

Considering the possibility that $V_6(\sigma)$ is Cauchy (equation B3), if we assume a width of $V_6(\sigma)$ as much as 50 times greater than that of $V_3(\delta)$ ($K_3=4.38$), the maximum value of $W_+(\gamma)$ is 6×10^{-3} .

We may simplify the equation (A14) for σ by making use of the approximations $\sin^{-1}x=x$ and $\cos(\theta_M+x)=\cos\theta_M-x\sin\theta_M$ for small values of x , and by neglecting terms involving x^2 etc. For the case $q>p$, we obtain

$$\sigma_+ = \frac{1}{4a^2} \frac{q+p}{q-p} \{[(q+p)^2 \cos^2 \theta_M + (q-p)^2 \sin^2 \theta_M] \delta + (q-p)^2 \sin \theta_M \cos \theta_M\} \quad (B4)$$

$$\sigma_- = \frac{1}{4a^2} \frac{q+p}{q-p} [(q+p)^2 \cos^2 \theta_M - (q-p)^2 \sin^2 \theta_M] \delta. \quad (B5)$$

For the case $q<p$, we obtain

$$\sigma_+ = \frac{1}{4a^2} \frac{p+q}{p-q} [(p+q)^2 \cos^2 \theta_M - (p-q)^2 \sin^2 \theta_M] \delta \quad (B6)$$

$$\sigma_- = \frac{1}{4a^2} \frac{p+q}{p-q} \{[(p+q)^2 \cos^2 \theta_M - (p-q)^2 \sin^2 \theta_M] \delta - (p-q)^2 \sin \theta_M \cos \theta_M\}. \quad (B7)$$

For the case $q=p$

$$\sigma_{\pm} = \pm \sqrt{\tan \theta_M} / \delta. \quad (B8)$$

We have already demonstrated numerically that for the case $q>p$, the branch $W_+(\gamma)$ is usually negligible and hence the solution (B4) may be neglected. Simi-

larly for the case $q<p$, $W_-(\gamma)$ is negligible and the solution (B7) may be neglected. Equations (B5) and (B6) are actually identical.

Only for the case $q=p$ do both branches of $W(\gamma)$ appear, and we may simply ignore this case by choosing q and p to be quite unequal in value.

It may be concluded that, except for rather pathological monochromator crystals, the curve $W(\gamma)$ has only one branch for a reasonable choice of the values of p and q .

References

ALEXANDER, L. E. & SMITH, G. S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 983.
 ALEXANDER, L. E. & SMITH, G. S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1195.
 BURBANK, R. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 434.
 BURBANK, R. D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 88.
 COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1935). *X-Rays in Theory and Experiment*. New York: Van Nostrand.
 DARWIN, C. G. (1922). *Phil. Mag.* **43**, 800.
 FURNAS, T. C. (1957). *Single Crystal Orienter Instruction Manual*. Milwaukee: General Electric Company.
 LADELL, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 47.
 LADELL, J. (1965). Proceedings of A.C.A. Symposium at Suffern. *Trans. A.C.A.* **1**, 86.
 LADELL, J. & SPIELBERG, N. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1057.
 PARRISH, W. & KOHLER, T. R. (1956). *Rev. Sci. Instrum.* **27**, 795.
 SPIELBERG, N. & LADELL, J. (1960). *J. Appl. Phys.* **31**, 1659.
 YOUNG, R. A. (1963). *Z. Kristallogr.* **118**, 233.
 ZACHARIASEN, W. (1945). *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1966). **21**, 118

Twist-Korngrenzen und andere parakristalline Gitterstörungen in Polyäthylen-Einkristallen

VON R. HOSEMANN, W. WILKE UND F. J. BALTA CALLEJA*
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Deutschland

(Eingegangen am 26. Juli 1965 und wiedereingereicht den 29. Oktober 1965)

The analysis of equatorial small angle X-ray scattering of parallel oriented mats of polyethylene single crystals shows the existence of colloidal units with an average diameter of 300 Å in the lateral dimension. The line profile analysis of $hh0$ X-ray reflexions reveals that these structure units are mosaic blocks with paracrystalline distortions with $g=2\%$. Adjacent mosaic blocks must change their orientation by at least 0.6°, because otherwise they would scatter coherently. Black-field electron microscope moiré patterns of every two nearly parallel oriented single crystals obtained by other authors show straight lines with a trembling character, which can be explained by the size of the mosaic blocks and twist boundaries. The axis of disorientation is orthogonal to the chain direction. Average disorientations of 0.6–11° can explain both the moiré patterns and the X-ray diffraction photographs. The paracrystalline distortions within a single mosaic block are explained in terms of statistically distributed Reneker defects, $2n_{n+\delta}$ -helices and damped thermoelastic waves.

Einleitung

Wenn zwei genügend dünne Kristalle um einen kleinen Winkel gegeneinander verdreht übereinanderliegen, kann man im Elektronenmikroskop Moirémuster beob-

achten. Solche Moirémuster wurden von mehreren Autoren (z.B. Agar, Frank & Keller, 1959; Fischer, 1963; Bassett, 1964; Holland, 1964) beobachtet. Die entsprechenden theoretischen Grundlagen sind in der Arbeit von Agar, Frank & Keller (1958) enthalten. Die Moirémuster von Polyäthylen-Einkristallen erstrecken sich über Bereiche bis zu mehreren μ Aus-

* Gegenwärtige Anschrift: Centro de Investigaciones Fisicas, C.S.I.C., Madrid 6, Spanien.

dehnung und haben Vernierperioden in der Größenordnung von 100 Å, abhängig vom Verdrehungswinkel der beiden Kristalllamellen. Dies wird z.B. von Fischer (1963) dahingehend interpretiert, dass auch die röntgenographisch kohärent streuenden Bereiche die gleiche Ausdehnung von einigen μ haben müssen.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass lamellenförmige Polyäthyleneinkristalle aus parakristallin gestörten, kohärent streuenden Bereichen mit einer mittleren Ausdehnung von 300 Å senkrecht zur Kettenrichtung bestehen, die gegeneinander um eine Achse in der Lamellenebene verdreht sind. Die in Moirébildern sichtbaren Stufenversetzungen können keine ausreichenden Verdrehungen erzeugen, vielmehr werden zur Erklä-

rung Twist-Korngrenzen herangezogen. Weiterhin wird bewiesen, dass die Existenz von Moirémustern dieser Mosaikstruktur nicht widerspricht.

Experimentelle Röntgenbefunde

Es wurde lineares Polyäthylen Hostalen G (Probe 1) und Lupolen 6011 H (Probe 2) untersucht. Die aus 0,05 prozentiger Lösung in Xylol ausgefällten Polyäthyleneinkristalle wurden durch eine Fritte abgesaugt. Hierbei wurden recht gut parallel orientierte Bündel von Kristalllamellen erhalten. Die Kleinwinkeluntersuchungen wurden in einer Kiessig-Kammer mit Punkt-kollimation gewonnen.

Fig. 1 zeigt das Röntgenkleinwinkeldiagramm eines derartigen Lamellenbündels. Der Meridianreflex erscheint bis zu 3 Ordnungen (in der Reproduktion ist die 2. Ordnung gerade noch wahrnehmbar). Aus seiner Lage entnimmt man, dass der mittlere statistische Abstand übereinander liegender Lamellen (von Schwerpunkt zu Schwerpunkt parallel der mittleren Plättchen-normale) $L_1 = 108 \text{ \AA}$, bzw. $L_2 = 99,7 \text{ \AA}$ beträgt (Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Proben). Da die maximal beobachtbare Ordnung h_{\max} eines Reflexes in parakristallinen Makrogittern gegeben ist durch (vgl. hierzu Hosemann & Bagchi, 1962)

$$h_{\max} \sim 0,3/g_M \quad g_M = \Delta d/d \quad (1)$$

wobei d der zahlenmässige Mittelwert der Abstände und Δd ihre mittlere statistische Schwankung ist

$$\Delta d = \sqrt{d^2 - \bar{d}^2} \quad (2)$$

folgt, dass g_M höchstens einen Wert von

$$g_M \sim 10\% \quad (3)$$

haben kann. g_M kann vielleicht auch noch weit kleiner sein, weil weitere Reflexe aus Intensitätsgründen (Lamellenfaktor, Abstandsschwankungen in der Art thermischer Störungen usf.) nicht beobachtbar sind.

Die am Nullstrahl auftretende Streuung hat ovale Gestalt. Wertet man sie in erlaubter Näherung als Partikelstreuung (Rayleigh-Streuung) aus, so ergibt sich, dass eine grössere Zahl von Lamellen auch ausserhalb der Bündel seitlich herausragen oder sogar isoliert vorkommen (Näheres hierzu Hosemann & Bagchi, 1962, S. 408 ff.), wobei ihre Dicke die Größenordnung von 100 Å hat. Dieses liefert den Intensitätsverlauf in Richtung des Meridians (in Fig. 1 also in der Senkrechten durch den Nullstrahl). Dagegen ist die seitliche Ausdehnung gewisser streuender Einheiten etwa 3 mal grösser. Dies liefert den Intensitätsverlauf in Richtung des Äquators (in Fig. 1 also in der Waagerechten durch den Nullstrahl).

Da man aus elektronenoptischen Aufnahmen weiss, dass die Lamellen weit grössere Ausdehnungen erreichen können, wird man vermuten, dass diese bei etwa 300 Å liegende Grösse eine Aussage über die Breite der Mosaikblöckchen macht, die an ihren Korn-grenzen etwas grössere Netzebenenabstände als im

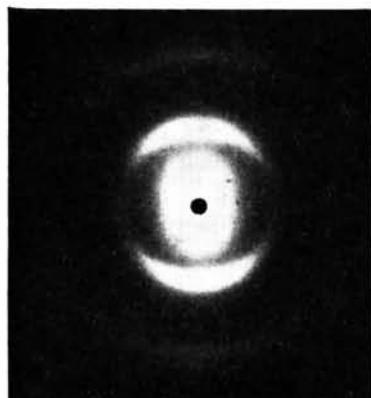


Fig. 1. Röntgenkleinwinkeldiagramm (Cu $K\alpha$ -Strahlung) eines getrockneten parallel orientierten Bündels von Polyäthyleneinkristallen. Die Lamellennormale liegt in der Vertikalen.

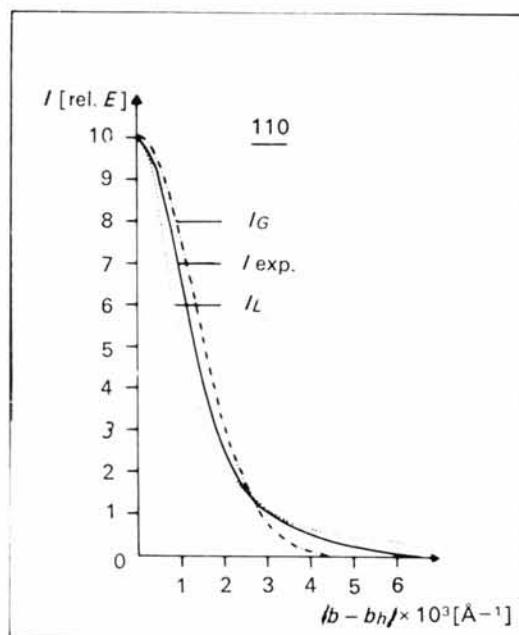


Fig. 2. Linienprofil vom Polyäthylen 110-Reflex, verglichen mit Gauss-artigem und Lorentz-artigem Profil I_G und I_L , jeweils auf gleiche Breite normiert.

Mosaikkinnern haben müssen. Sonst könnte dieser Kleinwinkeleffekt auf dem Äquator nicht zustande kommen.

Weitere Informationen liefern die $hh0$ -Weitwinkelreflexe, die mit einer AEG-Guinier-Präzisionskammer aufgenommen wurden (Hersteller AEG-Stromrichterfabrik, Berlin 21, Sickingenstr. 71). Diese Kammer hat ein Auflösungsvermögen von etwa 3000 Å, vermag also praktisch unverfälschte Auskünfte über 300 Å ausgedehnte Mosaikblöcke zu liefern.

Fig. 2-4 zeigen die in einem Mikrophotometer nach Renninger aus den Filmaufnahmen hergestellten, auf Intensität umgerechneten, Reflexprofile. Der geringe Präparatdickeneinfluss ist hierbei schon korrigiert.

Als Abszisse ist der Betrag b des reziproken Vektors \mathbf{b} aufgetragen, der definiert ist durch

$$\mathbf{b} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda; \quad b = 2 \sin \theta / \lambda. \quad (4)$$

\mathbf{s} und \mathbf{s}_0 sind Einheitsvektoren in Richtung des gebogenen bzw. einfallenden Röntgenstrahles, 2θ ist der Beugungswinkel und λ die benutzte Wellenlänge.

Man erkennt, dass die Reflexe mit wachsender Ordnung h breiter werden. In Fig. 5 ist ihre jeweilige integrale Breite $\delta\beta$ quadriert gegen h^2 aufgetragen. $\delta\beta$ ist definiert als

$$\delta\beta(h) = \frac{\int_{\text{Reflex}} I(b) db}{I(b_h)} \cdot a_{110} \quad (4a)$$

$I(b_h)$: Reflexmaximum.

$a_{110} = 4,1 \text{ \AA}$ = Abstand der (110)-Ebenen.

Lägen die $\delta\beta$ -Werte in diesem Diagramm wenigstens angenähert auf einer Geraden, so könnte man daraus schliessen, dass die Gitterstörungen durch mechanische Spannungen hervorgerufen sind, die im Bereich jedes Mosaikblöckchens genähert homogen sein müssen, da in diesem Falle die integrale Breite proportional zur Ordnung der Reflexe anwächst.

Das ist aber offensichtlich nicht der Fall, denn eine gerade Linie wird erst im $\delta\beta^2 \cdot h^4$ -Diagramm der Fig. 6 erreicht. Dies beweist, dass die Gitterdeformationen in Atomdimensionen schon inhomogen und vom Typ parakristalliner Gitterstörungen sind. Bei Vorliegen parakristalliner Störungen gilt für die integralen Breiten

$$(\delta\beta)^2 = (1/\bar{N}^2 + \pi^4 g^4 h^4). \quad (5)$$

Der erste und zweite Term beschreiben den Einfluss von Kristallitgrösse und Störung auf die integrale Breite. g ist wieder durch (1) definiert, bezieht sich hier aber auf die Netzebenen (110) mit einem mittleren Abstand von

$$d = 4,1 \text{ \AA}. \quad (6)$$

\bar{N} ist die geeignet gemittelte Zahl von (110)-Netzebenen in den Mosaikblöckchen (vgl. Hosemann & Bagchi, 1962, S. 109). Aus der Neigung der Geraden für die beiden Proben 1 und 2 in Fig. 6 errechnet man einen g -Wert von

$$g_1 = (1,88 \pm 0,07)\% \text{ bzw. } g_2 = (2,14 \pm 0,06)\% \quad (7)$$

aus ihrem Schnittpunkt mit der Ordinate eine mittlere Mosaikblöckchenausdehnung von

$$\bar{N}d = D_1 = (299 \pm 20) \text{ \AA} \text{ bzw. } D_2 = (332 \pm 15) \text{ \AA}. \quad (8)$$

Damit benachbarte Mosaikblöckchen nicht kohärent streuen, wodurch ja weit schmalere Reflexprofile entstehen würden, müssen ihre (110)-Netzebenen jeweils gegeneinander um Winkel φ von mindestens

$$\varphi > 1/\bar{N} \sim 10^{-2} \simeq 0,6^\circ \quad (9)$$

verdreht sein, wie aus Fig. 8 folgt. Die beiden dort eingezeichneten Intensitätsbereiche S^2 und $S^{2'}$ überlappen sich dann nicht mehr, wenn ihr Abstand grösser als ihr Durchmesser ist. Der Durchmesser ist etwa $1/\bar{N}d$, ihr Abstand von $b=0$ ist $1/\bar{d}$, also ist der Winkel φ_{\min} gegeben durch $\varphi_{\min} = (1/\bar{N}d) \cdot \bar{d} = 1/\bar{N}$.

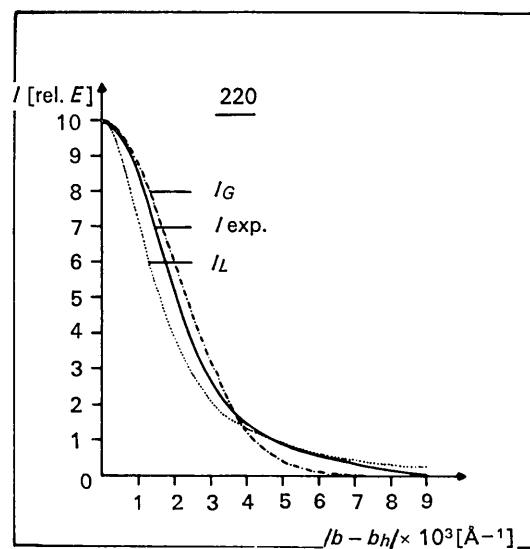


Fig. 3. Wie Fig. 2, nur 220-Reflex.

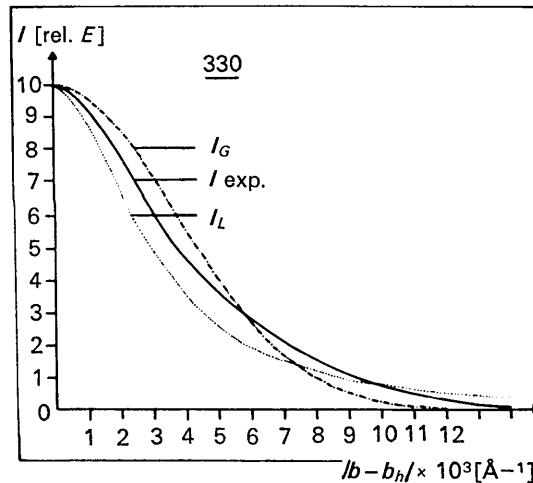


Fig. 4. Wie Fig. 2, nur 330-Reflex.

Auch die Form der Reflexprofile beweist das Vorhandensein derartiger parakristalliner Gitterstörungen. Im Fall homogener mechanischer innerer Spannungen müsste nämlich der Charakter dieser Profile für alle Reflexe erhalten bleiben. Man erkennt aber, dass der in Fig. 2 wiedergegebene Reflex (110) in anderer Weise zwischen einem Gauss-artigen Profil $I_G \sim \exp(b - b_h)^2 a^2$ und einem Lorentz-artigen Profil $I_L \sim (1 + a^2(b - b_h)^2)^{-1}$ liegt als der in Fig. 4 wiedergegebene (330)-Reflex.

Ersterer lässt sich innerhalb der Messfehler darstellen durch

$$I \sim [1 + a^2(b - b_h)^2]^{-2}, \quad (10)$$

letzterer nähert sich schon sehr einem Lorentzprofil. Aus der Theorie des Parakristalls folgt, dass die Intensitätsfunktion der Reflexe gegeben ist durch (Hosemann & Bagchi, 1952; Hosemann & Bagchi, 1962, S. 302 ff.)

$$I \sim Z \cdot \overline{|S|^2}. \quad (11)$$

In diesem Faltungsprodukt bestimmt der erste Term das Reflexprofil, wenn er breiter ist als der zweite. Das ist für genügend grosse h der Fall. Es gilt für den parakristallinen Gitterfaktor allgemein (da hier nur eine Richtung im reziproken Raum betrachtet wird, werden die Formeln der Einfachheit halber eindimensional angeschrieben)

$$Z \sim \text{Re} \frac{1+F}{1-F} = \frac{1-|F|^2}{(1-|F|)^2 + 4|F|\sin^2\pi h} \quad (12)$$

wobei genähert

$$F = |F| \exp(-2\pi i h); \quad |F| = \exp(-(2\pi^2 g^2 h^2)) \quad (13)$$

die Fouriertransformierte der sog. Koordinationsstatistik ist. Dieses aber ist, wie man durch Entwicklung von $\sin^2\pi h$ in Gl.(12) sieht, ein Lorentzprofil. Ist bei genügend kleinem h aber Z in einem reziproken Gitterpunkt schmäler als $\overline{|S|^2}$, so folgt für eine Maxwell'sche Verteilung der Radien y der Mosaikblöcke (vgl. Hosemann & Bagchi, 1962, S. 391 ff.)

$$M(y) \sim y^n \exp(-(y/y_0)^2) \quad (14)$$

allgemein

$$\overline{|S|^2} \sim [1 + a^2(b - b_h)^2]^{-(n+3)/2}. \quad (15)$$

Das Experiment liefert nach (10) für n den Wert 1. Die gewichtsmässige Polydispersität der Mosaikblöckchen g_y ist dann gegeben durch

$$g_y = (2n+2)^{-\frac{1}{2}} \sim 0,5. \quad (16)$$

Während also aus den integralen Breiten die mittlere seitliche Ausdehnung der Mosaikblöcke senkrecht zu den (110)-Ebenen und der g -Wert der parakristallinen Störung folgt, liefert das Linienprofil neben einem weiteren Beweis für die parakristalline Natur der Störung noch einen Wert für die Polydispersität der Mosaikblöcke.

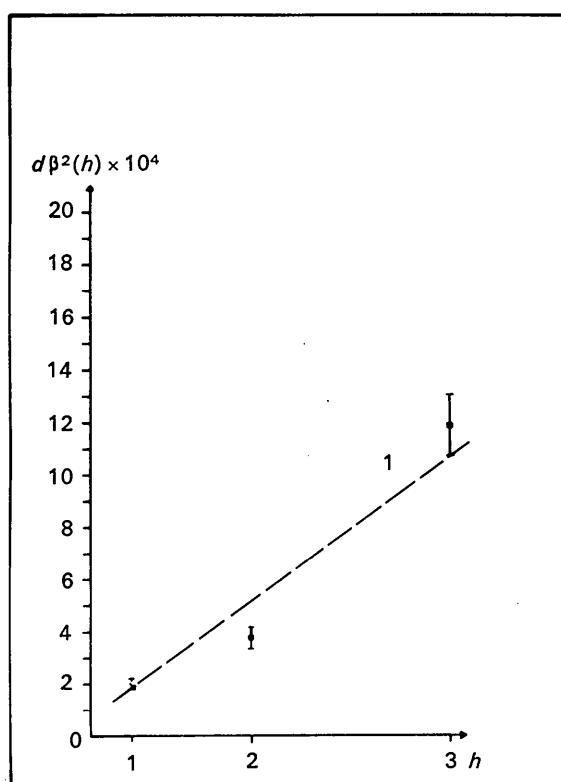


Fig.5. Quadrierte integrale Breite ($\delta\beta$)² der Reflexe $hh0$ von Polyäthyleneinkristallen, gegen h^2 aufgetragen.

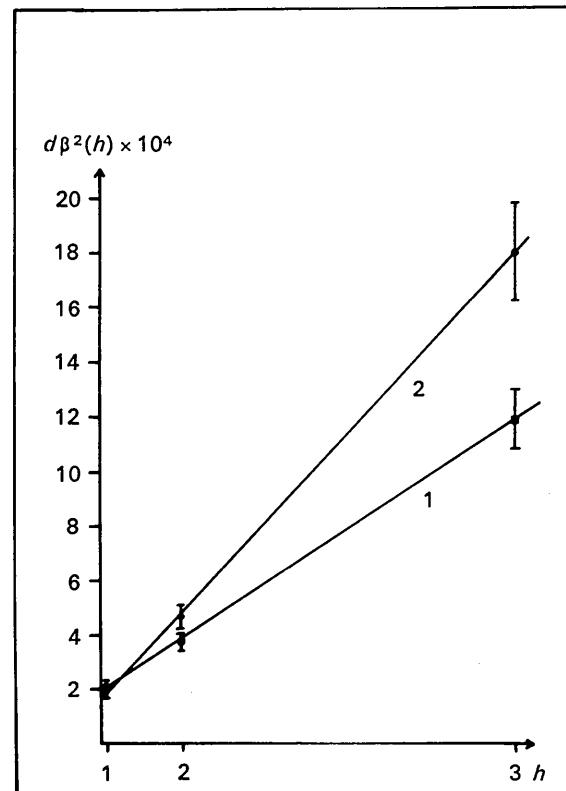


Fig.6. Wie Fig.5, nur gegen h^4 aufgetragen. Beweis für den parakristallinen Charakter der Störungen.

Analyse der Moiré-Linien

Fig. 7 zeigt Aufnahmen von Moiré-Linien von Holland (1964), elektronenmikroskopisch an zwei um einen Winkel χ gegeneinander verdreht aufeinander liegenden Polyäthyleneinkristallen im Dunkelfeld an verschiedenen $hk0$ -Reflexen gewonnen. Man sieht in einem Fall eine Stufenversetzung. Die Moiré-Linien erreichen erst in Abständen von etwa 1μ wieder ihren ungestörten parallelen Verlauf. Da der Burgersvektor, der hier in der Plättchenebene liegt, die Grösse eines Netzebenenabstandes von $(hk0)$ hat, ist der durch diese Stufenversetzung bedingte Verschwenkungswinkel φ benachbarter Netzebenen viel kleiner als der in Gl.(9) angegebene Minimalwert. Ausserdem kommen diese Stufenversetzungen viel zu selten vor, als dass sie die Ursache für die Mosaikblockverdrehungen sein könnten.

Ist $[001]$ die über den ganzen 'Einkristall' gemittelte mittlere Richtung der Kettenmoleküle und b_h der hierauf senkrechte reziproke Vektor zu einem Reflex $hk0$ dieser mittleren Mosaikblockorientierung, sowie s_1 die Richtung der Achse, um die ein Mosaikblöckchen mit b'_h gegenüber b_h verschwenkt ist, so muss s_1 im wesentlichen senkrecht auf $[001]$ stehen, denn für die Stufenversetzungen liegt s_1 parallel zu $[001]$ und vermag den gesuchten Effekt nicht zu erklären.

In Fig. 8 ist darum s_1 senkrecht zu $[001]$ eingezeichnet. Die Ebenen (001) nennen wir die 'Plättchenebene'. Dann ist der Verschwenkungswinkel φ benachbarter Mosaikblöckchen sowohl zwischen $[001]$ und $[001']$ als auch zwischen b_h und b'_h zu finden. Ist ferner ψ der Winkel zwischen b_h und s_1 , also auch zwischen b'_h und s_1 , so endigt die Projektion von b'_h auf die Plättchenebene im Punkte B . Er hat vom Endpunkt von b_h den Abstand $b_h \sin \psi (1 - \cos \varphi)$. Der Abstand von B zur Geraden, auf der b_h liegt, beträgt

$$b_h \sin \psi (1 - \cos \varphi) \cos \psi.$$

Folglich weicht die Spur von b'_h auf der Plättchenebene von b_h selbst um einen Winkel $\Delta\psi$ ab, der gegeben ist durch

$$\Delta\psi = \frac{1}{2} \sin 2\psi (1 - \cos \varphi) \approx \frac{1}{4} \varphi^2 \sin 2\psi. \quad (17)$$

Die in Fig. 7 beobachtbare Geraadlinigkeit der Moiré-Linien über Bereiche von hunderten von Mosaikblöckchen beweist, dass dort dieser Winkel $\Delta\psi$ klein sein muss gegenüber dem mittleren Verdrehungswinkel χ der beiden Einkristalle:

$$\Delta\psi < \chi = d/D \sim 10^{-2} \approx 0,6^\circ. \quad (18)$$

D ist der Abstand benachbarter Moiré-Linien (Vernier-Periode). Dies in (17) eingesetzt liefert für den maximalen Verschwenkungswinkel benachbarter Mosaikblöckchen die Abschätzung

$$\varphi < (4 \cdot 10^{-2})^* = 0,2 \approx 11^\circ.$$

Vergleichen wir dies mit (9), so erkennen wir, dass die Mosaikblöckchen um eine senkrecht zur mittleren

Kettenrichtung $[001]$ liegende Achse um einen genügend grossen Winkel $0,6^\circ < \varphi < 11^\circ$ verschwenkt sein können, so dass sie nicht mehr kohärent zueinander streuen und dennoch die Geraadlinigkeit der Moiré-Linien nicht zerstören.

Interessanterweise zeigt die Fig. 7 aber eine statistische Feinstruktur der Moiré-Linien, die beweist, dass die Ungleichung (18) keinesfalls für alle Mosaikblöck-

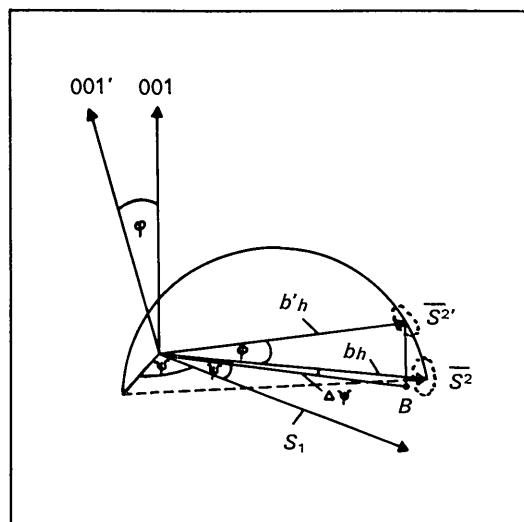


Fig. 8. Die Verschwenkung um den Winkel φ gegen die mittlere Plättchennormale $[001]$. s_1 Verschwenkungsachse, ψ Winkel zum Reflex $hk0$, perspektivisch dargestellt. $\Delta\psi$ Richtungsänderung der Spur von b'_h . Näheres siehe Text.

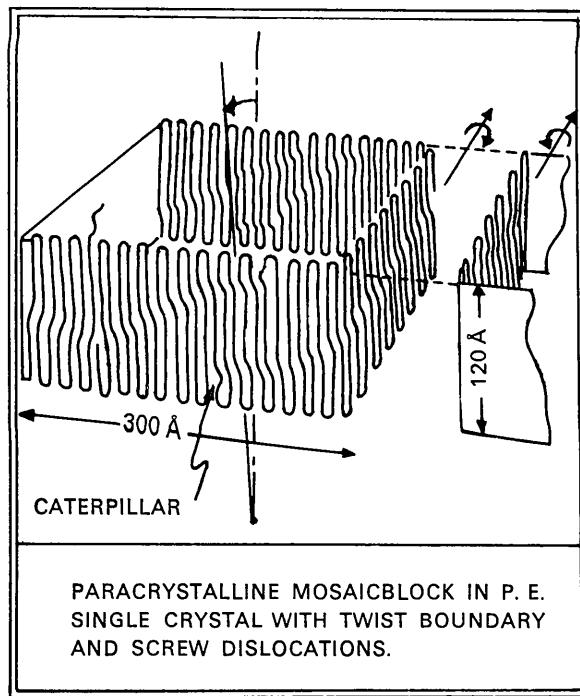


Fig. 9. Twist-Korngrenzen an einem Mosaikblock (Schematisch) mit einigen Schraubenversetzungen und cater-pillars.

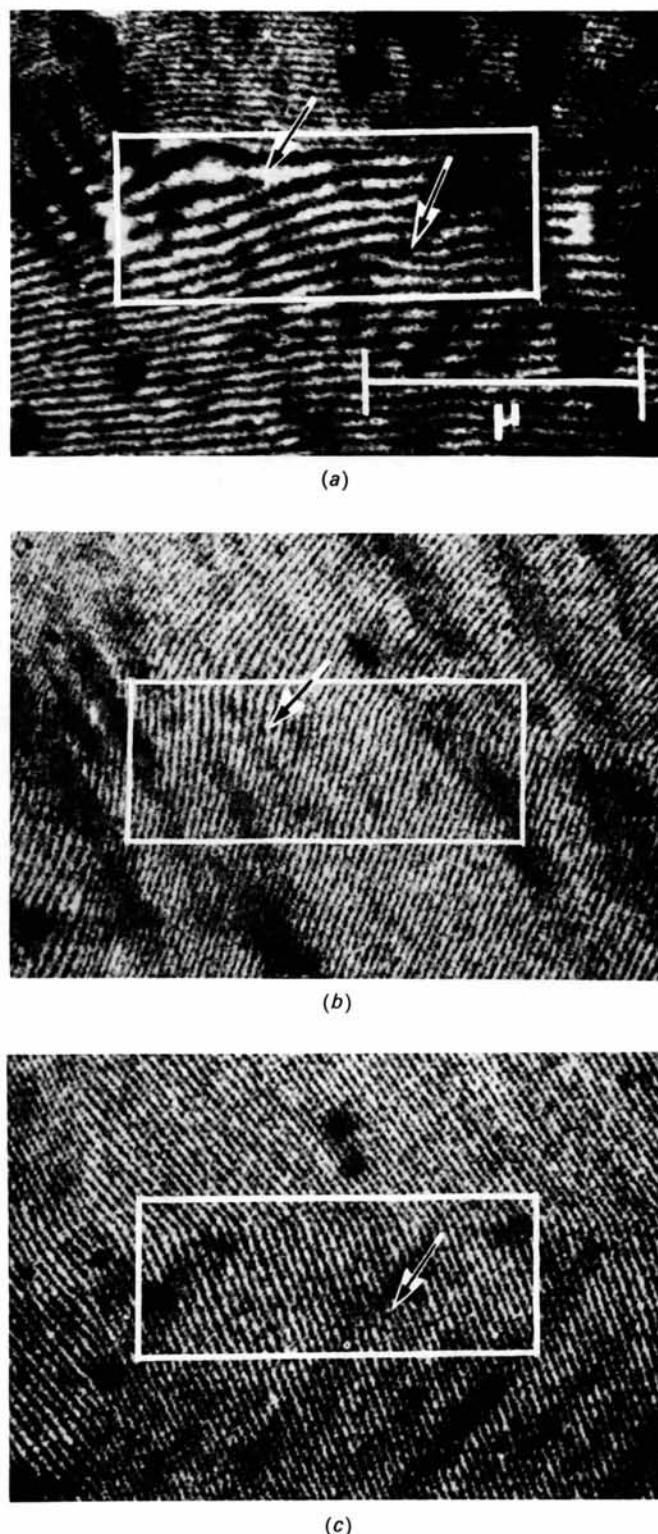


Fig. 7. Moiré-Linien, elektronenmikroskopisch von Holland (1964) an 2 aufeinanderliegenden Polyäthyleneinkristallen gewonnen.
 (a) Reflexion an (200), 2 Stufenversetzungen. (b) Reflexion an (110), Kleinwinkelkorngrenzen ohne Stufenversetzung. (c) Reflexion an (1-10).

[To face p. 122]



Fig. 10. Druckfläche von unter Druck (5000 atü) bei 236°C schmelzkristallisiertem Polyäthylen (Lindenmeyer, 1964, nach Anderson). Man erkennt wieder die Mosaikblöckchen, die nun entsprechend der sehr grossen Lamellendicke sehr lang gestreckt sind.

chen gut genug erfüllt ist. Die $\Delta\psi$ -Abweichungen der Fluchtlinien der Netzebenen sind bisweilen doch so beträchtlich, dass die Moiré-Linien verschoben bzw. gänzlich unterbrochen werden können.

Das beweist, dass φ keinesfalls sehr klein ist gegen 11° , sondern entsprechend der Forderung (9) immerhin $\Delta\psi$ -Werte hervorruft, die dieses Zittern verursachen.

Die mittlere Periodenlänge dieser Zitterbewegung liegt in Fig. 7 bei etwa 100 Å. Bedenkt man, dass sie durch das Zusammenwirken von 2 'Einkristallen' zu standekommt, der jeder seine individuelle statistische Mosaikstruktur hat, so ist die Statistik der Größenverteilung der Bereiche, wo sich 2 Mosaikblöckchen benachbarter Einkristalle überdecken, noch polydisperser als die durch (14) mit $n=1$ gegebene gewichtsmässige Größenverteilung der Mosaikblöckchen selbst. Die mittlere Grösse sich überlappender Mosaikbereiche liegt dann bei etwa 100 Å. In der Bruchfläche von bei 236°C unter 5000 atü schmelzkristallisiertem Polyäthylen kann man derartige Mosaikblöcke direkt erkennen (Fig. 10). Sie wurden erstmalig von Geil, Anderson, Wunderlich & Arakawa (1964), Lindenmeyer (1964) festgestellt. Genauere Berechnungen sind aber erst dann lohnend, wenn noch besser analysierbare Moiré-Linien vorliegen.

Die Natur der Korngrenzen und parakristallinen Störungen

Die in Fig. 8 skizzierte φ -Verschwenkung benachbarter Mosaikblöckchen mit einer in der Plättchenebene liegenden Rotationsachse s_1 lässt sich am besten so erklären, dass zwischen den Mosaikblöckchen Schraubenversetzungen liegen (Fig. 9), die twist-Korngrenzen bilden (vgl. z.B. Friedel, 1964), wie sie in ähnlicher Weise schon in etwas anderem Zusammenhang von Holland (1964) an der Berührungsfläche aufeinander liegender, durch kleine Winkel χ gegeneinander verdrehter Polyäthyleneinkristalle beobachtet wurden. Nur sind es dort nicht die Kettenmoleküle selbst, die kleine Knicke erleiden, sondern die Linien von Ketten, die von Kristall zu Kristall ineinander übergreifen.

Nehmen wir nun wie in Fig. 9 derartige geknickte Serien von Kettenmolekülen in den Korngrenzen an, so ändert sich je nach Zahl der dazugehörigen Schraubenversetzungslinien auch von Mosaikblock zu Mosaikblock der Winkel φ zur mittleren Kettenrichtung [001] des Einkristalls. Der durch diese Knicke erhöhte Raumbedarf erniedrigt die Packungsdichte der Ketten in den Korngrenzen etwas und erklärt somit, dass die 300 Å grossen Teilchen auch im Zentralfleck (000) (Kleinwinkelstreuung) auf dem Äquator einen Streueffekt liefern (Fig. 1).

Fragen wir sodann nach der Ursache der parakristallinen Störungen innerhalb der Mosaikblöcke, so können diese einerseits durch Reneker-Fehlstellen (caterpillars) (vgl. Reneker, 1962) erzeugt sein. Zwei derartige Störungen sind auch in der einen Korngrenze

von Fig. 9 eingezeichnet. Ebenso ist zu diskutieren, dass die Zick-Zack-Konformation der Kettenmoleküle, die einer 2_1 -Helix entspricht, über längere Strecken manchmal auch durch statistische $2n_{n+\delta}$ -Segmente abgelöst wird. Diese haben dann gleichfalls einen erhöhten Raumbedarf, zerstören dadurch die Fernordnung im Mosaikblock und tragen zu dem g -Wert von 2 Prozent bei. Im Fall von heissverstrecktem schmelzkristallisierten Polyäthylen fanden Hosemann und Wilke (1964) z.B., dass in 194 Å dicken Ultrafibrillen mit g -Werten von 3 Prozent Korngrenzen zwischen 91 Å dicken Unterbereichen mit wesentlich höheren g -Werten (bis zu 45%) vorkommen können.

Eine ganz wesentliche Ursache für das Zustandekommen dieser lateralen parakristallinen Gitterstörungen kann schliesslich in der van der Waals-Bindung zwischen benachbarten Ketten gesucht werden. Da diese Bindung schwach ist, besteht die Möglichkeit, dass gedämpfte thermoelastische Wellen eine parakristalline Störung bewirken und dadurch den g -Wert weiter erhöhen, wie dieses bei Metallschmelzen schon als möglich nachgewiesen wurde (vgl. Hosemann & Lemm, 1965). Welchen Anteil alle diese Störungen im einzelnen an dem in Gleichung (7) wiedergegebenen g -Wert haben, wird von Fall zu Fall variieren und bedarf genauerer Untersuchungen.

Den Herren Dr. Anderson, Dr. Geil, Dr. Holland und Dr. Lindenmeyer gilt unser herzlicher Dank für die Überlassung der elektronenmikroskopischen Originalaufnahmen. Frau K. Wegener danken wir für ihre Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten. Einer von uns (F.J.B.C.) möchte der Alexander von Humboldt-Stiftung für ihre Unterstützung während dieser Arbeit herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln für die röntgenographischen Untersuchungen.

Literatur

- AGAR, A. W., FRANK, F. C. & KELLER, A. (1959). *Phil. Mag.* **4**, 32.
- BASSET, D. C. (1964). *Phil. Mag.* **10**, 595.
- FISCHER, E. W. & LORENZ, R. (1963). *Kolloid-Z.u.Z.Polymerie*, **189**, 97.
- FRIEDEL, J. (1964). *Dislocations*. Oxford: Pergamon Press.
- GEIL, P. H., ANDERSON, F. R., WUNDERLICH, B. & ARAKAWA, T. (1964). *J. Polymer Sci. A*, **2**, 3707.
- HOLLAND, V. F. (1964). *J. Appl. Phys.* **35**, 3235.
- HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 612.
- HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1962). *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp.
- HOSEMANN, R. & LEMM, K. (1965). *Physics of Non-Crystalline Solids*, S. 85. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp.
- HOSEMANN, R. & WILKE, W. (1964). *Faserforschung u. Textiltechnik*, **15**, 521.
- LINDENMEYER, P. (1964). *SPE, Transactions* **4**, Nr. 3.
- RENEKER, D. H. (1962). *J. Polymer Sci.* **59**, 539.