

Polymere

Aus der Ingenieur-Abteilung für Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Parakristalline Strukturen in Polyäthylenterephthalat (PET)*

Von R. Bonart

Mit 15 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 3. März 1966)

I. Einführung und Problemstellung

Bei der Untersuchung sog. kristalliner Flüssigkeiten unterscheiden *M. und G. Friedel* (1) zwischen nematischen und smektischen bzw. *F. Rinne* (2) zwischen α - und β -parakristallinen Strukturen (Abb. 1). Diese sind

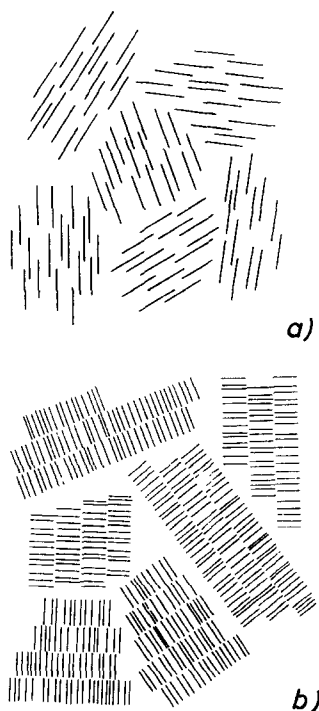


Abb. 1. Nematische a) und smektische b) Strukturen in Flüssigkeiten mit stäbchenförmigen Molekülen

durch quasi-periodische Anordnungen meist stäbchenförmiger Moleküle gegeben, also weder völlig regellos wie ideale Flüssigkeiten noch idealperiodisch wie Kristalle aufgebaut.

*) Vorgetragen auf der Sitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 14. April 1966 in Mainz.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Molekülform bilden sich vielmehr definierte Nahordnungen aus, die jedoch zu keiner Fernordnung Anlaß geben [vgl. (5)].

Ähnliches gilt für „amorphe“ Hochpolymere, in denen sich die seitlich benachbarten Kettenmoleküle bevorzugt parallel anordnen können, ohne daß die dadurch bedingte molekulare Nahordnung zur Kristallisation zu führen braucht [vgl. hierzu die Abb. 3 und 4, sowie die Beobachtungen von *R. L. Miller* (3) am Polypropylen]. In gewissen Fällen kann die erhöhte Nahordnung der Kettenmoleküle die Kristallisation sogar blockieren, wie es beim Polycarbonat der Fall zu sein scheint (4). Die hiermit verknüpften und gegebenenfalls variierenden Ordnungszustände im „Amorphen“ sind von hohem technologischen Interesse. Häufig hängen nämlich die mechanischen Eigenschaften der Hochpolymeren weniger von der Größe des „amorphen“ Anteiles als vielmehr von dessen Struktur ab, so daß der Kristallinitätsgrad eine demgegenüber nur untergeordnete Rolle spielt (5, 6).

Anschaulich ist unmittelbar evident, daß smektische Molekülanordnungen im allgemeinen eine höhere Scherfestigkeit besitzen werden als nematische Anordnungen, da letztere zu fließen vermögen, ohne daß sich ihr Strukturprinzip ändert. In smektischen Strukturen müssen demgegenüber zunächst die zwischenmolekularen Attraktionszentren überwunden werden, die zur Ausbildung der Struktur geführt haben. Erst dann kann die smektische Molekülanordnung in eine nematische Anordnung zerfallen und zu fließen beginnen. Dementsprechend ist bei smektisch geordneten Substanzen mit einer um so ausgeprägteren Fließgrenze zu rechnen, je weniger die betreffende Substanz zur Ausbildung nematischer Strukturen neigt und

umgekehrt¹⁾. Ganz allgemein darf deshalb erwartet werden, daß die Kenntnis aller parakristallinen Ordnungszustände, die in einer Substanz realisiert sein können, zu einem vertieften Verständnis ihres Deformationsverhaltens führt, so daß es sinnvoll ist, diese Ordnungszustände zunächst unabhängig von speziellen technologischen Fragestellungen in möglicher Allgemeinheit zu studieren. Die Verknüpfung mit der Technologie muß dann späteren Bemühungen vorbehalten bleiben.

II. Allgemeine Grundlagen

Das ursprüngliche Konzept von *M.* und *G. Friedel* (Abb. 1) ist von *Hosemann* in der Theorie der Parakristalle (10) erweitert und präzisiert worden. *Hosemann* betrachtet allgemeine verzerrte und verwackelte Punktgitter und weist darauf hin, daß zur Charakterisierung allgemeiner Gitterstörungen mindestens 9 Schwankungsparameter benötigt werden. Jede der drei Zellenkanten a , b bzw. c kann sowohl dem Betrage als auch der Richtung nach vom entsprechenden Mittelwert \bar{a} , \bar{b} bzw. \bar{c} abweichen, sodaß jede Zellenkante mit je drei Schwankungsparametern verknüpft ist. Beispielsweise legen die Parameter Δ_{11} bzw. Δ_{12} bzw. Δ_{13} (s. Abb. 2 und Abb. 5) die statistischen Schwankungen der Zellenkanten a in Richtung von \bar{a} bzw. \bar{b} bzw. \bar{c} fest, während sich die Parameter Δ_{21} , Δ_{22} und Δ_{23} auf die Zellenkanten b bzw. die Parameter Δ_{31} , Δ_{32} und Δ_{33} auf die Zellenkanten c , d. h. auf die entsprechenden Schwankungen in der \bar{a} -, \bar{b} - bzw. \bar{c} -Richtung beziehen. Durch die geeignete Wahl dieser Schwankungsparameter kann der allgemeine Parakristall u. a. in eine smektische oder auch in eine nematische Struktur überführt bzw. an beliebige andere Spezialfälle angepaßt werden.

¹⁾ Vgl. hierzu die interessanten Versuche von *Zaukelies* (7) am 6,6 und am 6,10 Polyamid. Da die Rostebenen in beiden Fällen verhältnismäßig leicht aneinander abzugleiten vermögen, können die jeweiligen Kristallstrukturen ohne große Schwierigkeit in nematische Rostebenenanordnungen übergehen. Demgegenüber sind die Kettenmoleküle im Innern jeder Rostebene wegen der Wasserstoffbrücken bzw. der dadurch gegebenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen stets smektisch angeordnet und können nicht aneinander abgleiten. Beides kommt in den makroskopischen Spannungs-Dehnungs-Versuchen von *Zaukelies* gut zum Ausdruck.

Andererseits spielen neben den parakristallinen Strukturen und den damit verknüpften Gleitmöglichkeiten im Kristallverband selbstverständlich auch noch andere Parameter eine entscheidende Rolle, wie insbesondere die Homogenität bzw. Inhomogenität der Spannungsverteilung im Innern der Proben (8, 9), worauf hier jedoch nicht eingegangen werden soll.

Abb. 2 gibt ein parakristallin verzerrtes Gitter wieder, wie es etwa in „amorphen“ Hochpolymeren zu erwarten ist. Die Kettenmoleküle mögen dabei im Mittel zueinander parallel vertikal in der Zeichenebene liegen und infolge unregelmäßig variierender trans- bzw. gauche-Konformationen statistisch variierende Verkürzungen aufweisen. Gleichzeitig mögen statistisch wechselnde Stellungen einzelner Kettenteile seitliche Abstandschwankungen zwischen den Molekülachsen zur Folge haben. Statt idealperiodischer Netzebenen scharen, wie sie von Idealkristallen her bekannt sind, treten in derartig gestörten Gittern mehr oder weniger gekrümmte und gewellte Netzflächen auf, die sich im zugehörigen Interferenzdiagramm

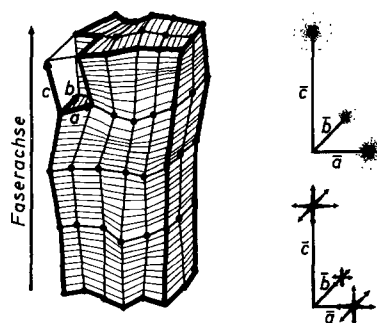


Abb. 2. Grobschematische Darstellung eines allgemeinen Parakristalles aus parallelisierten Kettenmolekülen

nicht in scharfen Kristallreflexen, sondern in verwaschenen und diffusen Flüssigkeitsinterferenzen bemerkbar machen. Je größer die Gitterstörungen, desto „amorpher“ sind die zugehörigen Röntgendiagramme und umgekehrt, ohne daß sich jedoch die zugrundeliegende Struktur einem „amorphen“ Molekularfilz anzunähern braucht. Vielmehr können auch in röntgen-amorphen Substanzen definierte Nahordnungen bzw. Ordnungen in kleinen Bereichen und damit zusammenhängend sogar morphologische Strukturen auftreten. Letzteres geht u. a. aus den Abb. 3 und 4 von *Geymayer* und von *Hendus* hervor, die sich auf weichmacherfreies bzw. auf weichgemachtes weitgehend amorphes Polyvinylchlorid (PVC) beziehen²⁾, sowie aus Beobachtungen von *Utsuo* u. *Stein* (21), wonach aus der Lösung von handelsüblichem PVC in Cyclohexan über 20 μ große Sphärolithe gewonnen werden können.

Der elektronenmikroskopische Befund von *Geymayer* (Abb. 3) zeigt eindeutig eine Lamellarstruktur, die nach dem Befund von

²⁾ Die Abb. 3 und 4 sind mir freundlicherweise von Herrn Dr. *Hendus* (BASF) überlassen worden.

Hendus (Abb. 4) eine entsprechende Röntgenkleinwinkelperiode zur Folge hat, obwohl die atomistische Struktur der betreffenden Proben weitgehend röntgenamorph ist.

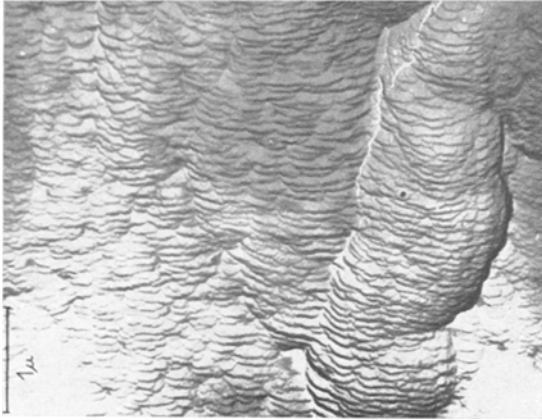


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme von weichgemachtem ataktischem Polyvinylchlorid (nach Geymayer, Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie, Graz)

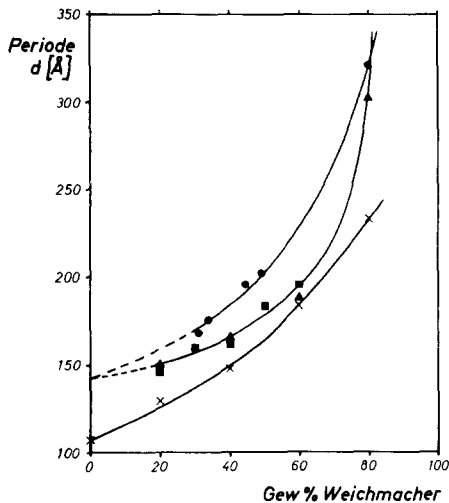


Abb. 4. Röntgenlangperiode an weichgemachtem Polyvinylchlorid (PVC) in Abhängigkeit vom Weichmachergehalt (nach Hendus, BASF)

Emulsions-PVC mit ■ Sextolphthalat

● Palatinol Z

▲ Palatinol AH

× höher kristallines syndiotaktisches PVC mit

⊗ Palatinol AH,

⊗ eingetragenes Schutzzeichen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG

Man darf annehmen, daß die Kettenmoleküle in gleicher Weise wie in der Lamellarstruktur der Sphärolithe auch hier senkrecht durch die Lamellen hindurchlaufen und an den Lamellenoberflächen zurückgefaltet sind, nur daß die atomistische Kettenanordnung wegen

der Ataktizität nicht streng idealperiodisch, sondern allenfalls entsprechend Abb. 2 parakristallin sein kann.

Die oben genannten Schwankungsparameter Δ_{ik} wirken sich auf die verschiedenen Netzflächenscharen in unterschiedlicher Weise aus [vgl. (11)] bzw. führen zu um so größeren Störungen, je größer der Winkel zwischen der jeweiligen Schwankungsrichtung und der betrachteten Netzebenenschar ist. Dementsprechend beeinträchtigen die Parameter Δ_{11} , Δ_{21} und Δ_{31} insbesondere die (100)-Schar, während sie die (010)- und die (001)-Schar unbeeinflusst lassen. Andererseits wird die (010)-Netzebenenschar vor allem durch die Parameter Δ_{12} , Δ_{22} und Δ_{32} bzw. die (001)-Schar durch die Parameter Δ_{13} , Δ_{23} und Δ_{33} in Mitleidenschaft gezogen. Ein und derselbe Parakristall kann deshalb gleichzeitig gestörte als auch ungestörte Netzflächenscharen enthalten und dementsprechend gleichzeitig zu kristallinen als auch „amorphen“ Interferenzen Anlaß geben, ohne daß dies irgend etwas mit einer 2Phasen-Struktur bzw. einem „amorphen“ oder kristallinen Anteil zu tun hat.

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 5 vier verschiedene ebene Gitter wiedergegeben, in denen jeweils nur einer der vier Schwankungsparameter des ebenen Problems von Null verschieden ist. Liegt die Schwankungsrichtung zu den Molekülachsen senkrecht, also „transversal“, wie in Abb. 5a und c, so treten idealperiodische (0-1)-Netzebenen auf, die zu scharfen Kristallreflexen auf dem Meridian Anlaß geben, während alle übrigen Netzflächenscharen gestört sind und dementsprechend diffuse Interferenzen hervorrufen³). Liegt der von Null verschiedene Schwankungsparameter dagegen wie in den Gittern Abb. 5b und d zu den Molekülachsen parallel, also „longitudinal“, so sind umgekehrt die (1-0)-Netzebenen störungsfrei. In diesem Fall liegen die scharfen Kristallreflexe auf dem Äquator, während insbesondere auch die Meridianreflexe verbreitert und diffus sind⁴). Dementsprechend kann aus der Existenz störungsfreier Netzebenenscharen bzw. aus der Beobachtung

³) Die diskutierten Strukturen Abb. 5 sind eben, so daß prinzipiell nur zwei Millersche Indizes, im vorliegenden Fall die Indizes h und l , zu berücksichtigen sind, während der Index k fehlt. Dementsprechend sind die $(h-l)$ -Netz„ebenen“ Geraden bzw. die $(h-l)$ -„Flächen“ hier Netzlinien.

⁴) Statton (12) unterscheidet zwischen „transversal“ und „longitudinal“ kristallisierten Gittern, wobei er sich allerdings nicht auf die Richtung des jeweiligen Schwankungsparameters bezieht, sondern vielmehr auf

entsprechender Kristallreflexe unmittelbar auf mögliche Schwankungsrichtungen eventueller Störungsparameter geschlossen werden, die im allgemeinen keinesfalls stets „transversal“ oder „longitudinal“ liegen müssen, sondern vielmehr beliebige Lagen einnehmen können.

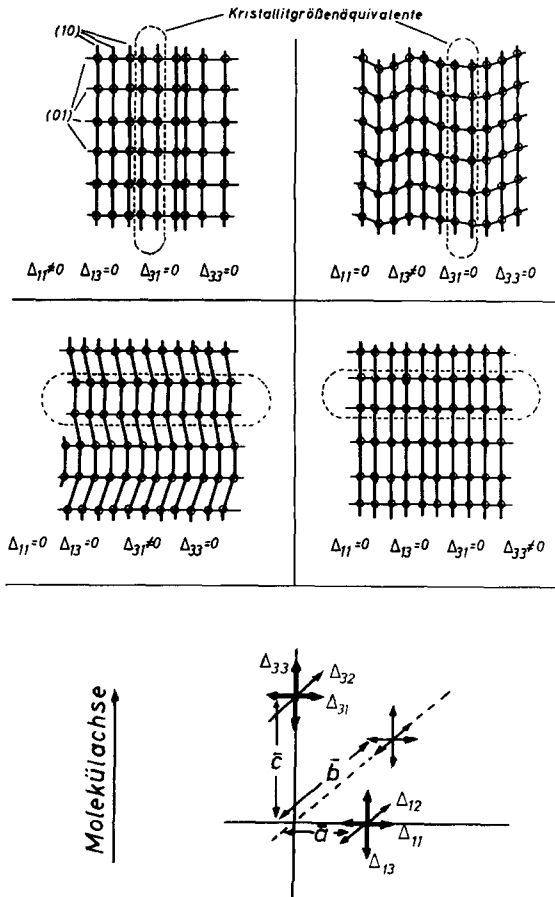


Abb. 5. Schemazeichnung zur Erläuterung der Schwankungsparameter in ebenen Gittern

Die Reflexverbreiterungen im Interferenzdiagramm eines Parakristalles können in weitgehender Analogie zum klassischen Kristallitgrößeneffekt diskutiert werden, indem

die Richtung der statistisch schwankenden Zellenkante. In der Nomenklatur von *Stalton* sind die Gitter Abb. 5a und b longitudinal bzw. die Gitter Abb. 5c und d transversal kristallisiert, was unmittelbar der Ausdehnung der Kristallitgrößenequivalente entspricht. Andererseits ist jedoch zu beachten, daß die longitudinal kristallisierten Gitter keineswegs immer durch scharfe Meridian- bzw. die transversal kristallisierten Gitter immer durch scharfe Äquatorreflexe gekennzeichnet sind. Das Auftreten scharfer Meridian- oder Äquatorreflexe hängt nicht von der *Stalton*schen Kristallisationsrichtung, sondern in der erläuterten Weise ausschließlich von der Richtung der jeweiligen Schwankungsparameter ab.

man den jeweiligen Störungsgrad durch ein entsprechendes Kristallitgrößenequivalent charakterisiert (13). Hierzu hat man die gestörten Netzflächen des Parakristalles jeweils innerhalb gewisser Teilbereiche durch idealperiodische Netzebenenscharen anzunähern und so die ursprüngliche Struktur gleichsam in ein Haufwerk idealer Kristallite aufzulösen. Die dabei auftretende Kristallitgröße stellt ein direktes Maß für den Störungsgrad dar und wird als das Kristallitgrößenequivalent der Störung bezeichnet. Sie ist um so kleiner, je größer der Störungsgrad ist und umgekehrt und ruft, in gleicher Weise wie die tatsächliche Kristallitgröße, entsprechende Reflexverbreiterungen im Röntgendiagramm hervor. Dementsprechend kann das jeweilige Kristallitgrößenequivalent nach den üblichen Methoden zur Kristallitgrößenbestimmung ermittelt werden.

Wegen der genannten Analogie zwischen der tatsächlichen Größe idealer Kristallite und dem Kristallitgrößenequivalent innerhalb gestörter Strukturen ist häufig unklar, wie die experimentell beobachtbaren Reflexbreiten zu interpretieren sind, ob sie einen Hinweis auf Gitterstörungen enthalten oder lediglich die Folge einer speziellen Kristallitform sind. Eine gewisse Unterscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Fällen ist jedoch wie folgt gegeben.

Durch die äußere Gestalt eines Idealkristalles ist für sämtliche Netzebenenscharen ein und dieselbe Ausdehnung festgelegt, während die verschiedenen Netzebenenscharen eines Parakristalles im allgemeinen mit unterschiedlichen Kristallitgrößenequivalenten verknüpft sind, wie dies aus dem Obenstehenden unmittelbar hervorgeht (vgl. Abb. 5). Dementsprechend läßt sich der klassische Kristallitgrößeneffekt von eventuellen Störungsverbreiterungen der Reflexe häufig dadurch unterscheiden, daß man die Breiten verschiedener Reflexe miteinander vergleicht und prüft, ob sie durch eine einzige Kristallitgröße erklärt werden können oder ob sie statt dessen auf ein Spektrum verschiedener Kristallitgrößenequivalente hinweisen. Zu beachten ist dabei allerdings, daß das gleichzeitige Vorliegen von scharfen so wie stark verbreiterten diffusen Interferenzen auch eine Folge stäbchen- oder blättchenförmiger Kristallbereiche sein kann, so daß sich hieraus alleine noch kein Hinweis auf Gitterstörungen ergibt. Neben den Reflexbreiten hat man deshalb auch die Reflexprofile zu diskutieren und insbesondere darauf zu achten, ob die Profile symmetrisch oder

unsymmetrisch sind. Dies möge an Hand der lichtoptischen Beugungsaufnahme Abb. 6 näher erläutert werden.

Abb. 6 gibt das lichtoptische *Fraunhofer*-sche Beugungsbild der zweidimensionalen idealperiodischen Punktstruktur Abb. 6a wieder, die in vertikaler Richtung wesentlich ausgedehnter ist als in horizontaler Richtung.

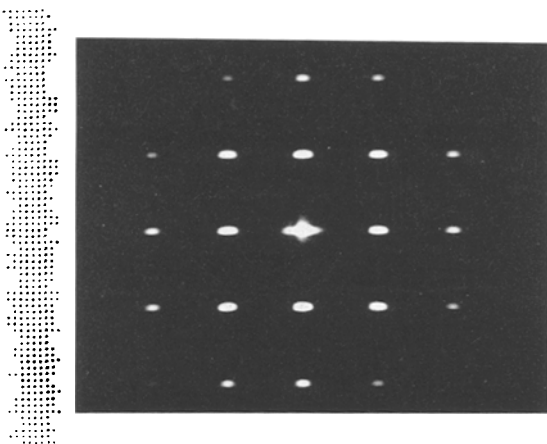


Abb. 6. Lichtoptischer *Fraunhofer*scher Modellversuch zur Erläuterung des Kristallitgrößeneffektes bei stäbchen- oder blättchenförmigen Kristallbereichen. Um störende Nebenmaxima des Gestaltfaktors im Beugungsbild zu vermeiden, ist eine Struktur mit unregelmäßiger seitlicher Begrenzung gewählt worden.

Dementsprechend sind die Beugungsmaxima im Interferenzdiagramm Abb. 5b in vertikaler Richtung scharf und schmal, in horizontaler Richtung dagegen infolge der geringeren horizontalen Ausdehnung der beugenden Struktur merklich verbreitert. Da alle Netzebenenscharen in der Struktur Abb. 6a wegen der idealen Periodizität die gleiche Begrenzung aufweisen, zeigen alle Beugungsmaxima, d. h. alle „Reflexe“, unabhängig von der jeweils „reflektierenden“ Netzebenenschar den gleichen relativen Intensitätsverlauf.

Liegt statt eines einzelnen Beugungsgitters eine größere Anzahl untereinander identischer, aber willkürlich gegeneinander orientierter Gitter vor, so werden die ursprünglichen Reflexe zu *Debye-Scherrer*-Ringens verschmiert, deren Breiten offensichtlich davon abhängen, ob die zugrunde liegenden Reflexverbreiterungen bezüglich des jeweiligen Ringes eher radial oder eher tangential liegen (s. Abb. 7). Radiale Reflexverbreiterungen haben breite, bzw. tangentiale Reflexverbreiterungen schmale *Debye-Scherrer*-Ringe zur Folge, so daß das gleichzeitige Auftreten von scharfen und diffusen Interferenzen nebeneinander kein eindeutiges Kriterium für das

Vorliegen von Gitterstörungen darstellt. Der genannte Befund kann vielmehr, wie oben erläutert, auch die Folge stäbchen- oder blättchenförmiger Kristallbereiche sein.

Anders liegen die Verhältnisse jedoch, wenn man neben den Reflexbreiten auch die Reflexprofile berücksichtigt. Wie man sich an Hand der Abb. 7 leicht klar machen kann, müssen scharfe *Debye-Scherrer*-Ringe, denen

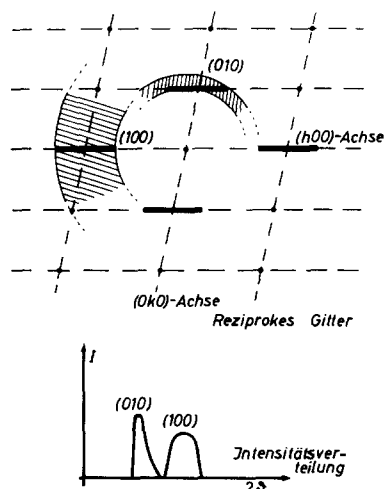


Abb. 7. Schemazeichnung zur Diskussion der Ringprofile im *Debye-Scherrer*-Diagramm bei stäbchen- oder blättchenförmigen Kristallbereichen

einseitig tangential verbreiterte reziproke Gittermaxima zugrunde liegen, unsymmetrisch nach außen hin abgeflachte Profile haben. Die innere Flanke der betreffenden Ringe muß steiler als ihre äußere Flanke sein. Ist dies nicht der Fall, so kann das Nebeneinandervorliegen von scharfen und diffusen Interferenzen als Hinweis auf entsprechende Gitterstörungen verstanden werden.

III. Röntgenographische Beobachtungen an einseitig verstrecktem PET

Unter speziellen Verstreckbedingungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, gelingt es, in anfangs amorphem PET eine Reihe verschiedener parakristalliner Strukturen zu erzeugen, die durch die Röntgenogramme Abb. 11, 13 und 14 gekennzeichnet sind. Das hierdurch gegebene Ordnungsspektrum entspricht weitgehend dem Kristallisationsmechanismus während des Verstreckvorganges, da man beispielsweise bei einer Verstrecktemperatur von ca. 90 °C in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis ganz ähnliche Röntgenaufnahmen erhält. Diese sind im allgemeinen allerdings weniger instruktiv, indem sie häufig auf das gleichzei-

tige Vorliegen verschiedener Ordnungsprinzipien nebeneinander hinweisen, so daß die einzelnen Übergangsstrukturen weniger deutlich in Erscheinung treten, als dies in Abb. 11, 13 und 14 der Fall ist. Andererseits lassen sich die betreffenden Aufnahmen zwanglos in den weiter unten erläuterten Kristallisationsmechanismus einordnen, wie er aus den Diagrammen Abb. 11, 13 und 14 folgt, so daß die Verstreckkristallisation im wesentlichen nach demselben Schema abläuft.

Mit zunehmendem Verstreckverhältnis geht das anfangs unorientierte amorphe Material mehr und mehr in den orientiert-kristallinen Zustand über. Dementsprechend müßte die Diskussion des Kristallisationsvorganges bzw. der dabei auftretenden Übergangsstrukturen mit der unbekanntem und problematischen Struktur des „amorphen“ PET beginnen, was aber wenig empfehlenswert ist. Im folgenden wird deshalb die umgekehrte Diskussionsrichtung gewählt, um von der bekannten Struktur des kristallinen PET ausgehen zu können. Anstatt die schrittweise Verbesserung der zwischenmolekularen Nahordnung mit steigendem Verstreckverhältnis zu betrachten, wird im folgenden gezeigt, wie sich die zunächst idealperiodischen Netzebenen des Kristallverbandes mit zunehmenden Gitterstörungen mehr und mehr auflösen, wobei man asymptotisch zur Struktur des amorphen Materials gelangt. Wie bereits gesagt, läuft der eigentliche Kristallisationsvorgang selbstverständlich in der umgekehrten Richtung ab.

Das Faserdiagramm Abb. 8 entspricht der voll ausgebildeten Kristallstruktur Abb. 9 (14). Die zugehörige Reflexindizierung wird durch Abb. 10 wiedergegeben. Da die Gitterzelle des PET triklin ist, d. h. keinen einzigen rechten Winkel enthält, liegen die Reflexe

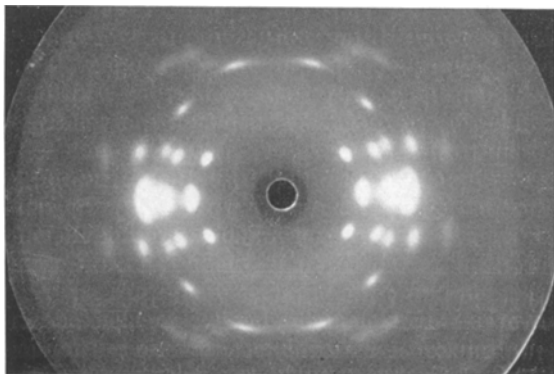


Abb. 8. Röntgenaufnahme von axial verstrecktem Polyäthylenterephthalat (monochromatisierte CuK_α -Strahlung). Die Verstreckrichtung liegt vertikal in der Zeichenebene

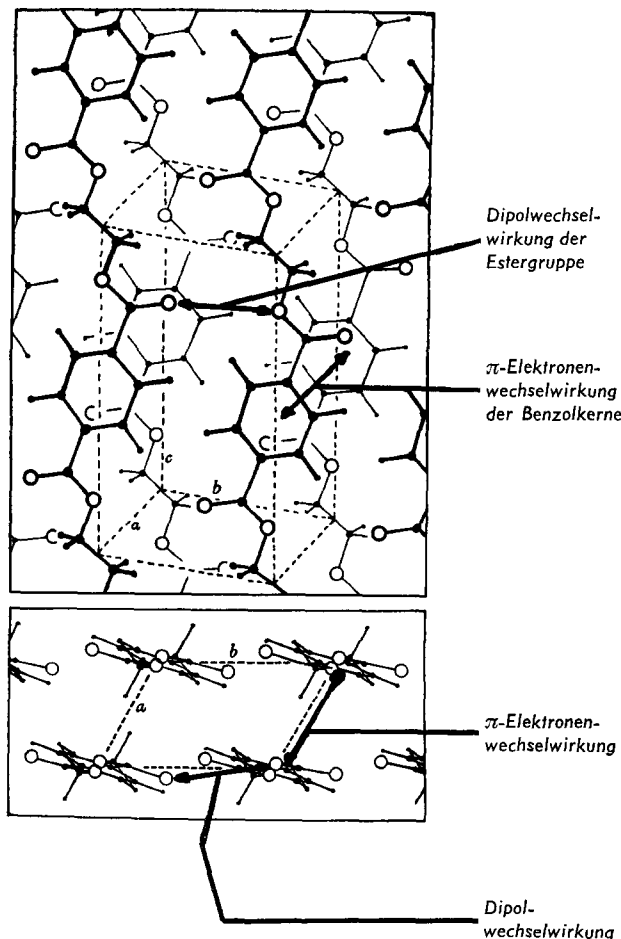


Abb. 9. Gitterzelle im Kristallverband des Polyäthylenterephthalates

(001) und (003) nicht auf dem Meridian des Röntgendiagrammes Abb. 8 sondern seitlich davon (vgl. Abb. 10 und im Gegensatz dazu die Diagramme Abb. 11 und 13). Ferner weichen die Schichtlinienreflexe (hk1) und (hk3) wegen der früher diskutierten anomalen Kristallitorientierung (15) teils nach oben, teils nach unten von den jeweiligen Schichtlinien ab. Grob qualitativ gesprochen sind alle Reflexe in Abb. 8 gleich „scharf“, alle zugrundeliegenden Netzebenenscharen also gleich gut ausgebildet.

Demgegenüber sind die Reflexe in Abb. 11 zum Teil stark verbreitert und diffus, weisen also auf Störungen und Verzerrungen der entsprechenden Netzebenen hin. Praktisch ungestört sind lediglich die (0-11)-Ebenen, die zu scharfen (0-11)-Reflexen Anlaß geben. Weiterhin beobachtet man verhältnismäßig scharfe (-112)- und unvollständig separiert auch relativ scharfe (010)-Reflexe. Letztere im Original wesentlich deutlicher als in der Reproduktion. Darüber hinaus treten scharfe,

sichelförmige Meridian-Interferenzen $(003)'$ in der 3. Schichtlinie, sowie scharfe, allerdings intensitätsschwache Meridianreflexe $(001)'$ in der 1. Schichtlinie auf⁵⁾. – Während die $(003)'$ -Interferenzen eventuell auf eine Ver-

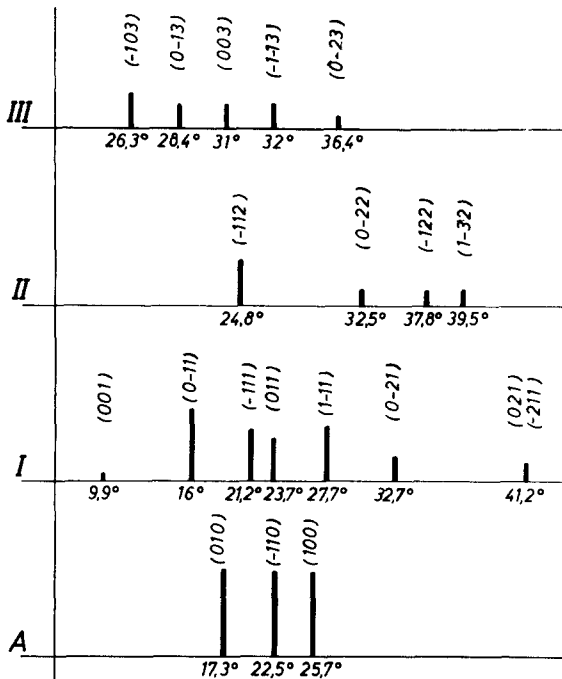


Abb. 10. Indizierungsschema der Kristallreflexe in Abb. 8

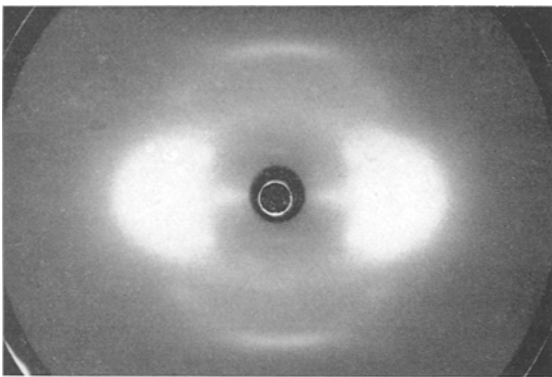


Abb. 11. Röntgenaufnahme von axial verstrecktem parakristallinem Polyäthylenterephthalat (Ni-gefilterte Cu-Strahlung). Die Verstreckrichtung liegt vertikal in der Zeichenebene

schmierung und Überlagerung der idealen (-103) - und $(0-13)$ -Reflexe zurückgeführt werden können, sind die $(001)'$ -Reflexe mit dem idealen PET-Gitter bzw. mit einer

⁵⁾ Die Indizierung $(hkl)'$ soll zum Ausdruck bringen, daß die betreffenden Netzflächen nicht unmittelbar mit entsprechenden Ebenen der Kristallstruktur identifiziert werden können.

triklinen Gitterzelle, deren c -Achse zur Verstreckrichtung im wesentlichen parallel liegt, unvereinbar. Die $(001)'$ -Reflexe weisen statt dessen auf ein im Mittel monoklines Gitter hin, in dem die $(001)'$ -Netzebenen, oder vorsichtiger Netzflächen, zur c -Achse im Mittel orthogonal liegen. Danach ist es also nicht möglich, den teilweise diffusen Charakter des Diagrammes Abb. 11 auf eine spezielle Kristallitform zurückzuführen. Blättchenförmige Kristallbereiche, in denen die (100) -Netzebenen zur flächenhaften Ausdehnung der Bereiche parallel liegen, haben im reziproken Gitter zwar stäbchenförmige Maxima entsprechend Abb. 6 und 7 zur Folge, die bei axialsymmetrischen Proben zu diffusen (100) -, aber scharfen $(0-11)$ - und analog dazu auch zu scharfen $(0-11)$ -Ringern verschmiert sind. Derartige Kristallbereiche könnten deshalb zwar die teils scharfen, teils diffusen Interferenzen in Abb. 11, keinesfalls aber die $(001)'$ -Reflexe auf dem Meridian erklären, da diese ein monoklines Gitter zur Voraussetzung haben, während das ideale PET-Gitter triklin ist. Außerdem müßten alle scharfen Interferenzen nach außen verwaschene, unsymmetrische Profile aufweisen, wenn der teilweise diffuse Charakter der Abb. 11 durch blättchenförmige Kristallbereiche bedingt wäre (vgl. das zu Abb. 6 und 7 Gesagte). Dies ist aber zumindest bei den $(0-11)$ -Reflexen mit Sicherheit auszuschließen.

Wegen des gleichzeitigen Auftretens scharfer $(0-11)$ - und (-112) -Reflexe muß die Schwankungsrichtung der Gitterverwackelung sowohl zu den $(0-11)$ - als auch zu den (-112) -Ebenen parallel oder zumindest näherungsweise parallel liegen. Nur unter dieser Voraussetzung bleiben beide Netzebenen-scharen gleichzeitig von der Gitterverwackelung unbeeinflusst, so daß die Schwankungsrichtung zumindest näherungsweise durch die Schnittgerade zwischen den idealen $(0-11)$ - und (-112) -Ebenen gegeben ist, deren Lagen aus Abb. 12 entnommen werden können. Wie man sich leicht überzeugt, liegt die so ermittelte Schwankungsrichtung auch zu den (010) -Ebenen, die durch die Zellenkanten a und c gegeben sind, näherungsweise parallel. Sie ist also auch mit den unvollständig separierbaren (010) -Reflexen (s. Abb. 11) verträglich.

Aus sterischen Gründen ist bei der Gitterverwackelung hier nur eine Aufweitung, nicht aber eine Verengung der zwischenmolekularen Abstände zu berücksichtigen. Infolgedessen kann man sich an Hand der Abb. 12a leicht davon überzeugen, daß die in Abb. 11

zum Ausdruck kommende Gitterstörung auf eine hexagonale Stäbchenpackung der Kettenmoleküle hin tendiert. Bei festgehaltenen Eckpunkten *A* und *B* (Abb. 12a) weist die Schwankungsrichtung der rechten unteren Zellenecke in guter Näherung auf den Punkt *C* hin, der mit den Punkten *A* und *B* ein gleichseitiges Dreieck bildet. Hierzu passend sind

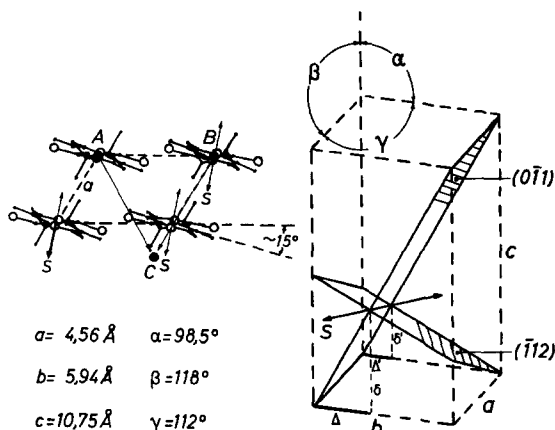


Abb. 12. Schemazeichnung zur Erläuterung der in Abb. 11 zum Ausdruck kommenden Gitterverwackelung. Der Doppelpfeil *S* kennzeichnet die Schnittgerade zwischen den kristallographischen (-112) - und (-011) -Ebenen

die (100) -Interferenzen in Abb. 11 nicht nur verbreitert und diffus, sondern liegen gleichzeitig bei etwas kleineren Streuwinkeln als die (100) -Reflexe des idealen PET-Gitters. Aus ihrer Lage ergibt sich zumindest qualitativ eine Auflockerung des mittleren (100) -Netzebenenabstandes um ca. 10% gegenüber dem idealen (100) -Abstand, wobei gleichzeitig auch der (010) -Abstand geringfügig, d. h. um ca. 4% aufgeweitet zu sein scheint. Letzteres ist allerdings außerordentlich unsicher.

Die in Abb. 12 wiedergegebene Schwankungsrichtung *S* ist gegen die *c*-Achse des Gitters geneigt. Bei vertikaler *c*-Achse ist die nach vorn zeigende und durch *S* gekennzeichnete Spitze des Doppelpfeiles (s. Abb. 12b) gegenüber der nach hinten zeigenden Spitze angehoben. Demzufolge ist die Gitterverwackelung nicht nur mit einer Aufweitung des (100) -Netzebenenabstandes, sondern gleichzeitig auch mit einer gegenseitigen Längsverschiebung der Kettenmoleküle in Kettenrichtung verknüpft. Durch die Verwackelung geht das im idealen Fall triklin Gitter mehr oder weniger vollständig in ein monoklines Gitter über, in dem die seitlich benachbarten Kettenmoleküle, in Kettenrichtung gesehen, auf gleicher Höhe liegen. Die in Abb. 11 sichtbaren (001) '- und (003) '-

Interferenzen fügen sich also zwanglos in das skizzierte Bild ein. Die skizzierte Auflockerung der idealen Kristallstruktur ist offensichtlich auf eine unvollständige Orientierung der Benzolkernebenen zurückzuführen, derzufolge die Kettenmoleküle im statistischen Mittel einen kreisförmigen Querschnitt annehmen, der am besten mit einer hexagonalen Stäbchenpackung verträglich ist. Dadurch wird gleichzeitig auch der Übergang vom idealen triklinen zum im Mittel monoklinen Gitter verständlich. Im statistischen Mittel rotationssymmetrische Moleküle können prinzipiell keinen Anlaß zu definierten Längsverschiebungen zwischen seitlich benachbarten Molekülen geben. Sie können nur smektisch oder nematisch gepackt sein, wobei im vorliegenden Fall wegen der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen die smektische Packung realisiert ist. Die in Abb. 12 dargestellte Schwankungsrichtung *S* findet so eine voll befriedigende anschauliche Deutung.

Im Röntgendiagramm Abb. 13 sind nur noch die sichelförmigen Meridianreflexe (003) ' und die sehr intensitätsschwachen Reflexe (001) ' scharf, d. h. „kristallin“. Alle übrigen Interferenzen sind dagegen völlig diffus bzw. „amorph“. Im wesentlichen existieren nur noch die im Mittel senkrecht zur Faserachse liegenden (001) '-Ebenen, während alle übrigen Netzflächen außerordentlich stark gestört sind. Es wäre aber falsch zu meinen,

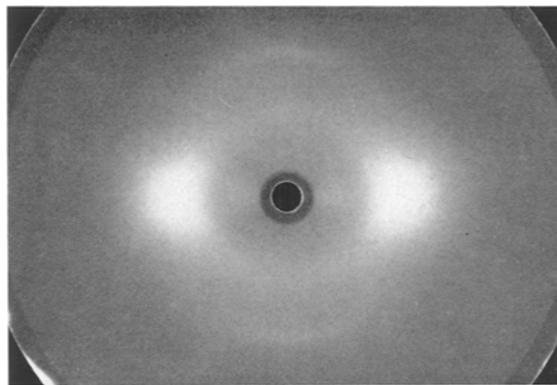


Abb. 13. Röntgenaufnahme von axial verstrecktem parakristallinem Polyäthylenterephthalat, Aufnahmebedingungen wie in Abb. 11

daß sich die übrigen Netzflächen völlig aufgelöst haben. Wäre dies nämlich der Fall, so müßte die gesamte diffuse Intensität in einem isotropen „amorphen“ Halo verteilt sein, während sie in Wirklichkeit auf dem Äquator konzentriert ist. Ein isotroper „amorpher“ Halo ist in Abb. 13 allenfalls

andeutungsweise sichtbar. Die Moleküle bilden eine im Mittel hexagonale Stäbchenpackung, die wegen des ovalen Molekülquerschnittes zwar starke Abstandsschwankungen zwischen den Molekülachsen aufweist, dennoch aber parallel zur Molekülachse liegende Netzflächen enthält, die die diffuse Äquatorstreuung hervorrufen. Der dabei realisierte mittlere Netzflächenabstand beträgt etwa $4,5 \text{ \AA}$, während die idealen (100)- und (-110)-Abstände gleich $3,5 \text{ \AA}$ bzw. $3,9 \text{ \AA}$ sind. Der Abstand des Punktes *C* von der Linie *A-B* (Abb. 12a) ist gleich dem idealen (010)-Abstand, also gleich $5,1 \text{ \AA}$. Die in der diffusen Äquatorstreuung der Abb. 13 zum Ausdruck kommenden parallel zur Faserachse liegenden Netzflächen sind deshalb in keiner Weise, weder mit den idealen Netzebenen der voll ausgebildeten Kristallstruktur noch direkt mit der in Abb. 12a durch die Punkte *A*, *B* und *C* angegebenen Stäbchenpackung, zu identifizieren. Es ist deshalb verständlich, daß insbesondere die (0-11)-Netzebenen bei einer Auflockerung der idealen Kristallstruktur in Richtung auf eine hexagonale Stäbchenpackung hin (Abb. 11) zunächst erhalten bleiben, in der Stäbchenpackung selber dann aber verloren gehen, so daß in Abb. 13 keinerlei (0-11)-Interferenzen auftreten.

Der Netzebenenabstand der senkrecht zur Faserachse liegenden (001)'-Ebenen ist gleich $10,7 \text{ \AA}$, also durch die Länge der monomeren Einheit in trans-Konformation gegeben. In der hexagonalen Stäbchenpackung Abb. 13 müssen deshalb gewisse Teilbereiche existieren, innerhalb derer sämtliche Kettenmoleküle trans-Konformation besitzen, da nur so der idealperiodische Netzebenenabstand von $10,7 \text{ \AA}$ auftreten kann. Gleichzeitig müssen die entsprechenden Kettenmoleküle innerhalb dieser trans-Bereiche, in Längsrichtung gesehen, auf gleicher Höhe liegen, wie sich aus folgendem Befund ergibt.

Die sichelförmige (003)'-Interferenz liegt innerhalb der Meßgenauigkeit exakt auf einem *Debye-Scherrer*-Kreis. Ihre Verbreiterung ist danach ausschließlich durch eine teilweise Desorientierung, nicht aber durch eine statistische Störung, insbesondere nicht durch eine „Aufrauung“ der betreffenden Netzebenen gegeben, wie sie aus einer statistischen Längsverschiebung der seitlich benachbarten Kettenmoleküle resultieren würde. Eine solche Aufrauung hätte eine horizontale Verbreiterung der (003)'-Reflexe längs der Schichtlinien, aber keine sichelförmige Verbreiterung längs der *Debye-Scherrer*-Kreise zur Folge. Innerhalb der

Beobachtungsgenauigkeit sind die (001)'-Flächen also tatsächlich eben, so daß gegenseitige Längsverschiebungen zwischen den seitlich benachbarten Kettenmolekülen zumindest innerhalb gewisser Teilbereiche ausgeschlossen werden können.

Im Gegensatz hierzu treten die „kristallinen“ (001)'- und (003)'-Interferenzen der Abb. 13 im Röntgendiagramm Abb. 14 nicht mehr auf. Infolge einer statistischen Durchmischung der monomeren Einheiten mit trans- oder gauche-Konformation haben sich die entsprechenden Netzebenen völlig aufgelöst, wobei die hexagonale Stäbchenpackung der Moleküle jedoch weitgehend erhalten geblieben ist. Über die relativen trans-gauche-Anteile sagen die Diagramme Abb. 13 und Abb. 14 nichts aus. Diese können in beiden

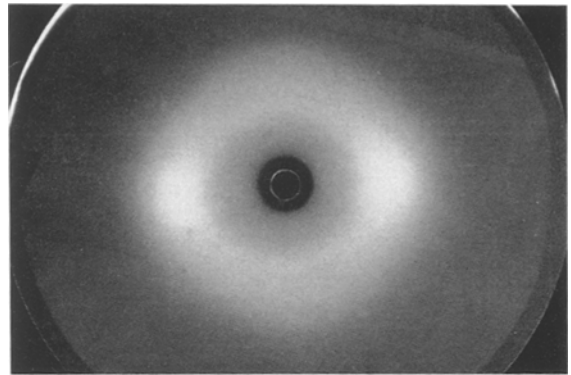


Abb. 14. Röntgenaufnahme von axial verstrecktem, orientiert-amorphem Polyäthylenterephthalat, Aufnahmebedingungen wie in Abb. 11

Fällen gleich oder auch unterschiedlich sein. Ausschlaggebend ist lediglich, daß die vorhandenen trans-Konformationen in einem Fall teilweise entmischt sind, im anderen Fall dagegen nicht. – In gleicher Weise läßt Abb. 14 auch keine Aussage darüber zu, ob ähnlich wie in Abb. 13 irgendwelche Lagekorrelationen zwischen den Dipolen der Estergruppen oder den π -Elektronen der Benzolkerne realisiert oder ob die seitlich benachbarten Kettenmoleküle in Längsrichtung willkürlich gegeneinander verschoben sind.

IV. Isotropes PET

Bei der isothermen Kristallisation von unverstrecktem PET findet man Röntgenstreu曲ven entsprechend Abb. 15 (16). Liegt die Kristallisationstemperatur unter ca. $140 \text{ }^\circ\text{C}$, so beachtet man bei Verwendung von Cu $K\alpha$ -Strahlung bei $2\theta = 17^\circ$ ($\theta = 8,5^\circ$) eine einzige relativ breite Interferenz, die bei höheren Kristallisations-

temperaturen, d. h. bei Temperaturen über ca. 150 °C, in die beiden Interferenzen (0-11) und (010) aufspaltet (s. Abb. 9 und Abb. 10). Entsprechendes gilt für die Interferenzen bei $2\vartheta = 22^\circ$ ($\vartheta = 11^\circ$). Dieser Befund hat teilweise zu der Annahme geführt, daß sich bei Kristallisationstemperaturen unter ca. 140 °C statt der idealen Kristallstruktur zunächst nur eine parakristalline Struktur ausbildet, in der die Molekülachsen zwar in gleicher Weise wie im Kristallverband angeordnet sind, die Moleküle selber aber in Längsrichtung willkürlich gegeneinander verschoben sein sollen (17). Würde dies zutreffen,

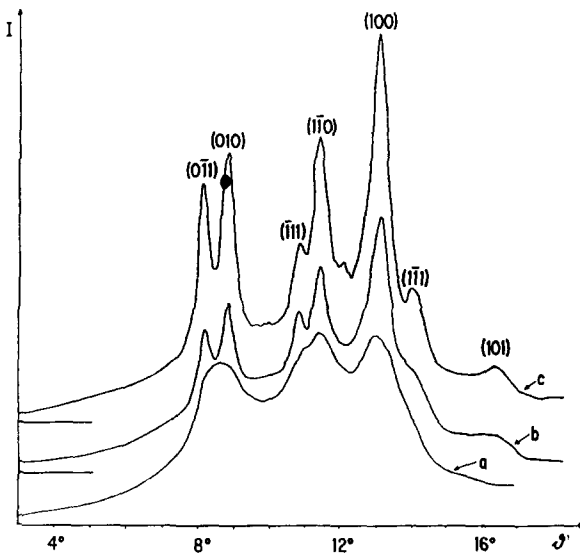


Abb. 15. Röntgenstreukurven von isotropem Polyäthylenterephthalat nach Zachmann und Schmidt (16).

- isotherm bei 140 °C kristallisiert,
- isotherm bei 220 °C kristallisiert,
- bei 260 °C kristallisiert, langsam erhitzt und langsam abgekühlt.

so ergäbe sich zu den oben diskutierten Strukturen ein bemerkenswerter Gegensatz, da sich danach bei der thermischen Kristallisation im wesentlichen nematische Übergangsstrukturen bilden würden, während die Übergangsstrukturen bei der Verstreckkristallisation im wesentlichen smektisch sind (vgl. Abb. 1).

Der Mechanismus der Verstreckkristallisation weist auf definierte zwischenmolekulare Attraktionszentren hin, die einer gegenseitigen Längsverschiebung zwischen seitlich benachbarten Kettenmolekülen im Wege stehen und die durch die Ester-Dipole sowie durch die π -Elektronen der Benzolkerne gegeben sein dürften. Dementsprechend muß man erwarten, daß sich die genannten Attraktionszentren auch bei der thermischen Kri-

stallisation bemerkbar machen und dort gleichfalls smektische Strukturen begünstigen. Infolgedessen ist zu prüfen, ob die Streukurve Abb. 15a nicht auf andere Weise, insbesondere unter Berücksichtigung des Kristallitgrößeneffektes, gedeutet werden kann oder ob sie tatsächlich zwingend auf eine nematische Molekülanordnung hinweist. Letzteres ist, wie sich leicht zeigen läßt, nicht der Fall. Die (0-11)- bzw. (010)-Reflexe liegen bei $2\vartheta = 16^\circ$ bzw. bei $2\vartheta = 17,3^\circ$, so daß ihr gegenseitiger „Abstand“ nur $\Delta 2\vartheta = 1,3^\circ$ beträgt. Im Debye-Scherrer-Diagramm müssen sich deshalb beide Interferenzen zu einem einzigen breiten Intensitätsmaximum bei $2\vartheta \approx 16,6^\circ$ überlagern, sobald ihre Halbwertsbreiten größer als $1,3^\circ$ sind. Dies ist aber bereits dann der Fall, wenn die Kristallbereiche senkrecht zu den (010)-Netzebenen kleiner als ca. 70 Å sind, was immerhin etwa 14 idealperiodisch aufeinanderfolgenden Netzebenen entspricht. Der Unterschied zwischen den Diagrammen Abb. 15a, 15b und c kann deshalb zwanglos als Folge unterschiedlicher Kristallitgrößen aufgefaßt werden. Bei Kristallisationstemperaturen unter ca. 140 °C bleibt die Kristallitdicke senkrecht zu den (010)-Ebenen offensichtlich unter 70 Å, während die Kristallitdicken bei höheren Kristallisationstemperaturen über ca. 70 Å hinaus anwachsen. Andererseits kann selbstverständlich aber nicht ausgeschlossen werden, daß der relativ diffuse Charakter des Diagrammes Abb. 15a zumindest teilweise durch Gitterstörungen mitbedingt sein kann. Dies wird u. a. durch vergleichende Untersuchungen von Farrow und Ward (18) nahegelegt, die bei thermisch kristallisiertem PET bis zu Kristallisationstemperaturen von ca. 130 °C merkbare Diskrepanzen zwischen der Ultrarot- und der Röntgenkristallinität festgestellt haben⁶⁾.

Die Untersuchung des thermischen Kristallisationsmechanismus an isotropem PET trifft auf erhebliche Schwierigkeiten. Zufälligerweise liegt die sichelförmige Meridianinterferenz (003)' in Abb. 10 und 13 praktisch bei dem gleichen Streuwinkel wie der ideale (100)-Reflex, da die Zellenkante $c = 10,75$ Å gerade etwa gleich dem dreifachen (100)-Netzebenenabstand von 3,5 Å ist. Das Intensitätsmaximum bei $2\vartheta = 26^\circ$ ($\vartheta = 13^\circ$) (Abb. 15a) kann deshalb außer der (100)- auch die (003)'-Interferenz ent-

⁶⁾ Noch größer sind die Diskrepanzen allerdings beim verstreckten Material, was wegen der oben diskutierten parakristallinen Übergangsstrukturen kaum verwundern kann.

halten, so daß sich die Unterscheidungsmerkmale beispielsweise zwischen den Röntgendiagrammen Abb. 8 und Abb. 11 in den Goniometerkurven Abb. 15 verwischen. – Während *Zachmann* (19) bei der Berechnung einiger Entropieeffekte davon ausgeht, daß einzelne monomere Einheiten nacheinander und gleichsam un stetig vom „amorphen“ zum kristallinen Zustand übergehen, ist durchaus auch bei der thermischen Kristallisation ein ähnlicher Mechanismus wie bei der Verstreckkristallisation denkbar, ohne daß sich dieser röntgenographisch unmittelbar bemerkbar zu machen braucht. Im Unterschied zu der Annahme von *Zachmann* müßten dann jeweils mehrere monomere Einheiten gleichzeitig bzw. kooperativ und stetig ihre gegenseitige Anordnung vervollkommen und so über eine Reihe von Zwischenstrukturen vom amorphen zum kristallinen Zustand gelangen. Ein derartig kooperativer Mechanismus scheint insbesondere im Hinblick auf die partiellen Schmelz- und Neukristallisationsphänomene (20) äußerst plausibel zu sein.

Im Vorausgehenden ist die kritische Kristallitgröße abgeschätzt worden, unterhalb derer sich die (0–11)- und die (010)-Interferenzen zu einem einzigen Intensitätsmaximum bei $2\theta = 17^\circ\text{C}$ überlagern. Analog dazu findet man, daß die drei Intensitätsmaxima in Abb. 15a nur so lange voneinander separiert sind, wie die Kristallitgröße bzw. das Kristallitgrößenäquivalent für sämtliche Netzebenen größer als ca. 15 \AA ist. Wird diese Größe unterschritten, so überlappen sich die genannten Maxima in Abb. 15a zu einem einzigen breiten „amorphen“ Halo. Im Extremfall könnte deshalb 100%ig kristallines PET röntgenographisch als vollständig amorph erscheinen, falls die Kristallbereiche kleiner als 15 \AA sind, senkrecht zur Molekülachse also einen Querschnitt von nur etwa $3 \times 3 = 9$ Gitterzellen besitzen. Berücksichtigt man aber, daß es sich bei den 15 \AA in Wirklichkeit nicht um die Kristallgröße, sondern um das Kristallitgrößenäquivalent handelt, so ist der „amorphe“ Halo des nichtkristallisierten PET offensichtlich mit einem relativ hohen Ordnungsgrad in der gegenseitigen Kettenanordnung verträglich, der weitgehend der hexagonalen Stäbchenpackung entsprechen könnte. Aus dem Studium des „amorphen“ Halos und dessen Veränderungen bei der flächenhaften Verstreckung folgt, daß diese Vermutung der Wirklichkeit sehr nahe kommen muß, worüber jedoch erst später berichtet werden soll.

Zusammenfassung

Unter speziellen Verstreckbedingungen gelingt es, in anfangs amorphem Polyäthylenterephthalat (PET) eine Reihe verschiedener parakristalliner Zwischenstrukturen zu erzeugen, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden. Man gelangt dabei zu einem Spektrum verschiedener Ordnungszustände, die den Kristallisationsvorgang während der Verstreckung von amorphem PET charakterisieren. Danach bildet sich zunächst eine nematisch-hexagonale Stäbchenpackung der Moleküle aus, die bei höheren Verstreckgraden in eine smektische Packung übergeht. Gleichzeitig bilden sich sog. trans-Bereiche, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sämtliche Monomer-Einheiten dieser Bereiche in trans-Konformation vorliegen. Die ursprüngliche räumliche Durchmischung von trans- und gauch-Konformationen wird also zugunsten einer teilweisen Entmischung der trans-Konformationen aufgehoben. Diese zunächst noch statistisch-axialsymmetrische Struktur geht anschließend durch eine schrittweise Ausrichtung der Benzolkernebenen in das bekannte triklone Gitter des kristallisierten PET über. – Das amorph-kristalline 2-Phasen-Modell ist zur Beschreibung des diskutierten Kristallisationsvorganges absolut ungeeignet. Statt nach dem kristallinen Anteil wird in der vorliegenden Arbeit deshalb danach gefragt, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Netzebenen des endgültigen Kristallgitters in Erscheinung treten.

Literatur

- 1) *Friedel, M.* und *G.*, Z. Krist. **79**, 1 (1931).
- 2) *Rinne, F.*, Z. Krist. **82**, 379 (1932); Trans. Faraday Soc. **29**, 1032 (1933).
- 3) *Müller, R. L.*, Polymer **1**, 135 (1960).
- 4) *Bonart, R.*, Makromol. Chem. **92**, 149 (1966).
- 5) *Bonart, R.*, unveröffentlichte Messungen.
- 6) *Sprague, B. S.* und *H. Noether*, Textile Res. J. **31**, 858 (1961).
- 7) *Zaukelies, D. A.*, *R. Buchdahl* und *D. A. Zaukelies*, J. Appl. Phys. **33**, 2797 (1962); Angew. Chem. **74**, 569 (1962).
- 8) *Moseley, W. W.*, J. Appl. Pol. Sci. **7**, 187 (1963).
- 9) *Takayanagi, M.*, *H. Harima* und *Y. Iwata*, Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University **23**, 1 (1963); *Takayanagi, M.*, Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University **23**, 41 (1963).
- 10) *Hosemann, R.* und *S. N. Bagchi*, Direct Analysis of Diffraction by Matter (Amsterdam 1962).
- 11) *Bonart, R.*, Z. Krist. **109**, 296 (1957).
- 12) *Statton, W. O.*, Annals N. Y. Acad. Sci. **83**, 27 (1959); *Bohn, C. R.*, *J. R. Schaeffgen* und *W. O. Statton*, J. Polymer Sci. **55**, 531 (1961).
- 13) *Ruscher, Ch.*, Faserforschung u. Textiltechnik **9**, 485 (1958).
- 14) *de Daubeny, R. P.*, *C. W. Bunn* und *C. J. Brown*, Proc. Roy. Soc. **226** A, 531 (1954).
- 15) *Bonart, R.*, Koll. Z. **199**, 136 (1964).
- 16) *Zachmann, H. G.* und *G. F. Schmidt*, Makromol. Chem. **52**, 23 (1962).
- 17) *Kilian, H. G.*, *H. Halboth* und *E. Jenckel*, Koll. Z. **172**, 166 (1960).
- 18) *Farrow, G.* und *I. M. Ward*, Polymer **1**, 320 (1960).
- 19) *Zachmann, H. G.*, Z. Naturforsch. **20a**, 719 (1965).
- 20) *Zachmann, H. G.* und *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **41**, 148 (1960).
- 21) *Utsuo, A.* und *R. S. Stein*, Polymer Letters **3**, 49 (1965).

Anschrift des Verfassers:

Dr. R. Bonart, Ingenieur-Abteilung für Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen