7)

$$\overline{\Delta\rho^2} = c \cdot \int_0^\infty \tilde{J}(b) \cdot b \cdot db \quad [2]$$

Dabei ist $\tilde{J}(b)$ die in absoluten Einheiten gemessene spaltverschmierte Streuintensität und c eine durch die experimentellen Gegebenheiten bestimmte Konstante, die z. B. die Primärstrahlintensität und die Präparatdicke enthält. Andererseits kann $\overline{\Delta\rho^2}$ aus ρ_k , ρ_a und dem über Gl. [1] aus der Dichte bestimmten kristallinen Anteil α' berechnet werden:

$$\overline{\Delta\rho^2} = (\rho_k - \rho_a)^2 \cdot \alpha' \cdot (1 - \alpha') \quad [3]$$

Durch Kombination der Gl. [2] und [3] ergibt sich

$$\rho_k - \rho_a = \sqrt{\frac{c \cdot \int_0^\infty \tilde{J}(b) \cdot b \cdot db}{\alpha' \cdot (1 - \alpha')}} \quad [4]$$

Bei unseren Untersuchungen werden zwei Größen gemessen, die Dichte ρ und das Inte-

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses Physik der Hochpolymeren in der Frühjahrstagung Berlin 1971 vom 9. bis 13. März des Regionalverbandes Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

gral $\int_0^{\infty} J(b) \cdot b \cdot db$. Es treten drei Unbekannte ρ_k , ρ_a und α' auf, zu deren Bestimmung uns nur die beiden Gl. [1] und [4] zur Verfügung stehen. Es ist also nicht möglich, die Unbekannten voraussetzungsfrei zu ermitteln. Wir werden daher im folgenden zunächst prüfen, ob die Gl. [1] und [4] durch die konventionellen Werte $\rho_k = 1,455 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_a = 1,333 \text{ g/cm}^3$ erfüllt werden. Es wird sich zeigen, daß das nicht der Fall ist. Aus diesem Grunde werden wir dann anschließend versuchen, mit Hilfe von möglichst wenig zusätzlichen Annahmen zu Aussagen über ρ_k , ρ_a und α' zu kommen.

2. Untersuchtes Material

Das von uns untersuchte Material bestand aus 200 μ dicken amorphen Polyäthylenterephthalat-Folien von der Fa. Kalle A.G., Wiesbaden. Die amorphen Folien wurden bei einer Temperatur unterhalb der Einfrier-temperatur getrocknet und anschließend im Vakuum getempert. Ein Teil der Folien wurde dabei langsam auf die Kristallisationstemperatur erhitzt, ca. 5 Std. getempert und anschließend wieder langsam abgekühlt. Diese Proben nennen wir *l, l*-Proben. Ein anderer Teil wurde rasch auf die Kristallisationstemperatur gebracht, ca. 5 Std. getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt. Diese Proben nennen wir *r, r*-Proben. Außerdem haben wir Proben hergestellt, die rasch aufgeheizt und langsam abgekühlt wurden (*r, l*-Proben). Diese sind im folgenden nicht gesondert aufgeführt, da sie sich wie die *r, r*-Proben verhalten.

3. Experimentelle Ergebnisse

Abb. 1 zeigt eine gemessene Röntgenstreu-
kurve nach Abzug der Apparate-
streuung. Man sieht, daß die Intensität innerhalb eines
endlichen Winkelbereiches nicht auf Null ab-

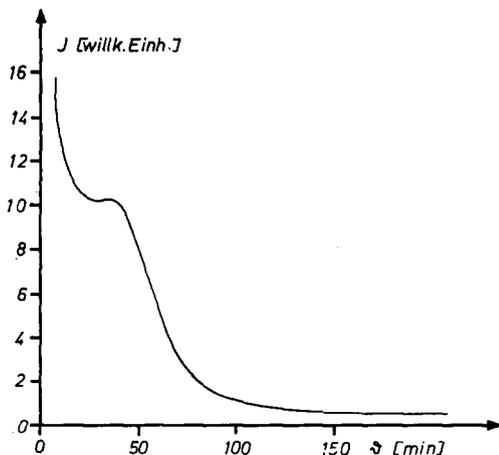


Abb. 1. Röntgenkleinwinkelstreu-
kurve einer bei 220 °C
r, r kristallisierten Probe nach Abtrennung der Apparate-
streuung

fällt. Dies ist dem störenden Einfluß von
Dichteschwankungen innerhalb der nicht
kristallinen Bereiche zuzuschreiben. Um die-
sen Einfluß auszuschalten, wurden die Streu-
kurven nach einem von *Ruland* (8) angege-
benen Verfahren korrigiert. Dieses besteht
darin, daß man die mit b^3 multiplizierte In-
tensität J gegen b^3 aufträgt. Dabei ergibt
sich für jede Probe bei großen Werten von
 b^3 eine Gerade (s. Abb. 2), was unmittelbar

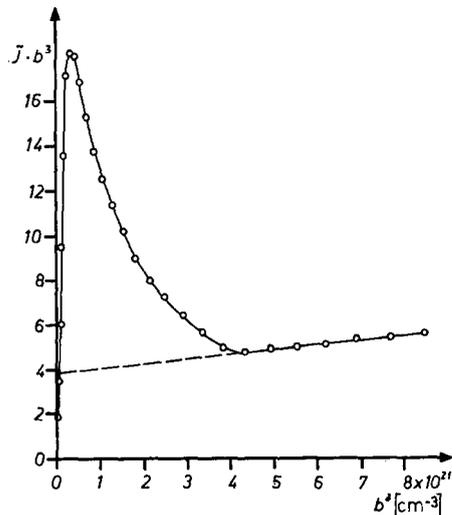


Abb. 2. Zur Abtrennung der von Dichteschwankungen
in kleinen Bereichen stammenden Flüssigkeitsstreuung

darauhin deutet, daß scharfe Phasengrenzen
zwischen den kristallinen und nicht kristal-
linen Bereichen vorliegen. Die Steigung der
Geraden gibt den Beitrag zur Streuintensität
an, der von Dichteschwankungen innerhalb
der nicht kristallinen Bereiche herrührt. Er
wurde von der gesamten Streukurve sub-
trahiert.

Aus dem so erhaltenen Kurvenverlauf
wurde nach Gl. [2] für die einzelnen Proben
das mittlere Schwankungsquadrat der Dich-
tefluktuation, das wir mit $\overline{\Delta \rho^2_R}$ bezeichnen,
bestimmt. Des weiteren wurde das mittlere
Schwankungsquadrat über die Gl. [3] und
[1] aus der gemessenen Dichte ρ mit Hilfe der
konventionellen Werte von ρ_k und ρ_a be-
rechnet und mit $\overline{\Delta \rho^2_{KD}}$ bezeichnet. Das Ver-
hältnis $\sqrt{\overline{\Delta \rho^2_R} / \overline{\Delta \rho^2_{KD}}}$ ist in Abb. 3 in Ab-
hängigkeit von der Kristallisationstempla-
tur aufgetragen. Trifft das Zweiphasenmodell
mit den konventionellen Werten von ρ_k und
 ρ_a zu, so muß sich für das Verhältnis 1 er-
geben. Wie man Abb. 3 entnehmen kann, ist
dies besonders bei hohen Kristallisations-
temperaturen nicht der Fall. Das beweist, daß

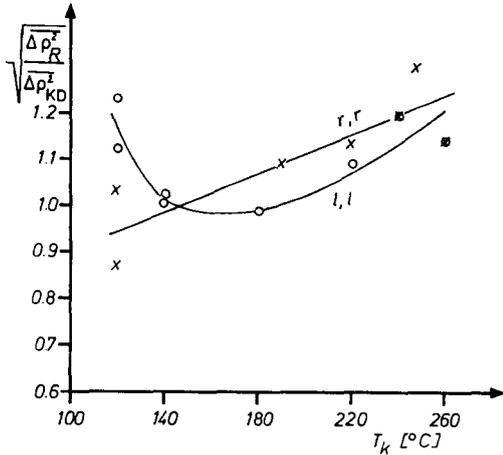


Abb. 3. Verhältnis des aus der Röntgenstreuung bestimmten mittleren Schwankungsquadrates der Dichtefluktuations $\overline{\Delta \rho^2_R}$ zu dem aus der Dichte bestimmten $\overline{\Delta \rho^2_{KD}}$ in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur T_c

die konventionellen Werte von ρ_k und ρ_a nicht richtig sind.

Um zu erkennen, ob die Abweichungen evtl. durch größere Hohlräume verursacht sind, wurde außer bei Raumtemperatur noch bei einer Temperatur von -40°C die Streuintensität gemessen. Fischer und Kloos (9) haben festgestellt, daß bei Vorliegen von Hohlräumen das Verhältnis der bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Intensitäten nicht über den gesamten Winkelbereich konstant sein kann. Unsere Messungen ergaben nun für dieses Verhältnis einen konstanten Wert im gesamten Winkelbereich. Wir können daher das Vorhandensein von Hohlräumen mit Durchmessern zwischen 20 und 1000 Å in unseren Proben ausschließen.

Es wäre nun von größtem Interesse, die richtigen Werte von ρ_k , ρ_a und α' auszurechnen. Wie in der Einleitung erwähnt, ist dies jedoch nicht möglich, da für die drei Unbekannten nur die beiden Gl. [1] und [4] zur Verfügung stehen. Wir wollen nun im folgenden untersuchen, welche Schlüsse man über ρ_k , ρ_a und α' ziehen kann, wenn man so wenig Annahmen wie nur möglich macht.

4. Auswertungen der Messungen

a) Voraussetzungsfreie Bestimmung einer unteren Grenze von $\rho_k - \rho_a$

In Gl. [4] steht im Nenner unter der Wurzel die Größe $c \cdot \int_0^\infty \tilde{J}(b) \cdot b \cdot db$, deren Zahlenwert für jede einzelne Probe aus der Röntgen-

streuung bestimmt wird. Man kann daher für jede Probe $\rho_k - \rho_a$ als Funktion von α' auftragen. Dabei ergibt sich eine Kurve der Form, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist. Man erkennt aus dieser Kurve, daß $\rho_k - \rho_a$ für einen bestimmten Wert von $c \cdot \int_0^\infty \tilde{J}(b) \cdot b \cdot db$ eine bestimmte Grenze nicht unterschreiten kann, ganz gleich, welchen Wert α' besitzt. Diese untere Grenze $(\rho_k - \rho_a)_{\min}$ haben wir für

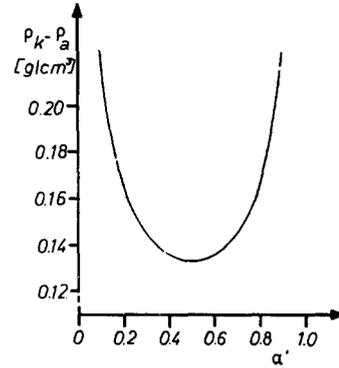


Abb. 4. $\rho_k - \rho_a$ als Funktion von α' für eine bei 190°C l,l kristallisierte Probe berechnet aus dem Integral der Röntgenkleinwinkelstreuung

alle Proben bestimmt und in der Abb. 5 in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur aufgetragen. Man sieht, daß $(\rho_k - \rho_a)_{\min}$ für höhere Temperaturen über dem mit den konventionellen Dichten ρ_k und ρ_a bestimmten Wert liegt.

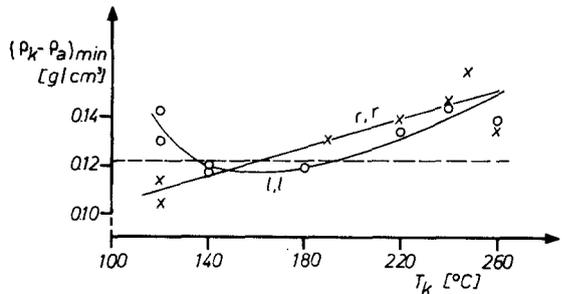


Abb. 5. Untere Grenze $(\rho_k - \rho_a)_{\min}$ für den Dichteunterschied zwischen kristallinen und nicht kristallinen Bereichen als Funktion der Kristallisationstemperatur. Zum Vergleich ist auch die aus den konventionellen Werten gebildete Differenz gestrichelt eingezeichnet

b) Abschätzung von α' und ρ_a unter der Annahme einer oberen Grenze für ρ_k

Als nächstes nehmen wir nun an, daß ρ_k für alle Proben den Wert $1,455 \text{ g/cm}^3$ besitzt. Man kann dann die Gl. [1] und [4] nach α' und ρ_a auflösen. Da die numerische Rechnung

zu umständlich ist, wurden die Gleichungen graphisch gelöst. Hierzu wurde $\rho_k - \rho_a$ als Funktion von α' einmal gemäß Gl. [4] und zum anderen gemäß Gl. [1], die auf die Form

$$\rho_k - \rho_a = \frac{\rho_k - \rho}{1 - \alpha'}$$

gebracht wurde, aufgetragen. Die beiden so erhaltenen Kurven sind als Beispiel für eine Probe in Abb. 6 wiedergegeben. Ihr Schnittpunkt gibt den Wert von α' an. Den Wert von ρ_a erhält man dann unmittelbar aus Gl. [1]. Die für α' erhaltenen Resultate sind

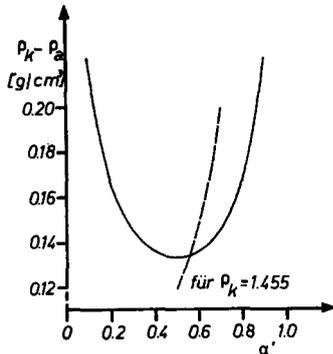


Abb. 6. Zur graphischen Bestimmung von α' bei einem angenommenen Wert für ρ_k . — aus Röntgenkleinwinkelstreuung Gl. [4], ---- aus Dichte Gl. [1]

punkt gibt den Wert von α' an. Den Wert von ρ_a erhält man dann unmittelbar aus Gl. [1]. Die für α' erhaltenen Resultate sind

in den Abb. 7, Kurven 1, wiedergegeben. Man sieht, daß die erhaltenen Werte im allgemeinen größer sind als diejenigen, die man in konventioneller Weise aus der Dichte über Gl. [1] mit $\rho_k = 1,455 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_a = 1,333 \text{ g/cm}^3$ ermittelt (gestrichelte Kurve). Die Resultate für ρ_a sind in den Abb. 8 durch die Kurven 1 angegeben. Die Werte sind kleiner als der gestrichelt eingezeichnete konventionelle Wert.

Als nächstes fragen wir nun, wie sich α' und ρ_a ändern, wenn ρ_k kleiner wird. Mit Hilfe der graphischen Methode erkennt man leicht, daß in diesem Fall α' größer und ρ_a kleiner wird. In den Abbildungen sind zur Veranschaulichung noch die Resultate für $\rho_k = 1,420 \text{ g/cm}^3$ angegeben.

Es erscheint uns nun vernünftig anzunehmen, daß die Dichte der kristallinen Bereiche nicht über den Wert von $1,455 \text{ g/cm}^3$ ansteigt, der von *Daubeny* u. *Bunn* (1) an einem bestmöglich kristallisiertem Material gefunden wurde. Alle Erfahrungen zeigen nämlich, daß bei einer Kristallisation bei tieferen Temperaturen die Kristallgitterzelle mehr Defekte aufweist und daher eine geringere Dichte besitzt. Wenn wir dies als erwiesen ansehen, so können wir daraus schließen, daß die mit 1 bezeichneten Kurven in den Abb. 7 und 8 eine untere Grenze für α' bzw. eine obere Grenze für ρ_a angeben.

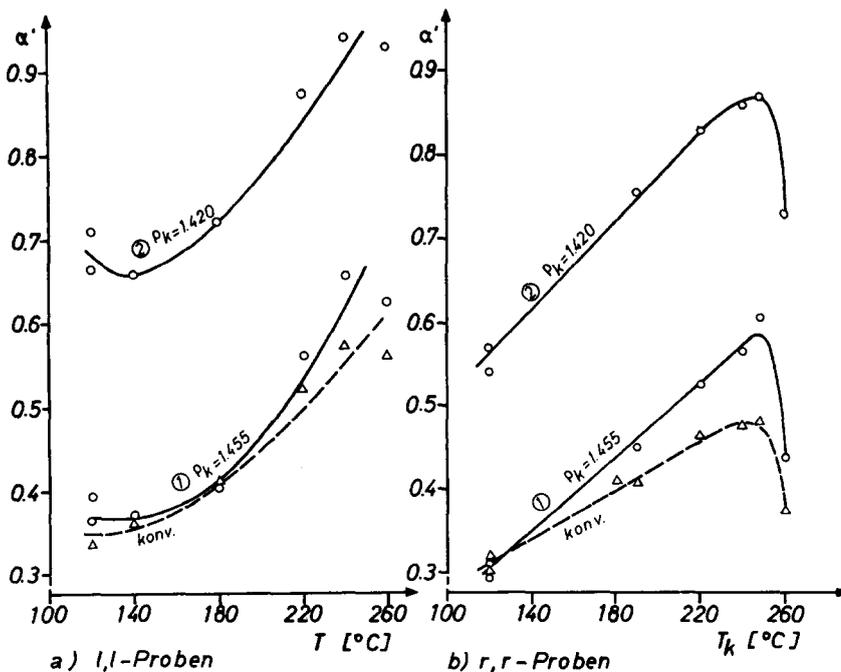


Abb. 7. α' als Funktion der Kristallisationstemperatur, — bei Annahme eines konstanten Wertes für ρ_k , ---- über Gl. [1] mit konventionellen Werten für ρ_k und ρ_a bestimmt

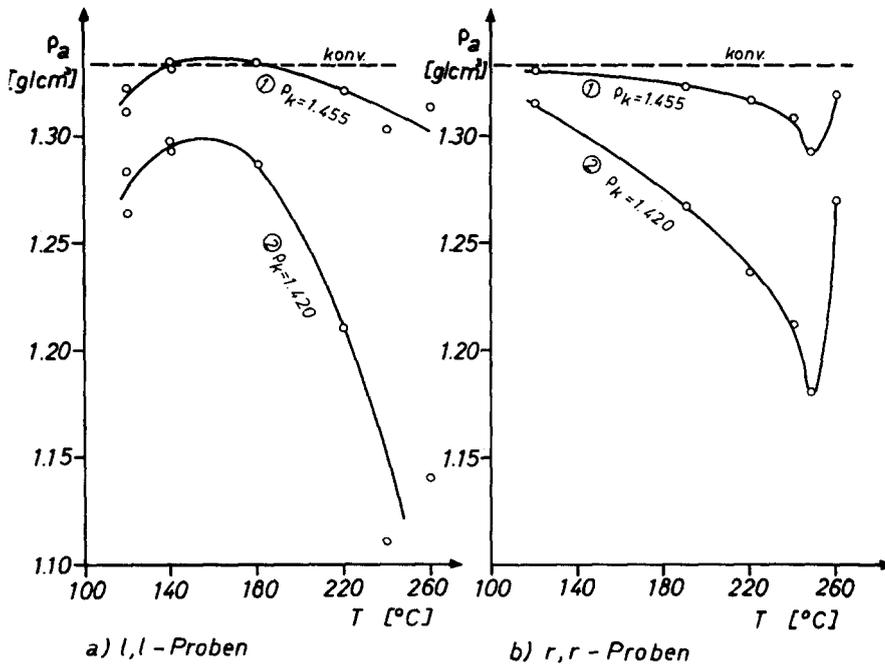


Abb. 8. ρ_a als Funktion der Kristallisationstemperatur, — bei Annahme eines konstanten Wertes für ρ_k , ---- konventioneller Wert

c) Bestimmung von ρ_k und ρ_a mit Hilfe der aus der linearen Korrelationsfunktion bestimmten Werte von α'

Eine Möglichkeit, die gesuchten Größen eindeutig zu bestimmen, erhält man, wenn man in die Untersuchung die Bestimmung der linearen Korrelationsfunktion einschließt, die durch eine Fouriertransformation aus der Röntgenkleinwinkelstreu Kurve gewonnen wird. Nach Kortleve u. Vonk (10) kann aus dem Schnittpunkt der Korrelationsfunktion mit der Abszisse der Volumenanteil α' der kristallinen Bereiche entnommen werden. Mit Hilfe des so gewonnenen α' können jetzt die anderen uns interessierenden Größen bestimmt werden.

Die Bestimmung von α' aus der Korrelationsfunktion ist allerdings nur dann möglich, wenn unsere Proben aus übereinander geschichteten lamellaren Bereichen mit ebenen Grenzflächen bestehen. Um zu prüfen, ob das der Fall ist, bestimmten wir die spezifische innere Oberfläche O/V nach einem von Porod (7) angegebenen Verfahren aus dem Verlauf der Streukurve bei großen Winkeln. Die erhaltenen Werte verglichen wir mit denjenigen, die wir aus der Langperiode L unter Zugrundelegung eines Schichtenmodells über die Beziehung

$$\frac{O}{V} = \frac{1}{L} \cdot 2 \quad [5]$$

erhalten. Das Verhältnis der auf verschiedene Arten bestimmten inneren Oberflächen betrug bei allen Proben etwa 1,2. Aus diesem Ergebnis schließen wir, daß die Anwendung der linearen Korrelationsfunktion auf unsere Proben in genügendem Maße gerechtfertigt ist.

Der aus der Korrelationsfunktion bestimmte Verlauf von α' ist in Abb. 9 aufgezeichnet. Er unterscheidet sich beträchtlich von dem über Gl. [1] in konventioneller Weise bestimmten Verlauf. Die Abweichungen sind bei tiefen Temperaturen am größten.

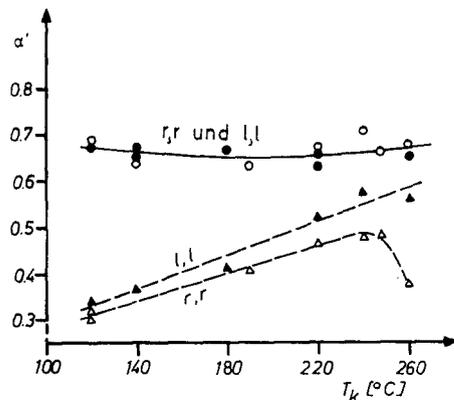


Abb. 9. α' als Funktion der Kristallisationstemperatur, — aus der Korrelationsfunktion bestimmt, ---- aus der Dichte über Gl. [1] mit konventionellen Werten für ρ_k und ρ_a bestimmt, ausgefüllte Zeichen: l, l-Proben, offene Zeichen: r, r-Proben

Mit Hilfe des so gewonnenen α' können jetzt die Größen ρ_k und ρ_a unmittelbar aus den Gl. [1] und [4] berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abb. 10 dargestellt. ρ_k steigt für alle Proben mit der Kristallisationstemperatur an und fällt erst bei 260 °C wieder ein wenig ab. Oberhalb etwa 200 °C liegt die Kurve für die *l, l*-Proben über der für die *r, r*-Proben. ρ_a nimmt für die *l, l*-Proben ebenfalls mit der Kristallisationstemperatur zu und erst bei 260 °C wieder ab, während es für die *r, r*-Proben ab etwa 200 °C wieder abnimmt.

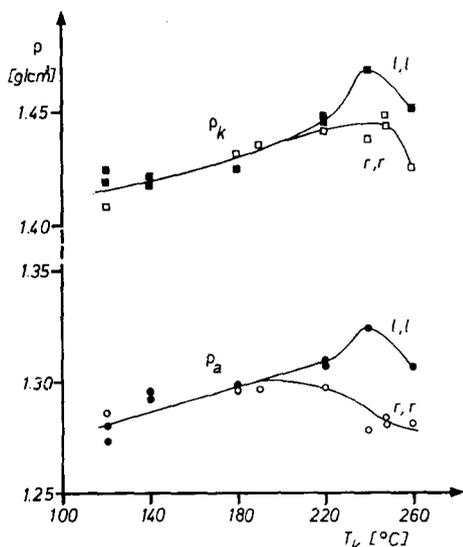


Abb. 10. ρ_k und ρ_a als Funktion der Kristallisationstemperatur bestimmt mit Hilfe der aus der Korrelationsfunktion ermittelten Werte von α'

5. Diskussion

Aus unseren Messungen kann man ohne irgendwelche zusätzlichen Voraussetzungen lediglich folgendes entnehmen: Die Dichtedifferenz $\rho_k - \rho_a$ muß bei Proben, die bei einer relativ hohen Temperatur kristallisiert worden sind, größer sein als der konventionelle Wert (s. Abb. 5). Das bedeutet, daß bei diesen Proben die konventionellen Werte für ρ_k und ρ_a nicht zutreffen können.

Einen etwas weitergehenden Einblick gewinnt man unter der Annahme, daß die Dichte der kristallinen Bereiche ρ_k höchstens gleich dem unter bestmöglichen Kristallisationsbedingungen gefundenen Wert von 1,455 g/cm³ ist. Man erhält dann eine untere Grenze für α' (Abb. 7, Kurven 1) sowie eine obere Grenze für ρ_a (Abb. 8, Kurven 1). Es soll hier noch betont werden, daß die genannten Kurven nicht den tatsächlichen Verlauf

von α' und ρ_a angeben, sondern nur entsprechende Schranken.

Der tatsächliche Verlauf von α' , ρ_a und ρ_k konnte erst unter Zugrundelegung einer bestimmten Modellvorstellung (lineares Schichtgitter) mit Hilfe der Korrelationsfunktion bestimmt werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse wollen wir nun etwas eingehender diskutieren.

Als erstes fällt auf, daß α' nahezu unabhängig von der Kristallisationstemperatur ist (s. Abb. 9). Hinweise auf ein derartiges Verhalten stammen bereits aus Quellungs-

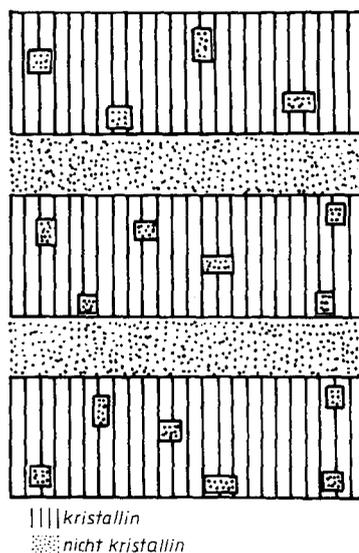


Abb. 11. Modell für die kristallin-amorphe Struktur eines Hochpolymeren

messungen (11). Man darf aber auch nicht übersehen, daß die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung anders zwischen kristallinen und nicht kristallinen Bereichen unterscheidet als etwa die Dichtemessung. Betrachten wir als Beispiel das in Abb. 11 dargestellte Modell, bei dem nicht kristalline Bereiche einmal in Form von Schichten und zum anderen auch in Form von kleinen Einlagerungen in die Kristallite auftreten. Bei der Dichtemethode werden die kleinen Einschlüsse in die Kristallite als nicht kristalline Gebiete angesehen, bei der Röntgenkleinwinkelstreuung dagegen werden alle Einschlüsse, die kleiner als etwa 25 Å sind, zur kristallinen Phase gezählt. Dies ist auch für die Bestimmung von ρ_k von Bedeutung.

Die Dichte ρ_k steigt Abb. 10 zufolge mit wachsender Kristallisationstemperatur an. Bei tiefen Temperaturen liegt ρ_k deutlich unter dem konventionellen Wert. Das deutet darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen die

kristallinen Bereiche sehr schlecht geordnet sind, also einen relativ hohen Anteil an Fehlstellen besitzen. Mit wachsender Kristallisationstemperatur nimmt dieser Anteil infolge der höheren Segmentbeweglichkeit immer mehr ab.

Aus der Abb. 10 kann man entnehmen, daß bei hohen Temperaturen ρ_k für die r , r -Proben kleiner ist als für die l , l -Proben. Das kann man vielleicht damit erklären, daß die l , l -Proben durch das langsame Aufheizen langsamer kristallisieren als die r , r -Proben. Es bildet sich daher ein geringerer Fehlstellenanteil.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von ρ_a fällt zunächst auf, daß alle erhaltenen Werte unterhalb des am rein amorphen Stoff gemessenen Wertes von $1,333 \text{ g/cm}^3$ liegen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß in einem relativ frühen Stadium der Kristallisation durch die Kristallitvernetzung das Probengefüge so starr geworden ist, daß der durch die weitere Kristallisation bedingte Materialverlust in den amorphen Bereichen durch eine Volumenrelaxation der Probe nicht mehr völlig ausgeglichen werden kann. Der Unterschied zwischen den r , r -Proben und den l , l -Proben bei hohem T_k kann man damit erklären, daß die r , r -Proben nicht wie die l , l -Proben langsam hochgetempert wurden, sondern rasch kristallisieren.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. W. Fischer für zahlreiche wertvolle Diskussionen. Unser Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, sowie der Fa. Kalle A.G., Wiesbaden, für die Überlassung der Folien.

Zusammenfassung

Es wurden Messungen der Dichte sowie der absoluten Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinem Polyäthylenterephthalat durchgeführt. Aus den erhaltenen Resultaten wurden der Volumenanteil der Kristallite α' , die Dichte der Kristallite ρ_k und die Dichte der nichtkristallinen Bereiche ρ_a be-

rechnet. Bei Proben, die bei tiefer Temperatur kristallisiert worden waren, lag ρ_k unterhalb von $1,455 \text{ g/cm}^3$, dem Wert, der aus den Abmessungen der Elementarzelle einer möglichst gut kristallisierten Probe bestimmt wurde. ρ_a war bei allen Proben kleiner als die Dichte des völlig amorphen Stoffes. α' lag jeweils über dem Wert, der allein aus der Dichte in konventioneller Weise bestimmt wurde.

Summary

Measurements of the density and the absolute intensity of small angle X-ray scattering of semicrystalline polyethylenterephthalate were performed. From the results obtained the crystalline volume fraction α' , the density of the crystals ρ_k and the density of the noncrystalline regions ρ_a were calculated. With samples crystallized at lower temperatures, ρ_k lies below $1,455 \text{ g/cm}^3$, the value obtained from the crystal unit cell dimension on a material crystallized as well as possible. ρ_a is generally smaller than the density of a completely amorphous sample. For higher temperatures of crystallization, α' is larger than the values obtained simply from the density by conventional methods.

Literatur

- 1) Daubeny, R. De P., C. W. Bunn, and C. J. Brown, Proc. Roy. Soc. (London) **A226**, 531 (1954).
- 2) Hellwege, J.-H., J. Hennig und W. Knappe, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **186**, 29 (1962).
- 3) Davis, G. T., R. K. Eby, and G. M. Martin, J. Appl. Phys. **39**, 4973 (1968).
- 4) Kilian, H. G., H. Halboth und E. Jenckel, Kolloid-Z. **172**, 166 (1960).
- 5) Kazaryan, L. G. und D. Ya. Tsvankin, Pol. Sci. USSR **9**, 423 (1967).
- 6) Fischer, E. W., H. Goddar und G. F. Schmidt, Makromol. Chem. **118**, 144 (1968).
- 7) Porod, G., Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).
- 8) Ruland, W., J. Appl. Cryst. (im Druck).
- 9) Fischer, E. W. und F. Kloos, Kolloid-Z. (in Vorb.).
- 10) Vonk, C. G. und G. Kortleve, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **220**, 19 (1967); Kolloid-Z. u. Z. Polymere **225**, 124 (1968).
- 11) Zachmann, H. G., Faserforsch. Textiltech. **18**, 427 (1967).

Anschrift der Verfasser:

Dr. G. Konrad und Prof. Dr. H. G. Zachmann
Institut für Physikalische Chemie
6500 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15