

# Über Langperioden bei verstrecktem Polyäthylen [\*]

VON DR. E. W. FISCHER UND DR. G. F. SCHMIDT

LABORATORIUM FÜR PHYSIK DER HOCHPOLYMEREN AM INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MAINZ

*Die im Röntgenkleinwinkelgramm von verstrecktem Polyäthylen auftretenden Meridian-Interferenzen werden durch eine nahezu periodische Anordnung von kristallinen und fehlgeordneten Bereichen hervorgerufen. Die durch den mittleren Abstand zweier aufeinanderfolgender Kristallite definierte Langperiode hängt von der Vorbehandlung ab. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Lage der Kleinwinkelreflexe wurde untersucht. Die beim Tempern stattfindende Umkristallisation, die zu einem Anwachsen der Langperiode führt, wurde auch mit anderen Meßmethoden verfolgt. Vergleichende Untersuchungen wurden an unverstrecktem, massivem Polyäthylen und an Polyäthylen-Einkristallen durchgeführt. Die Langperiode wächst in diesen Fällen nach dem gleichen Zeitgesetz wie bei verstreckten Folien. Bezuglich des Zusammenhangs zwischen Dichte und Langperiode ergaben sich jedoch charakteristische Unterschiede. Sie werden darauf zurückgeführt, daß die Ketten bei den Einkristallen und im schmelzkristallisierten Material an den Grenzflächen der Kristallite gefaltet sind, im verstreckten Polyäthylen dagegen nicht. Auf den Zusammenhang des Langperiodenwachstums mit anderen im gleichen Temperaturbereich beobachteten Vorgängen (partielles Schmelzen, Nachkristallisation wird hingewiesen).*

## I. Einleitung

Die Eigenschaften hochpolymerer Festkörper hängen nicht nur von der chemischen Struktur der Makromoleküle ab, sondern ebenso von der thermischen und mechanischen Behandlung der Proben. Dies gilt besonders für die kristallisierbaren Hochpolymeren. Bei diesen beeinflußt die Vorbehandlung die gegenseitige Ordnung der Ketten: man erhält Proben mit verschiedenen Gittermodifikationen oder verschiedenen Kristallinitätsgraden. Diese Einflüsse können u.a. mit Hilfe der Röntgenweinkelstreuung gemessen werden. Darüber hinaus wirkt sich die Vorbehandlung auch auf die Größe der Kristallite, auf ihre gegenseitige Anordnung und ihren strukturellen Zusammenhang mit den fehlgeordneten Bereichen aus. Diese drei Strukturmerkmale fassen wir unter der Bezeichnung Mikrostruktur zusammen. Die für ihre Beschreibung charakteristischen Linearabmessungen liegen in der Größenordnung von 100 bis 1000 Å, geeignete Untersuchungsmethoden sind daher Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung und Elektronenmikroskopie.

Als Erste haben Hess und Kiessig [1] die Bedeutung der Röntgenkleinwinkelstreuung für die Bestimmung der gegenseitigen Anordnung der Kristallite erkannt. Sie fanden bei verstreckten Polyamiden und Polyestern Langperioden in der Größenordnung von 100 Å, die sich nicht mit der Struktur der Molekülketten in Verbindung bringen ließen. Sie betrachteten daher die Lage dieser Kleinwinkelinterferenzen auf dem Meridian als ein Maß für die gegenseitigen Abstände der Schwerpunkte zweier in Faserrichtung hintereinanderliegender Kristallite. Diese Deutung wird auch heute

noch anerkannt, wenn auch einige Einzelheiten des ursprünglichen Modells durch neuere Untersuchungen in Frage gestellt scheinen.

Seit der Entdeckung der Langperioden bei den Polyamiden sind an vielen anderen synthetischen Hochpolymeren ähnliche Effekte gefunden worden. Man darf daher annehmen, daß die in Kettenrichtung nahezu periodische Anordnung ungefähr gleichgroßer Kristallite ein allgemeines und typisches Strukturmerkmal der kristallinen Polymeren ist, das sich in der Kleinwinkelperiode äußert. Den zunächst noch ungeklärten Prozeß, der zu dieser Struktur führt, bezeichnen wir als periodische Kristallisation [2].

Zur Deutung der Kleinwinkel-Effekte sind daher zwei Fragen zu klären: es ist die Struktur zu ermitteln, die den Beugungerscheinungen zugrunde liegt, und es ist nach der Ursache für die Entstehung dieser Strukturen zu suchen.

Zur ersten Frage sind mehrere Strukturmodelle vorgeschlagen worden. Sie werden weiter unten diskutiert und mit elektronenmikroskopischen Beobachtungen verglichen.

Zur zweiten Frage ist schwieriger zu beantworten, denn es gibt bisher nur wenige systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Mikrostruktur von den Entstehungsbedingungen. Daher wären Messungen der Langperioden in Abhängigkeit von der Kristallisations- oder Temper-Temperatur, von der Temperzeit, von der chemischen Natur des Polymeren und von anderen Größen wünschenswert.

Wir beschränkten uns bei unseren Messungen zunächst auf Temperversuche am Polyäthylen. Diese Substanz wurde gewählt, weil sie auch während langer Temper-

[\*] Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ in Bad Nauheim am 11. April 1962.

[1] K. Hess u. H. Kiessig, Z. physik. Chem. (A) 193, 196 (1944); Kolloid-Z. 130, 10 (1953).

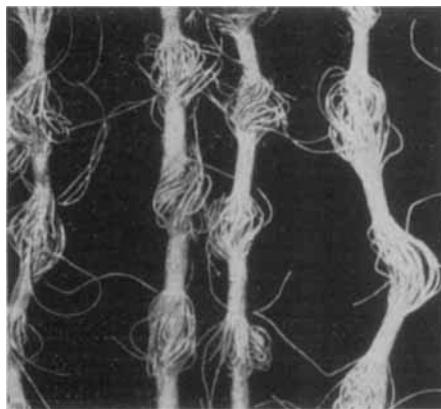
[2] E. W. Fischer, Ann. N.Y. Acad. Sci. 89, 620 (1961).

zeiten relativ beständig gegen Abbau und chemische Veränderungen ist und weil sich von ihr leicht Einkristalle herstellen lassen. Deren Struktur ist gut bekannt, was die Deutung der beim Temperiern stattfindenden Veränderungen erleichtert. Andere Hochpolymere scheinen sich in bezug auf die von uns gemessenen Effekte ähnlich zu verhalten wie das Polyäthylen.

Gemessen wurden die Abhängigkeit der Langperiode von Temperzeit und Temperatur sowie Dichte, Doppelbrechung und Röntgenweitwinkelstreuung der getemperten Proben. Besonderen Wert legten wir darauf, die Beobachtungen am verstreckten Material mit Beobachtungen an Polyäthylen-Einkristallen und an isotropen, aus der Schmelze kristallisierten Folien zu vergleichen.

## II. Mikrostruktur verstreckter Fasern und Folien

Dem Strukturmodell von *Hess* und *Kiessig* [1] liegt die Annahme zu Grunde, daß das verstreckte Polymere aus dünnen Elementarfibrillen besteht, in denen amorphe und kristalline Bereiche in Faserrichtung ziemlich regelmäßig aufeinander folgen (Abb. 1). Dabei durchläuft



[A 202.1]

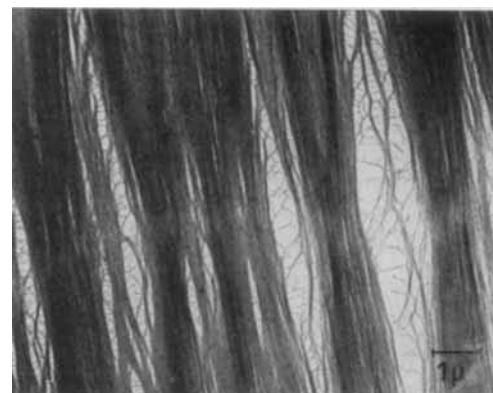
Abb. 1. Modell einer verstreckten Faser. Die Elementarfibrillen bestehen aus kristallinen und fehlgeordneten Bereichen, die nahezu periodisch angeordnet sind. Nach [3]

die einzelne Kette eine ganze Folge solcher Bereiche. Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung findet man häufig Strukturen, die dem Modell in bezug auf den fibrillären Aufbau ähnlich sind. So zeigt die Abb. 2a die verstreckte Zone eines dünnen Polyäthylen-Filmes. In den dort auftretenden Fibrillen sind die Kettenmoleküle vorwiegend parallel zur Fibrillenachse orientiert, wie man an der Lage des (002) Reflexes des zugehörigen Elektronenbeugungsdiagrammes (Abb. 2b) erkennen kann.

Bei einer Struktur nach Abb. 1 bzw. 2a ist neben den durch die fehlgeordneten Bereiche hervorgerufenen Meridian-Reflexen eine intensive Äquatorstreuung zu erwarten, die durch die langgestreckten Hohlräume zwischen den Fibrillen verursacht wird. Tatsächlich findet man solche Kleinwinkeldiagramme (Abb. 3a). Sie stellen jedoch nicht den Normalfall dar, sondern treten meistens nur bei „überstreckten“ Folien auf. Das milchig-trübe Aussehen dieser Proben und ihre

anomal niedrige Dichte zeigen an, daß Hohlräume beträchtlicher Größe vorliegen. Durch Pressen kann man sie teilweise zum Verschwinden bringen und damit die Äquatorstreuung herabsetzen [4], was an Hand der Abb. 2a ohne weiteres verständlich erscheint.

Verstreckt man unter normalen Bedingungen, d.h. bei erhöhter Temperatur und mit einem nicht zu hohen Streckverhältnis, so ergeben sich bei der Kleinwinkelstreuung Diagramme in der Art der Abb. 3b. Hier treten nur die durch die Langperioden in Faserrichtung verursachten Meridian-Reflexe auf. In diesen Fällen kann die Deutung des Diagramms mit dem in Abb. 1 gezeigten Modell Schwierigkeiten bereiten [5]. Sie hängen teil-



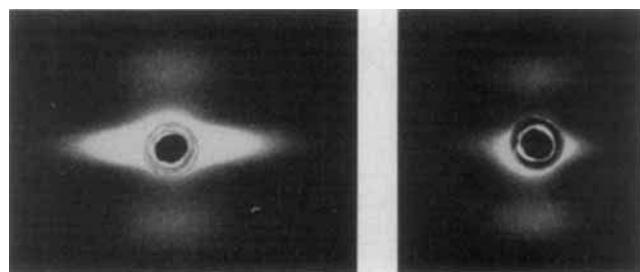
[A 202.2a]

Abb. 2a. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der verstreckten Zone eines dünnen Polyäthylenfilmes, der vor der Verstreckung aus Sphärolithen bestand



[A 202.2b] a

Abb. 2b. Elektronenbeugungsaufnahme des gleichen Bereiches wie in Abb. 2a. Die Lage des (002)-Reflexes zeigt, daß die Ketten parallel zur Fibrillenrichtung orientiert sind



[A 202.3] (a) (b)

Abb. 3. Kleinwinkeldiagramme von verstrecktem Polyäthylen  
a) mit intensiver Äquatorstreuung; verstreckt bei Raumtemperatur  
b) verstreckt bei 70 °C

[4] R. Bonart u. R. Hosemann, persönliche Mitteilung.

[5] R. Bonart u. R. Hosemann, Makromolekulare Chem. 39, 105 (1960).

[3] W. O. Statton, J. Polymer. Sci. 41, 143 (1959).

weise damit zusammen, daß die Kettenaufbauschungen in den amorphen Bereichen der Abb. 1 eine dichte Packung der Fibrillen und damit das Verschwinden der Äquatorstreuung verhindern würden. Bonart und Hosemann [5] haben daher ein Strukturmodell vorgeschlagen, bei dem die für den Streueffekt notwendige Differenz der Elektronendichten zwischen fehlgeordneten und kristallinen Bereichen dadurch erreicht wird, daß einige Ketten an der Grenze der kristallinen Bereiche gefaltet sind (Abb. 4). Auch von Keller [6] wurde der Gedanke

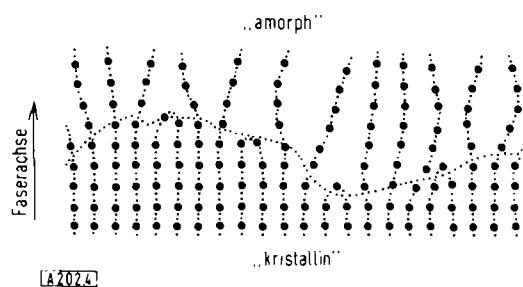


Abb. 4. Modellvorschlag für das Übergangsgebiet zwischen kristallinen und amorphen Bereichen in der verstreckten Faser. Die Ketten sind an der Kristallgrenze teilweise gefaltet. Nach [5]

geäußert, daß im verstreckten Material ähnlich wie bei den Einkristallen ein großer Teil der Ketten nicht aufeinanderfolgende Kristallite miteinander verbindet, sondern an den Grenzflächen gefaltet ist.

Eine Entscheidung zu Gunsten des einen oder anderen Modells, d.h. ob die Ketten gefaltet sind oder nicht, scheint uns allein an Hand röntgenographischer Messungen nicht möglich zu sein. Man kann nämlich den Platzbedarf der amorphen Bereiche im Hess-Kiessig-Modell leicht abschätzen und findet dann, daß die Hohlräume sich nicht unmittelbar mit der z.B. in Abb. 3 b gezeigten Äquatorstreuung in Verbindung bringen lassen. Auch andere Merkmale der Kleinwinkelstreuungsdiagramme lassen sich mit beiden Modellen verstehen. Nach dem Modell der Abb. 1 würde die Verbreiterung der Meridianreflexe in Richtung der Schichtlinien außer von den Querdimensionen der Fibrillen auch von der gegenseitigen Längsverschiebung der Aufbauschungen benachbarter Ketten abhängen. Bonart und Hosemann dagegen sehen die in Abb. 4 angedeutete Krümmung der Grenzen der kristallinen Bereiche als Ursache der Verbreiterung an.

Zur Lösung des Problems müssen andere Untersuchungsmethoden hinzugezogen werden. Beispielsweise läßt das Verhalten des verstreckten Materials beim Tempern gewisse Schlüsse zu (siehe unten). Auch elektronenmikroskopische Untersuchungen können von Nutzen sein. So ließen sich die röntgenographisch ermittelten Perioden bei der Cellulose, beim Polyvinylalkohol und beim Perlon auch elektronenmikroskopisch nachweisen, indem in die amorphen Bereiche Substanzen mit genügendem Elektronenkontrast eingelagert wurden [7,8]. Als Beispiel zeigt Abb. 5 eine Hydrocellulose-Fibrille mit deutlich sichtbarer periodischer Struktur. Einlagerungen, in diesem Falle von Jod, sind natürlich bei bei-

[6] A. Keller, Kolloid-Z. 165, 34 (1959).

[7] K. Hess u. H. Mahl, Naturwissenschaften 41, 86 (1954).

[8] K. Hess, H. Mahl u. E. Güller, Kolloid-Z. 155, 1 (1957); 168, 37 (1960).

den oben erwähnten Modellen möglich. Dagegen sollten sich bei einer Schrägbedämpfung der verstreckten Proben nur die Aufbauschungen bemerkbar machen. Tatsächlich haben wir auf diese Weise Periodizitäten in der Größe von 150 bis 400 Å gefunden. So zeigen die Abb. 6a und 6b Oberflächenabdrücke von Niederdruck-Polyäthylen, das bei ca. 50 °C verstreckt wurde. Die Periodizität längs der Fibrillen ist deutlich zu erkennen. Systematische Untersuchungen in bezug auf die Auswahl des Aufdampfmaterials und auf die Probenvorbehandlung sind im Gange. In Abb. 7a und 7b sind einzelne Polyäthylen-Fibrillen wiedergegeben, die durch Verstrecken von Polyäthylen-Einkristallen entstanden sind. Auch

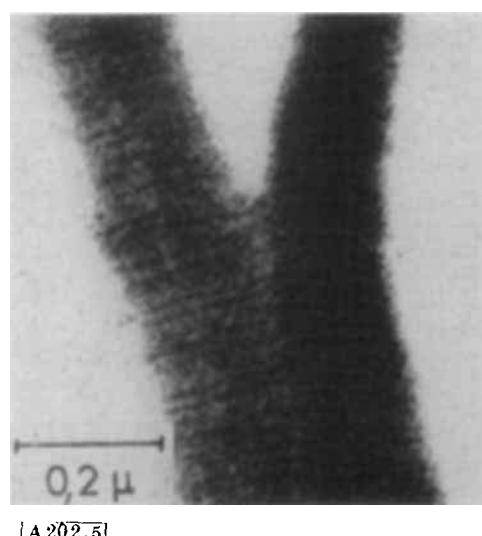


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Hydrocellulose-Fibrille mit eingelagertem Jod. Aufnahme von Hess et al. [8].

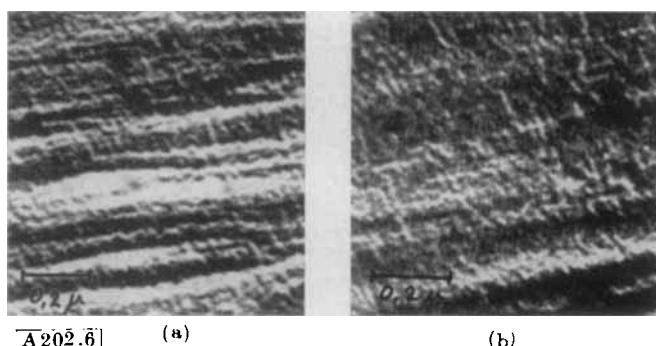


Abb. 6. Aufdampfabdrucke von verstrecktem Niederdruck-Polyäthylen. Unter 25 ° schräg bedämpft mit Au/Pd, verstärkt mit Kohle

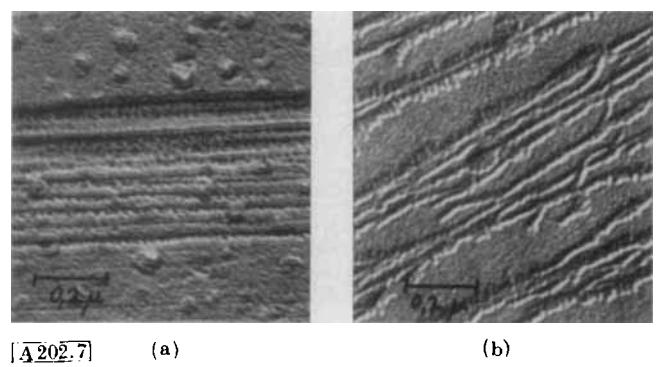


Abb. 7. Durch Verstrecken von Einkristallen entstandene Polyäthylen-Fibrillen. Unter 25 ° schräg bedämpft mit Au/Pd.

hier treten Periodizitäten in der erwarteten Größenordnung auf. Daneben wurde bei diesen Versuchen noch eine große Periode von ca. 600 Å gefunden [9].

Die bisherigen Ergebnisse elektronenmikroskopischer Untersuchungen gestatten noch keine eindeutige Entscheidung der Frage, ob sich die Ketten aufbauschen oder ob sie gefaltet sind. Auf jeden Fall aber sind diese Versuche, vor allem die von *Hess*, *Mahl* und *Guetter*, eine starke Stütze für die Auffassung, daß die Langperioden-Interferenzen durch einen Wechsel von kristallinen und amorphen Bereichen verursacht werden. Ohne auf die unterschiedlichen Auffassungen über die Struktur der amorphen Bereiche weiter einzugehen, wollen wir dieses gemeinsame Merkmal der beiden Modelle daher für die folgenden Betrachtungen und Auswertungen der Messungen zu Grunde legen. Andere Möglichkeiten, wie die Existenz spiraliger Strukturelemente, durch deren Ganghöhe die Lage der Kleinwinkelreflexe bestimmt sein soll [10], wollen wir ausschließen, obwohl dies theoretisch denkbar wäre [11].

Unsere Voraussetzung wird auch durch andere Untersuchungen gestützt. Integriert man über den gesamten Bereich der Kleinwinkelstreuung, so erhält man die „Streukraft“ der Proben [12], die nur von der Zusammensetzung des streuenden Systems und nicht von seiner geometrischen Struktur abhängt. Durch Vergleich der Streukraft mit der Dichte der Proben ließ sich nachweisen [13, 14], daß beim Polyäthylen die Kleinwinkelstreuung nur durch die Phasen „kristallin“ und „amorph“ hervorgerufen wird.

Erwähnt sei, daß sich auch unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses noch ein anderes Strukturmodell zur Auswertung heranziehen läßt, indem man die Kleinwinkelstreuung als reine Partikelstreuung auffaßt [14]. Die Maxima sind dann nicht mehr ein Maß für die gegenseitigen Abstände der Kristalle, sondern die Streukurve gibt Auskunft über deren Größe und Form. Wir halten diese Auffassung zumindest beim Polyäthylen auf Grund sonstiger Erfahrungen für nicht zutreffend.

### III. Kleinwinkelperioden von verstrecktem Polyäthylen in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung

*Hess* und *Kiessig* [1] haben bereits in ihren ersten Arbeiten über die Langperioden-Interferenzen darauf hingewiesen, daß sich bei Polyamiden und Polyesterern die Lage der Kleinwinkelreflexe beim Tempern ändert. Ähnliches berichteten *Zahn* und *Winter* [15] von Polyurethan und *Station* [16] von Polyäthylenterephthalat. Auch für Polyäthylen liegen Beobachtungen vor, die zeigen, daß die Kleinwinkeldiagramme von der thermischen Nachbehandlung abhängen. Beispielsweise wurde von *Posner*

- [9] *H. A. Stuart*, Ann. N.Y. Acad. Sci. 83, 3 (1959).
- [10] *L. B. Morgan*, *A. Keller* et al., Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 247, 1 (1954).
- [11] *W. Cochran*, *F. A. C. Crick* u. *V. Vand*, Acta crystallogr. 5, 581 (1952).
- [12] *G. Porod*, Fortschr. Hochpolym. Forsch. 2, 363 (1961).
- [13] *Herrmann* u. *Weidinger*, Makromolekulare Chem. 39, 67 (1960).
- [14] *B. Belbéoch* u. *A. Guinier*, Makromolekulare Chem. 31, 1 (1959).
- [15] *H. Zahn* u. *U. Winter*, Kolloid-Z. 128, 142 (1952).
- [16] *W. O. Statton*, J. Polymer. Sci. 41, 143 (1959).

et al. [17] die Änderung der Langperiode beim thermischen Schrumpfen von Fäden aus Niederdruck-Polyäthylen gemessen. Die zugehörigen Temperaturen und Temperzeiten werden von den Autoren leider nicht angegeben. *Belbéoch* und *Guinier* [14] haben den Einfluß des Tempers auf die von ihnen bei verzweigtem Polyäthylen erhaltenen Vier-Punkt-Diagramme beschrieben. Auch dabei überlagern sich Temper-Effekte mit Relaxationserscheinungen, so daß es sehr schwer ist, Änderungen der Periode der Kleinwinkelstreuung zu deuten.

Wir haben für unsere Messungen an hochorientiertem Niederdruck-Polyäthylen einen Temperaturbereich gewählt, in dem noch keine Relaxation zu bemerken ist. Bis zu 133 °C blieb die Länge der verstreckten Proben noch bei einer Temperzeit von 24 Stunden konstant, und die Röntgenweitwinkeldiagramme ließen noch keine Verschlechterung der Orientierung erkennen. Die Proben konnten daher uneingespannt getempert werden; Messungen an Proben, die beim Tempern auf konstanter Länge gehalten wurden, ergaben innerhalb des von uns gewählten Temperaturbereiches keine unterschiedlichen Langperioden.

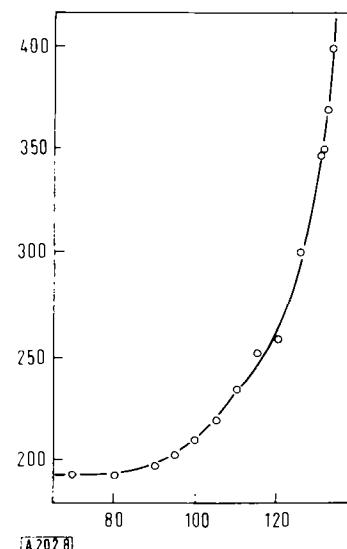


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Langperiode von verstrecktem Polyäthylen. Die Ausgangsproben wurden bei 70 °C ca. 16-fach verstreckt. Temperzeit: 24 h.  
Ordinate: Länge der Langperiode [Å]  
Abszisse: Temperatur [°C]

Die Temperaturabhängigkeit der Langperiode bei konstanter Temperzeit zeigt Abb. 8. Wie bei anderen Polymeren nimmt die Langperiode mit der Temperatur zu. Bei 133 °C hat sie sich nach 24-stündigem Tempern gegenüber der ursprünglichen Periode verdoppelt. Offensichtlich ist eine solche Größenänderung nicht nur durch ein Wachstum der Kristalle auf Kosten der zwischen ihnen liegenden amorphen Bereiche zu erklären. Man muß vielmehr annehmen, daß ein völliger Abbau der Mikrostruktur bei gleichzeitiger Neukristallisation stattfindet.

Dieser Prozeß geht, wie unsere Messungen der Zeitabhängigkeit zeigen, kontinuierlich vor sich. In Abb. 9 ist für drei Temperaturen die Abhängigkeit der Langperiode von der Temperzeit aufgetragen. Sie nimmt zunächst sehr schnell zu

- [17] *A. S. Posner*, *L. Mandelkern*, *C. R. Worthington* u. *A. F. Diorio*, J. appl. Phys. 31, 536 (1960).

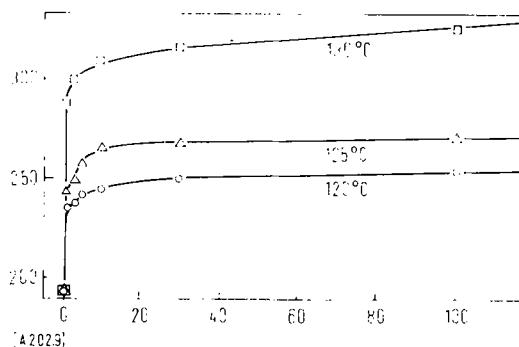


Abb. 9. Abhängigkeit der Langperiode des verstreckten Polyäthylenes von der Temperzeit.  
Ordinate: Länge der Langperiode [Å]  
Abszisse: Zeit [min]

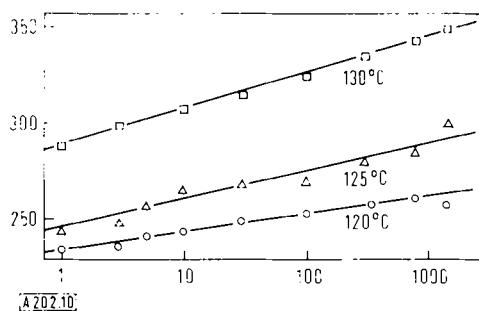


Abb. 10. Langperiode in Abhängigkeit vom Logarithmus der Temperzeit.  
Ordinate: Länge der Langperiode [Å]  
Abszisse: Zeit [min]

und ändert sich danach nur noch sehr wenig. Abb. 10 zeigt, daß die Langperiode linear vom Logarithmus der Temperzeit abhängt, d.h. man kann ihre Änderung durch die Beziehung

$$P = K \log t + p \quad (1)$$

beschreiben ( $K$  = Neigung der Geraden,  $p$  = Ordinatenabschnitt). Gl. (1) kann man auch in der Form

$$P = K \log t/t_0 + P_0 \approx K \log(t/t_0 + 1) + P_0 \quad (2)$$

schreiben. Dabei ist  $P_0$  die Langperiode der ungetemperten Probe und  $t_0$  die Zeit, die man durch Extrapolation auf die Ausgangsperiode  $P_0$  erhält. Sie liegt in den Größenordnungen von  $10^{-2}$  bis  $10^{-6}$  min, so daß man für die von uns gemessenen Zeiten  $\log t/t_0$  durch  $\log(t/t_0 + 1)$  annähern darf. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, daß zur Zeit  $t = 0$  die Langperiode  $P = P_0$  ist.

Entsprechend Gl. (1) ändert sich die Langperiode nach längeren Temperzeiten nur noch sehr wenig. Dies führt offenbar vielfach zu der Ansicht, daß der Wert der Langperiode allein von der Temperatur abhängt. Daher werden in der Literatur häufig keine Temperzeiten angegeben, und entsprechende Messungen der Zeitabhängigkeit bei anderen Polymeren liegen noch nicht vor. Nach unseren Untersuchungen wächst dagegen die Langperiode auch nach sehr langen Temperzeiten noch an. Erst nach 500 Stunden bleibt die Langperiode bei den höheren Temperaturen (130 und 132 °C) konstant, wobei jedoch auch chemische Veränderungen der Proben eine Rolle spielen können. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Die Neigung  $K$  der logarithmischen Gerade hängt von der Temperatur ab, wie es in Abb. 11 für zwei Versuchsreihen dargestellt ist. Man sieht daraus, daß die Wachs-

tumsgeschwindigkeit der Langperiode außer von der Temperatur auch von der Vorbehandlung der Proben abhängt. Dabei scheint der überwiegende Einfluß vom Verstreckgrad herzurühren; je kleiner das Streckverhältnis, umso steiler steigt  $K$  mit der Temperatur an. In Übereinstimmung damit zeigen unverstrecktes Polyäthylen und Polyäthylen-Einkristalle einen weitaus stärkeren Anstieg der Neigungskonstante  $K$  mit der Temperatur (vgl. Abb. 18).

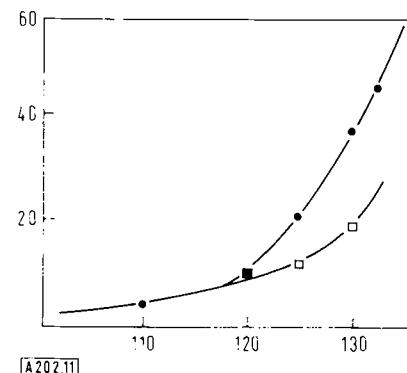


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Neigungen  $K$  der logarithmischen Geraden aus Gl. (1) für verstrecktes Niederdruck-Polyäthylen.  
(-●- ●-) ca. 10-fach verstreckt  
(-□- □-) ca. 16-fach verstreckt  
Ordinate: K-Werte aus Gl. (1) [Å]  
Abszisse: Temperatur [°C]

Eine Abhängigkeit des Periodenwachstums vom Streckverhältnis zeigt auch Abb. 12. Hier ist die Änderung der Langperiode von Proben mit verschiedenem Verstreckgrad nach 24-stündigem Tempern bei 125 °C aufgetragen. Überraschenderweise fügt sich der Meßpunkt für die unverstreckte Probe zwanglos in die Kurve ein.

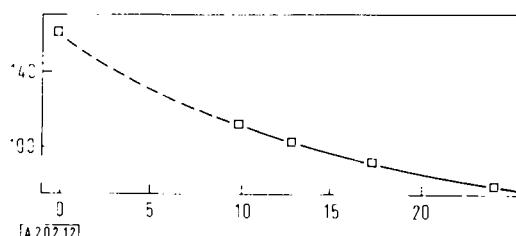


Abb. 12. Zuwachs der Langperiode nach 24-stündigem Tempern bei 125 °C in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis.  
Ordinate: Zuwachs der Langperiode [Å]  
Abszisse: Verstreckverhältnis

Die Langperiode nimmt jedoch nicht nur beim Tempern mit der Temperatur zu. Sie hängt im gleichen Sinn auch von der Verstrecktemperatur ab. An verzweigtem Polyäthylen wurde dies schon von Belbéoch und Guinier [14] festgestellt. In Abb. 13 ist diese Abhängigkeit wiedergegeben. Es fällt auf, daß die Kurven für verzweigtes und unverzweigtes Polyäthylen etwa den gleichen Verlauf haben und lediglich in Ordinatenrichtung um ca. 55 Å gegeneinander verschoben sind. Dies scheint uns ein Beweis dafür zu sein, daß die häufig geäußerte Ansicht, die Langperiode werde beim verzweigten Polyäthylen durch die mittlere Länge der Kettenstücke zwischen aufeinanderfolgenden Verzweigungspunkten bestimmt, nicht zutrifft.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: 1. Bei verstrecktem Polyäthylen wird die Langperiode mit zunehmen-

der Verstrecktemperatur größer. – 2. Beim Tempern nimmt sie mit dem Logarithmus der Zeit zu, und zwar um so schneller, je höher die Temper-Temperatur ist. – Die Neigung der logarithmischen Zeitgeraden ist umso kleiner, je höher der Verstreckgrad ist.

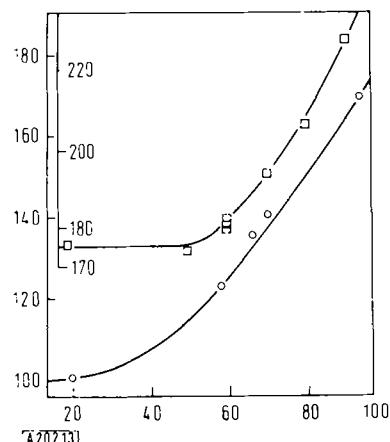


Abb. 13. Abhängigkeit der Langperiode von der Verstrecktemperatur für verzweigtes (—○— und linke Ordinate) [14] und unverzweigtes (—□— und rechte Ordinate) Polyäthylen.  
Ordinate: Länge der Langperiode [Å]  
Abszisse: Temperatur [°C]

#### IV. Änderungen der Langperiode von unverstrecktem Polyäthylen und von Polyäthylen-Einkristallen beim Tempern

Über die Änderungen der Langperiode beim Tempern von unorientiertem, massivem Polyäthylen liegen bisher nur wenige Daten vor. Sie zeigen, daß hier, ähnlich wie beim verstreckten Material, die Langperiode mit steigender Temperatur wächst [14, 18, 19] und daß ferner die Temperzeit eine Rolle spielt [20]. Auch der Verzweigungsgrad beeinflußt das Periodenwachstum beim Tempern [21].

Bei Polyäthylen-Einkristallen wurde die Temperaturabhängigkeit der Kleinwinkelinterferenzen eingehend von *Statton* und *Geil* [22] untersucht, nachdem *Keller* und *O'Connor* [23] diesen Effekt erwähnt hatten. Auf die Zeitabhängigkeit dieses Prozesses machten *Hirai* et al. [24] aufmerksam. *Statton* [25] beobachtete, daß das Wachstum beim Tempern in Flüssigkeiten schneller ist als in Luft.

Wir haben die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Wachstums der Langperiode beim Tempern von unorientiertem Polyäthylen und von Polyäthylen-Einkristallen gemessen.

[18] H. Hendus, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 31, 331 (1959).

[19] D. H. Geil, persönliche Mitteilung.

[20] L. Mandelkern, A. S. Posner, A. F. Diorio u. D. E. Roberts, *J. appl. Physics* 32, 1509 (1961).

[21] C. Sella, Vortrag beim IUPAC-Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959.

[22] W. O. Statton u. P. H. Geil, *J. appl. Polymer Sci.* 3, 357 (1960).

[23] A. Keller u. A. O'Connor, *Discuss. Faraday Soc.* 25, 114 (1958).

[24] N. Hirai, Y. Yamashita, T. Mitsuhashi u. Y. Tamura, *Rep. Res. Lab. Surface Sci. Okayama University* 2, 1 (1961).

[25] W. O. Statton, *J. appl. Physics* 32, 2332 (1961)

Niederdruck-Polyäthylen wurde geschmolzen und in Eiswasser abgeschreckt. Die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen getempert und anschließend wieder in Eiswasser abgeschreckt. Zur Messung der Periode der Kleinwinkelstreuung diente eine Kamera nach Kratky [\*]. – Polyäthylen-Einkristalle wurden bei verschiedenen Temperaturen aus verdünnter Lösung hergestellt. Die daraus durch langsame Sedimentation gewonnenen Aggregate von übereinander geschichteten Kristall-Lamellen wurden nach sorgfältiger Vakuumtrocknung in der oben beschriebenen Weise getempert und untersucht.

Die Abhängigkeit der Langperioden dieser Proben von der Tempertemperatur bei konstanter Temperzeit (24 h) ist in den Abb. 14 und 15 dargestellt. Man erhält ähnliche Kurven wie beim verstreckten Polyäthylen (vgl.

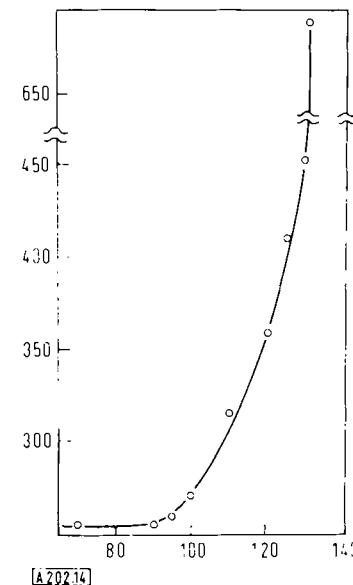


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit der Langperiode von unverstrecktem Polyäthylen. Die Ausgangsproben wurden aus der Schmelze auf 0 °C abgeschreckt. Temperzeit: 24 h.  
Ordinate: Länge der Langperiode [Å]  
Abszisse: Temperatur [°C]

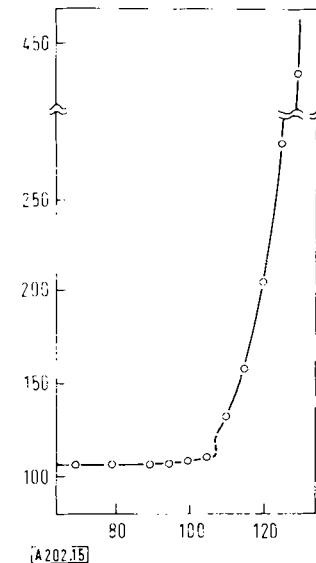


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit der Langperiode von Polyäthylen-Einkristallen, kristallisiert bei 70 °C aus verdünnter Tetrachloräthylen-Lösung. Temperzeit: 24 h.  
Ordinate: Länge der Langperiode [Å]  
Abszisse: Temperatur [°C]

[\*] Über Einzelheiten der Versuchsdurchführung und Auswertung wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Abb. 8). Ein auffallender Unterschied besteht nur darin, daß die Langperiode im verstreuten Material kontinuierlich mit der Temperatur zunimmt, während hier bei 105–110 °C ein deutlicher Knick auftritt. Unterhalb dieser Temperatur wächst die Langperiode nur geringfügig.

Auch *Statton* und *Geil* [22] fanden Änderungen der Langperiode erst ab 110 °C [\*]. Erwähnt sei, daß wir, um einen eventuellen Einfluß des Abkühlungsvorgangs auf die Langperiode auszuschließen mit einer Kiessig-Kamera die Kleinwinkelstreuung bei der Tempertemperatur aufgenommen haben. Die dabei gefundenen Werte stimmen insbesondere in bezug auf die Zeitabhängigkeit der Langperiode gut mit den Werten der bei Zimmertemperatur untersuchten Proben überein. Sie sind allerdings durchweg um einige Angström (etwa 10%) größer, wofür wir noch keine eindeutige Erklärung geben können.

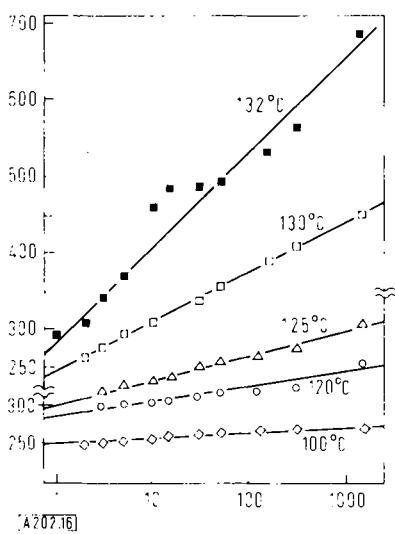


Abb. 16. Abhängigkeit der Langperiode des abgeschreckten und anschließend getemperten Polyäthylen von der Temperzeit.  
Ordinate: Länge der Langperiode [Å]  
Abszisse: Zeit [min]

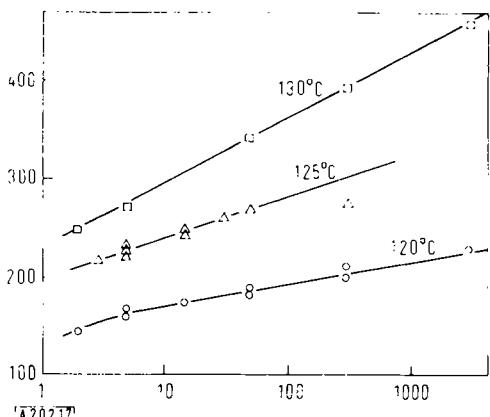


Abb. 17. Abhängigkeit der Langperiode von der Temperzeit für Polyäthylen-Einkristalle, die bei 80 °C aus Xylool-Lösung kristallisiert wurden.  
Ordinate: Länge der Langperiode [Å]  
Abszisse: Zeit [min]

[\*] Bei Kristallen mit einer kleinen Faltungsperiode tritt auch unterhalb dieser Sprungstelle ein stärkeres Anwachsen auf, vgl. [26].

[26] E. W. Fischer u. G. F. Schmidt, Z. Naturforsch., im Druck.

Die Zeitabhängigkeit der Langperiode bei verschiedenen Temper-Temperaturen ist in Abb. 16 und 17 dargestellt. Sowohl beim abgeschreckten massiven Polyäthylen als auch bei den Einkristallen nimmt sie wiederum linear

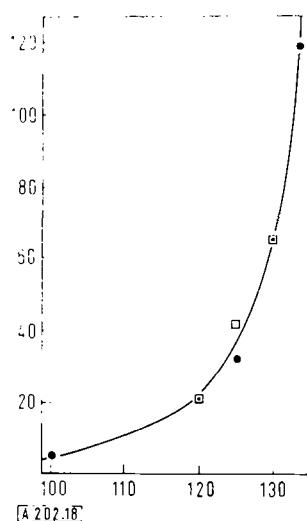


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit der Neigungen K der logarithmischen Geraden aus Gl. (1) für unverstrecktes, abgeschrecktes Polyäthylen (—●—●—) und für Polyäthylen-Einkristalle (—□—□—).  
Ordinate: K-Werte aus Gl. (1) [Å]  
Abszisse: Temperatur [°C]

mit dem Logarithmus der Zeit zu. Größere Abweichungen treten nur beim abgeschreckten Polyäthylen bei 132 °C auf. Eine Erklärung dafür können wir noch nicht geben. Nach *Hirai* [24] sollen die Langperioden bei Polyäthylen-Einkristallen stufenweise anwachsen. Wir konnten diesen Effekt bis jetzt nicht beobachten und nehmen an, daß er durch die Meßmethode vorgetäuscht wurde (die gleiche Probe wurde wiederholt jeweils zur Aufnahme des Streudiagramms abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt).

Sowohl in unorientiertem massivem Material als auch bei Einkristallen wächst die Langperiode also bedeutend schneller als im verstreuten Polyäthylen. In Abb. 18 ist die Temperaturabhängigkeit der Konstante K aus Gl. (1) oder (2) dargestellt. Für abgeschrecktes Material und für Einkristalle findet man mit guter Näherung die gleichen Werte. Dies ist wiederum ein Hinweis dafür, daß sich beide Präparate beim Tempern sehr ähnlich verhalten, sich jedoch vom verstreuten Material stark unterscheiden.

## V. Änderungen der Kristallinität beim Temperi

Das in den vorhergehenden Abschnitten beschriebene Wachstum der Langperioden findet in einem Temperaturbereich statt, der ungefähr mit dem sogenannten Schmelzbereich des Polyäthylen zusammfällt. In diesem Bereich beobachtet man eine von der Temperatur und der thermischen Vorgeschichte abhängige Abnahme des Kristallinitätsgrades, das sogenannte partielle Schmelzen. Da man annehmen muß, daß das Wachstum der Langperiode einen völligen Umbau der Mikrostruk-

tur bedingt, tauchte die Frage auf, ob zwischen dieser Umkristallisation und dem partiellen Schmelzen irgend ein Zusammenhang besteht. Es ist nämlich zu erwarten, daß für das Periodenwachstum zwei Vorgänge notwendig sind: ein zumindest partielles Aufschmelzen der ursprünglichen Struktur und eine Rekristallisation, die zu einer neuen Kristallitgröße und damit einer neuen Langperiode führt. Die Überlagerung beider Vorgänge sollte sich in der zeitlichen Änderung der Kristallinität bemerkbar machen. Dies ist, wie wir im folgenden zeigen werden, bei den Einkristallen und beim unverstreckten Polyäthylen der Fall. Als Folge der Überlagerung erhält man zu einer bestimmten Zeit ein Minimum der Kristallinität. Beim orientierten Polyäthylen tritt ein derartiger Effekt nicht oder nur sehr abgeschwächt auf.

Das Aufschmelzen von Polyäthylen-Einkristallen beim Temperiern lässt sich mit der Röntgenweitwinkelstreuung nachweisen [2]. In Abb. 19a–c ist die zeitliche Änderung der Röntgendiagramme von drei Proben wiedergegeben. Bei den Einkristallen und bei den aus der Schmelze abgeschreckten Proben nimmt die Intensität der beiden ersten kristallinen Reflexe (110) und (200) zu Gunsten des amorphsen Halos ab. Bei weiterem Temperiern wächst sie wieder an. Beim verstreckten Polyäthylen nimmt die Intensität zwar infolge des Temperaturanstieges etwas ab, bleibt jedoch zeitlich annähernd konstant. Erst nach

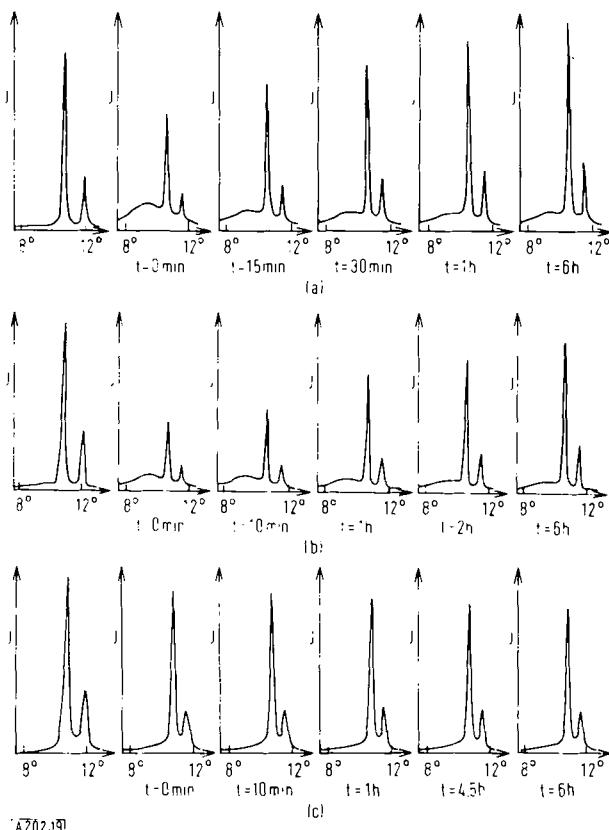


Abb. 19. Zeitabhängigkeit der Röntgenbeugungsdiagramme verschiedener Polyäthylen-Präparate beim Temperiern. Die drei ganz links stehenden Diagramme geben die Streukurven der Ausgangsproben bei Raumtemperatur wieder.

- Polyäthylen-Einkristalle, bei 80 °C aus Xylool-Lösung kristallisiert, bei 130 °C getempert;
  - aus der Schmelze abgeschrecktes Polyäthylen, bei 130 °C getempert;
  - verstrecktes Polyäthylen, bei 132 °C getempert.
- Ordinate: Intensität der Röntgenreflexe  
Abszisse: Beugungswinkel

dem Abkühlen auf Zimmertemperatur macht sich das Temperiern in einer gegenüber der Ausgangsprobe höheren Kristallinität bemerkbar.

Bei diesen Versuchen war es nicht möglich, die Proben momentan auf die Temperatur zu bringen. Da sich die Proben bereits während des Aufheizens verändern, ist ein quantitativer Vergleich mit den Dichtemessungen nicht möglich.

Für Dichtemessungen wurden die getemperten Proben in Eiswasser abgeschreckt. Die Dichte wurde bei 30 °C im Gradientenrohr gemessen [\*]. Die Abhängigkeit der Dichte von der Temperzeit bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 20a–c wiedergegeben. Bei den Einkristallen fällt die Dichte zunächst schnell ab und steigt dann langsam wieder an. Das Minimum liegt umso tie-

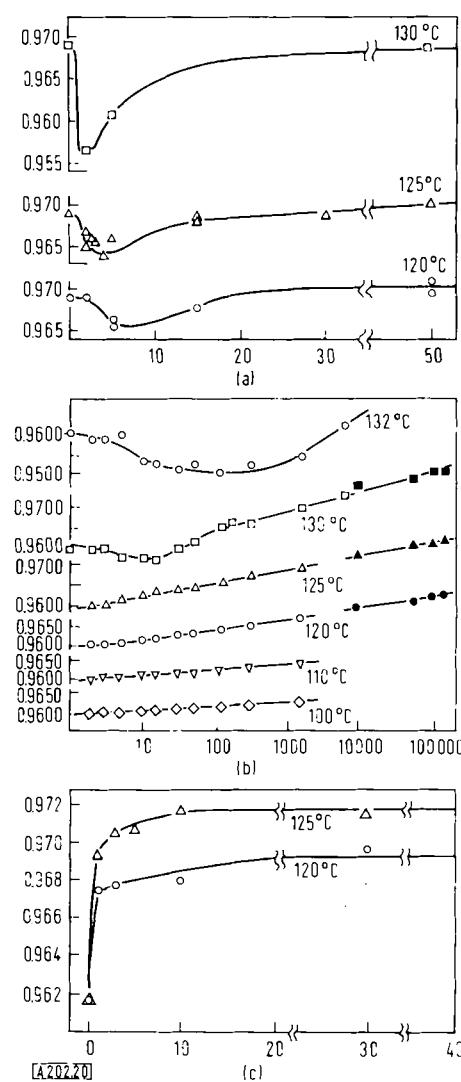


Abb. 20. Abhängigkeit der Dichte von der Temperzeit. Die Proben wurden nach dem Temperiern in Eiswasser abgeschreckt, die Dichte wurde bei 30 °C gemessen.

- Polyäthylen-Einkristalle, bei 80 °C aus Xylool-Lösung kristallisiert, aus der Schmelze abgeschrecktes Polyäthylen (ausgefüllte Meßpunkte nach [20])
- bei 70 °C verstrecktes Polyäthylen.

Ordinate: Dichte [g/cm³]

Abszisse: Zeit [min]

[\*] Dilatometerversuche haben wir noch nicht unternommen, weil bei der Herstellung der Einkristalle aus sehr verdünnten Lösungen nur wenig Material anfällt und außerdem die uns interessierenden Effekte relativ schnell ablaufen. Der Bau eines Dilatometers für diese Untersuchungen ist geplant.

fer, je höher die Temper-Temperatur ist. Temperiern über längere Zeiten führt zu einem weiteren Anstieg der Dichte, die bald den Wert der ungetemperten Probe überschreitet [\*].

Beim abgeschreckten Polyäthylen (Abb. 20b) tritt bei höheren Temperaturen allerdings später ebenfalls ein Minimum der Dichte auf. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Kovacs und Gubler [27] sowie von Rabesiaka und Kovacs [28] überein. Die letztgenannten Autoren haben den Einfluß des Temperiens auf das spezifische Volumen von abgeschreckten Proben im Dilatometer, d. h. bei der Temper-Temperatur selbst, gemessen. Die Minima der Dichte liegen bei denselben Zeiten, sind jedoch stärker ausgeprägt, da beim Abschrecken der partiell geschmolzene Zustand nur teilweise eingefroren werden kann. Das dürfte auch der Grund dafür sein, daß wir bei den niedrigen Temperaturen kein Minimum beobachten konnten.

Anders verhält sich das verstreckte Polyäthylen. Die Dichte steigt kontinuierlich mit der Temperzeit an, ohne ein Minimum zu durchlaufen (Abb. 20c). Außerdem ist die Dichtezunahme sehr viel schwächer als in den beiden anderen Fällen.

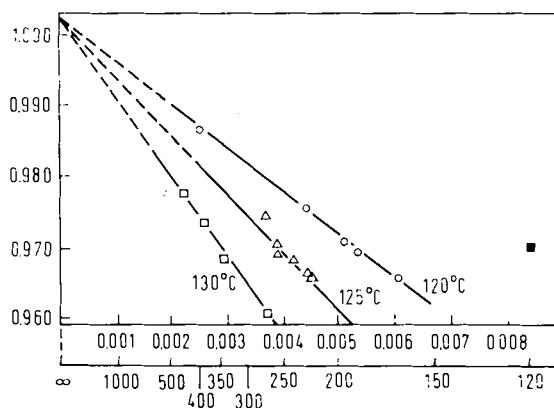
Dieses unterschiedliche Verhalten wurde auch bei Messungen der optischen Doppelbrechung gefunden, wofür die Proben nicht nach dem Temperiern abgeschreckt wurden, sondern sich auf der Temper-Temperatur befanden. Im Gegensatz zu den röntgenographischen Messungen, war es hier wegen des geringen Volumens der untersuchten Proben möglich, eine relativ hohe Aufheizgeschwindigkeit zu erreichen. In 10 bis 15 sec konnten die Präparate auf Temper-Temperatur gebracht werden. Für diese Versuche wurden von den Einkristall-Aggregaten mit dem Mikrotom Querschnitte senkrecht zu den Ebenen der Kristall-Lamellen hergestellt, so daß die Doppelbrechung in Richtung und quer zur Kettenrichtung gemessen werden konnte. In Abb. 21 ist die prozentuale Änderung der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der

Zeit für Einkristalle und für verstrecktes Polyäthylen aufgetragen. Auch hier findet man für den ersten Fall ein gut ausgebildetes Minimum, das umso tiefer ist, je höher die Temperatur ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Kristallinität beim Temperiern sowohl bei den Einkristallen als auch beim isotropen, aus der Schmelze abgeschreckten Polyäthylen in Abhängigkeit von der Zeit durch ein Minimum läuft, während sie bei verstreckten Proben kontinuierlich, wenn auch wesentlich langsamer ansteigt.

## VI. Zusammenhang zwischen Dichte und Langperiode bei getempertem Polyäthylen

Wie bereits erwähnt, kann man sich das Dichteminimum durch Überlagerung von partielle Schmelzen und Rekristallisation entstanden denken. Vergleicht man die Dichten der Proben mit ihren Langperioden, so ergibt sich ein interessanter Zusammenhang. Wir berücksichtigen zunächst nur Proben mit Temperzeiten, die größer sind als die Zeiten, die den Minima in Abb. 20a und b entsprechen.



[A 202.22]

Abb. 22. Zusammenhang zwischen Dichte und Langperiode bei Polyäthylen-Einkristallen, die verschieden lange bei konstanten Temperaturen getempert wurden.  
Ordinate: Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]  
Abszisse: oben: reziproke Länge der Langperiode [ $\text{\AA}^{-1}$ ]  
unten: Länge der Langperiode [ $\text{\AA}$ ]

In Abb. 22 sind die Dichten von unterschiedlich lange getemperten Einkristallaggregaten gegen die reziproken Werte ihrer Langperioden aufgetragen. Für jede Temper-Temperatur erhält man mit guter Näherung eine Gerade, so daß man den Zusammenhang zwischen der Dichte  $\rho$  und der Langperiode  $P$  durch die Beziehung

$$(3) \quad \rho = \rho_k - \frac{A}{P}$$

darstellen kann. Dabei ist  $A$  eine von der Temperatur abhängige Konstante, die durch die Neigung der Geraden im  $\rho$ ,  $(\frac{1}{P})$ -Diagramm gegeben wird.  $\rho_k$  ist die Dichte, die ein Einkristall mit unendlich großer Langperiode besitzen würde. Abb. 22 zeigt, daß  $\rho_k$  von der Temperatur unabhängig ist und einen Wert von  $1,002 \text{ g}/\text{cm}^3$  hat. Interessanterweise fällt diese Dichte des unendlich großen Kristalls recht gut mit der aus den rönt-

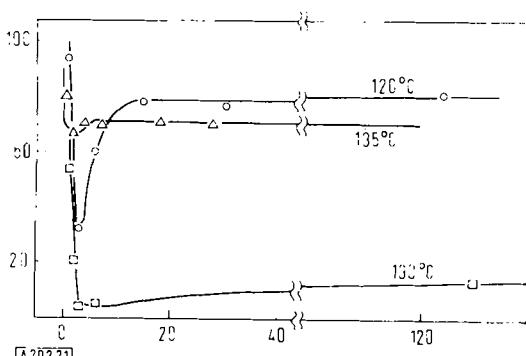


Abb. 21. Prozentuale Änderung der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Temperzeit, gemessen bei der Temper-Temperatur.  
(-o o-) und (-□ □-) Einkristalle, (-Δ Δ-) verstrecktes Polyäthylen.  
Ordinate: Änderung der Doppelbrechung [%]  
Abszisse: Zeit [min]

[\*] Die Dichte der ungetemperten Einkristalle hängt stark von der Kristallisationstemperatur ab [26].

[27] A. J. Kovacs u. M. G. Gubler, Vortrag beim IUPAC-Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959.

[28] J. Rabesiaka u. A. J. Kovacs, persönliche Mitteilung von A. J. Kovacs.

genographischen Daten berechneten Dichte des Ideal-kristalls zusammen. Die dafür in der Literatur angegebenen Werte liegen – nach Umrechnung auf 30 °C – zwischen 1,000 g/cm<sup>3</sup> und 1,008 g/cm<sup>3</sup>. Die Diskrepanzen sind wahrscheinlich auf Unterschiede in den Polyäthylen-Sorten zurückzuführen und sollen uns nicht weiter beschäftigen [\*].

Beim massiven Polyäthylen besteht zwischen Dichte und Langperiode ebenfalls ein Zusammenhang nach Gl. (3). In Abb. 23 sind diese Werte dargestellt. Für 100 °C sind

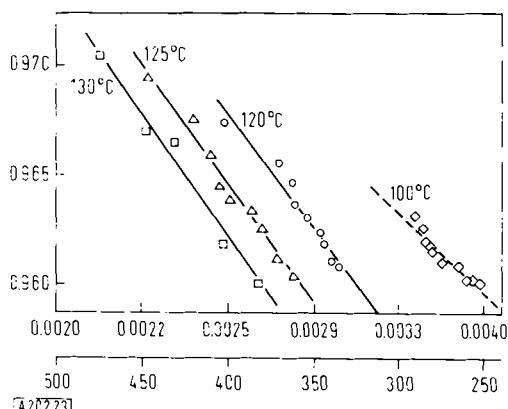


Abb. 23. Zusammenhang zwischen Dichte und Langperiode bei getempertem, unverstrecktem Polyäthylen.  
Ordinate: Dichte [g/cm<sup>3</sup>]  
Abszisse: oben: reziproke Länge der Langperiode [Å<sup>-1</sup>]  
unten: Länge der Langperiode [Å]

die Änderungen von  $\rho$  und  $P$  bei den bisher benutzten Temperzeiten sehr klein. Daher haben wir die Lage dieser Punkte nicht mit ausgewertet. Bei den anderen Temperaturen wurden Neigung und Ordinatenabschnitt der Geraden nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen ermittelt. Es ergab sich für  $\rho_k$  ein Wert von  $1,0033 \pm 0,0010$  g/cm<sup>3</sup>, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem bei den Einkristallen gefundenen Wert. Auch hier ist also experimentell gesichert, daß zwischen Dichte und Langperiode ein einfacher reziproker

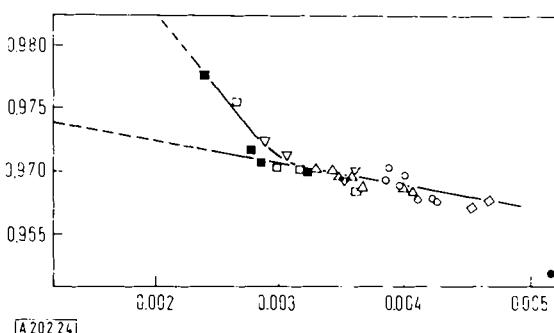


Abb. 24. Zusammenhang zwischen Dichte und Langperiode bei verstrecktem Polyäthylen.  
● bei 70 °C ca. 16-fach verstreckt, ungetempert  
△ bei 70 °C ca. 16-fach verstreckt, bei 120 °C getempert  
△ bei 70 °C ca. 16-fach verstreckt, bei 125 °C getempert  
○ bei 50 °C ca. 10-fach verstreckt, bei 100 °C getempert  
▽ bei 50 °C ca. 10-fach verstreckt, bei 125 °C getempert  
□ bei 50 °C ca. 10-fach verstreckt, bei 130 °C getempert  
■ bei 50 °C ca. 10-fach verstreckt, bei 132 °C getempert  
Ordinate: Dichte [g/cm<sup>3</sup>]  
Abszisse: reziproke Länge der Langperiode [Å<sup>-1</sup>]

[\*] Diesen Unterschieden entsprechen nur Schwankungen von etwa 0,02 Å in den Gitterkonstanten.

Zusammenhang besteht; Extrapolation auf unendlich große Kristalle ergibt die Dichte des idealen Polyäthylenkristalls.

Für verstreckte Proben (Abb. 24) findet man trotz der Schwankungen der Meßpunkte zwei grundsätzliche Unterschiede gegenüber den beiden anderen Präparaten: Erstens liegen die Meßpunkte nicht auf einer Geraden, welche die Ordinate bei einem  $\rho$  schneidet, das der idealen Röntgendichte entspricht, und zweitens läßt die Lage der Meßpunkte in diesem Diagramm nicht mehr die zugehörige Temper-Temperatur erkennen.

## VII. Diskussion der Ergebnisse

Obwohl unsere Messungen und die theoretische Deutung unserer Ergebnisse noch nicht abgeschlossen sind, möchten wir auf einige Folgerungen hinweisen, die für das Verständnis des thermischen Verhaltens von kristallinen Hochpolymeren von Bedeutung sein könnten.

Wir beginnen mit der Beziehung zwischen Dichte und Langperiode der getemperten Proben und gehen von dem einfachen und naheliegenden Modell der Abb. 25 aus. Seitlich weit ausgedehnte Kristallite mit der Dichte  $\rho_k$  und einem Schwerpunktsabstand  $P$  seien voneinander durch eine amorphe Grenzschicht mit der Dicke  $d$  und der Dichte  $\rho_a$  getrennt. Man erhält für die Dichte  $\rho$  dieser Anordnung

$$(4) \quad \rho P = \rho_k (P - d) + \rho_a d \quad \text{oder} \quad \rho = \rho_k + \frac{d(\rho_k - \rho_a)}{P}$$

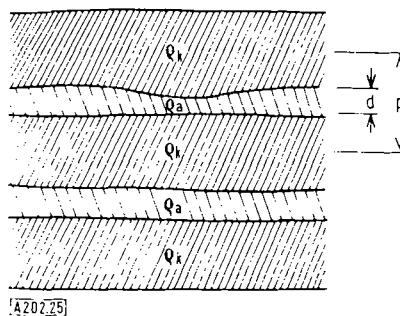


Abb. 25. Schema für die Struktur der kristallinen Hochpolymeren mit Abstand  $P$  der Kristallite und Dicke  $d$  der amorphen Grenzschicht.

Diese Beziehung ist mit der experimentell ermittelten Gl. (3) identisch, wenn man

$$(5) \quad A = d(\rho_k - \rho_a)$$

setzt. Daher läßt sich unser Befund leicht mit Hilfe eines kristallin-amorphen Zweiphasenmodells deuten, das folgende Eigenschaften hat: 1. Der sogenannte amorphe Anteil ist identisch mit der Grenzschicht zwischen zwei Kristall-Lamellen und 2. das Produkt aus Dicke  $d$  der Grenzschicht und ihrem Dichteunterschied gegenüber der kristallinen Phase ( $\rho_k - \rho_a$ ) ist bei gegebener Temperatur konstant. Mit anderen Worten heißt das: Der gesamte Dichteunterschied der getemperten Proben gegenüber der Röntgendichte wird durch die geringere Dichte

der Kristallgrenzschichten verursacht, wobei die Dicke dieser Korngrenzen zwischen übereinanderliegenden Kristallen von der Temperatur abhängt.

Diese Temperaturabhängigkeit legt einen Zusammenhang der von uns gefundenen Geradenscharen in Abb. 22 und 23 mit dem allgemein bei Hochpolymeren beobachteten Effekt des partiellen Schmelzens nahe. Betrachten wir dazu den Meßpunkt für ungetemperte Einkristalle in Abb. 22. Wird die Temperatur der Einkristall-Aggregate erhöht, so nimmt zunächst der durch die Grenzschicht verursachte Dichtetefekt zu, bis er einen der Temper-Temperatur entsprechenden Wert erreicht hat. Als Folge sinkt die Dichte ab. Gleichzeitig beginnt die Langperiode zu wachsen, der Meßpunkt bewegt sich auf der zur jeweiligen Temperatur gehörenden Geraden und die Dichte steigt langsam wieder an.

Die gleichen Betrachtungen gelten für massives Polyäthylen (Abb. 23). Trägt man in Abb. 23 auch die Meßwerte der Proben mit Temperzeiten vor dem Dichteminimum ein, so liegen sie auf einer Kurve, die den Punkt für die ungetemperte Probe mit der zur Temper-Temperatur gehörenden Geraden verbindet. Die Dichte der Proben sinkt dabei umso tiefer ab, je höher die Temper-Temperatur ist.

Ganz anders verhält sich verstrechtes Polyäthylen. Hier erhält man im  $\rho$ , (1/P)-Diagramm keine Geraden, die zu einer bestimmten Temperatur gehören (Abb. 24). Entsprechend steigt beim Tempern nicht nur die Langperiode sondern auch die Dichte kontinuierlich an (vgl. Abb. 20c). Es tritt kein partielles Schmelzen auf.

Obwohl unsere Messungen dringend der Ergänzung durch Dilatometerversuche bedürfen, um die beim Abschrecken auftretenden Dichteefekte auszuschließen, so möchten wir unsere Ergebnisse doch vorläufig in folgender Weise deuten: Es läßt sich zeigen, daß bei konstant gehaltener Langperiode P die Zahl der Kettenglieder in der Schlaufe einer gefalteten Kette von der Temperatur abhängt [29]. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu, so daß der Kristallit bei Temperaturerhöhung von den die Schlaufen enthaltenden Deckflächen her aufschmilzt und die Dicke d der Grenzschicht zunimmt. Bei durchlaufenden Ketten nach Art der Abb. 1 ist dies nicht der Fall, wie die Rechnung zeigt [\*]. Daher lassen sich die in den Abb. 22–24 dargestellten Unterschiede zwischen den Einkristallen und dem abgeschreckten Polyäthylen einerseits und dem verstrechten Material andererseits in der Weise deuten, daß in den ersten beiden Fällen die Ketten an den Grenzflächen der Kristallite gefaltet sind, im verstrechten Material dagegen werden die Kristallite durch die in den amorphen Bereichen liegenden Ketten miteinander verbunden. Auch die Gleichheit der Konstante K (Abb. 18), welche die Geschwindigkeit des Periodenwachstums regelt, läßt vermuten, daß den Einkristallen und dem schmelzkristallisierten Polyäthylen die gleiche Struktur zu Grunde liegt.

[29] E. W. Fischer, unveröffentlicht.

[\*] Dabei ist vorausgesetzt, daß das Verhältnis der Länge des Kettenstückes im amorphen Bereich zum Abstand der Kristallitengrenzflächen einen bestimmten, der Rechnung zugänglichen Beitrag nicht überschreitet, d. h. die Kette darf nicht beliebig große Schlaufen bilden.

Das Anwachsen der Langperiode bis zu 650 oder 1000 Å [20] schließt die Möglichkeit der Kettenfaltung im unverstreckten Polyäthylen nicht aus, was man vielleicht annehmen könnte, weil dann die Faltungsperiode in die Größenordnung der Kettenlänge kommt. Die Versuche von Hess und Kiessig [30] an Gemischen von Seifen verschiedener Kettenlänge und vor allem die neueren Arbeiten von Zahn et al. [31] und Kern et al. [32] über die Langperioden von Oligomeren zeigen vielmehr, daß die Kettenfaltung auch dann möglich ist, wenn die Kettenlänge nur wenig größer als die Faltungsperiode ist. Auf die Bedeutung dieser Tatsache für die Theorie der Kettenfaltung haben wir schon früher hingewiesen [2].

Wir wenden uns nun dem Wachstum der Langperiode zu. In allen drei von uns untersuchten Fällen wächst sie kontinuierlich mit dem Logarithmus der Zeit (vgl. Abb. 10, 16, 17). Durch Differenzieren der Gl. (2) findet man leicht, daß danach die Geschwindigkeit  $(\frac{dP}{dt})_T$  des Periodenwachstums durch die Beziehung

$$(6) \quad \frac{dP}{dt} = Ce^{-BP}$$

gegeben ist. Sie nimmt also mit zunehmender Langperiode exponentiell ab. Die Konstanten C und B hängen von der Temperatur ab und lassen sich aus den Größen  $t_0$ , K und  $P_0$  in Gl. (2) berechnen.

Wir haben noch keine befriedigende Erklärung für die in Gl. (4) formulierte Beziehung gefunden, glauben jedoch einige Möglichkeiten ausschließen zu können, die in der Literatur als Erklärungen für das Anwachsen der Langperiode angeführt werden. So wird z. B. manchmal angenommen, daß sich die Langperiode beim Tempern im Schmelzbereich dadurch vergrößert, daß die kleineren Kristallite aufschmelzen und damit die mittlere Kristallitgröße einen höheren Wert erhält. Bei Einkristallen trifft dies sicher nicht zu, denn Hosemann et al. [33] fanden durch Analyse der Reflexbreiten im Röntgenkleinwinkeldiagramm, daß die mittleren relativen Dicken schwankungen der Kristall-Lamellen nicht größer als 4 % sind. Aber auch für schmelzkristallisiertes Polyäthylen halten wir diese Erklärung für unwahrscheinlich.

Eine andere Deutung schlugen Hirai et al. [24] für Einkristalle vor. Sie nahmen an, daß das Wachstum durch wiederholte Sekundärkeimbildung vor sich geht, wobei die Keimbildungsarbeit von der Langperiode P abhängt soll. Die Größe B in Gl. (6) sollte sich dann mit der Temperatur nur wenig ändern. Nach den Ergebnissen von Hirai et al. ist dies tatsächlich der Fall, wogegen unsere Messungen eine starke Temperaturabhängigkeit ergaben (vgl. Abb. 11 und 18). Wir führen diesen Unterschied wiederum darauf zurück, daß Hirai et al. die Proben zwischen zwei Temperzeiten zur Messung der Langperiode abkühlten.

Die Abhängigkeit der Langperiode von der Zeit nach Gl. (2) schließt auch die Annahme aus, daß die Langperiode mit der Größe des kritischen Keimes zusammenhängt, wie es Mandelkern et al. [20] für die primäre, isotherme Kristallisation von Polyäthylen postulierten. Auch die Abhängigkeit der Langperiode von der Verstrecktemperatur läßt sich nicht mit dieser Annahme deuten, weil die in Abb. 13 dargestellte Temperaturabhängigkeit damit nicht verträglich ist. Auf Einzel-

[30] K. Hess u. H. Kiessig, Chem. Ber. 81, 327 (1948).

[31] H. Zahn u. W. Pieper, Kolloid-Z. 180, 97 (1962).

[32] W. Kern, I. Davidovits, K. J. Rauterkus u. G. F. Schmidt, Makromolekulare Chem. 53, 106 (1961).

[33] R. Hosemann, R. Bonart u. M. Klein, Physik. Verh. 11, 162 (1960).

heiten soll an anderer Stelle eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß sich Langperioden, die man bei verschiedenen Verstrecktemperaturen findet, nur um einen konstanten Summanden von denjenigen unterscheiden, die man bei gleichen Temperaturen an Einkristallen aus verdünnter Lösung findet. Daher läßt sich die Temperaturabhängigkeit mit der von uns entwickelten Theorie der thermodynamischen Stabilität makromolekularer Kristalle beschreiben [34]. Aus dieser Theorie folgt auch, daß die Kristallitgröße in Kettenrichtung oberhalb einer bestimmten Temperatur, die nach Reinhold [34] zwischen 110 und 120 °C liegt, nicht mehr durch ein Minimum der freien Energiedichte bestimmt ist. Oberhalb dieser Temperatur ist vielmehr erst der in Kettenrichtung unendlich große Kristall thermodynamisch stabil. Beim Temvern strebt das System diesem Zustand zu.

[34] A. Peterlin, E. W. Fischer u. R. Reinhold, J. Polymer Sci., im Druck.

Zum Abschluß sei auf einen möglichen Zusammenhang des Periodenwachstums mit der Nachkristallisation hingewiesen. Darunter versteht man den Prozeß, der sich bei der isothermen Kristallisation von Hochpolymeren an die mit dem Wachstum morphologischer Einheiten (Sphärolithe) verknüpfte Hauptkristallisation anschließt. Die Nachkristallisation äußert sich in einem lang anhaltenden Dichteanstieg. Setzt man in Gl. (3) die Zeitabhängigkeit der Langperiode nach Gl. (2) ein, so ergeben sich für die Abhängigkeit der Dichte von der Zeit Kurven, die mit den gemessenen [35] qualitativ übereinstimmen. Man könnte daher vermuten, daß der Dichteanstieg bei der Nachkristallisation durch das Wachstum der Langperiode verursacht wird.

*Wir danken Prof. Dr. H. A. Stuart für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen und unseren Mitarbeitern für ihr experimentelle Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Apparaten gedankt.*

Eingegangen am 10. April 1962 [A 202]

[35] S. Buckser u. L. H. Tung, J. physic. Chem. 63, 763 (1959).

## Spinnprozeß und Kristallstrukturen von Perlon-Fäden [\*]

VON DR. A. REICHLE UND DR. A. PRIETZSCHK

WISSENSCHAFTLICHES LABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG., DORMAGEN

*Beim Spinnen von Perlon (Polyamid 6)-Fäden werden verschiedene Strukturen erhalten. An Hand von Röntgenuntersuchungen wird beschrieben, wo diese Strukturen im Spinnprozeß auftreten und wie sie sich bei Variation einiger Spinnbedingungen und durch den Einfluß des Molekulargewichtes des Ausgangsmaterials ändern.*

### Einleitung

Untersucht man röntgenographisch die Stadien beim Spinnen von Fäden aus Polycaprolactam – im folgenden kurz Perlon® genannt – so lassen sich von der Schmelze bis zum fertigen Faden unterschiedliche Strukturen beobachten. Diese sind die Folge unterschiedlicher Kristallisierungsbedingungen. Beim Spinnvorgang wird die Struktur von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials sowie durch die physikalischen Spinnbedingungen bestimmt. Ebenso übt die Lagerzeit zwischen Spinn- und Streckvorgang einen starken Einfluß aus. Beim Strecken sind nicht nur die äußeren Streckbedingungen für die Struktur des gestreckten Fadens maßgebend, sondern auch die bereits vorher vorhandene Ordnung des ungestreckten Fadens.

### 1. Ordnungszustände und Kristallgitter

Bei der röntgenographischen Untersuchung von Perlon beobachtet man eine große Zahl von Strukturparametern, die nicht nur in gegenseitiger Abhängigkeit variieren, sondern sich auch einzeln unabhängig voneinan-

[\*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 9. April 1962 in Bad Nauheim.

der ändern. Aus der Vielfalt der Ordnungszustände heben sich vier Grundstrukturen hervor, die sich durch ihre Röntgendiagramme leicht voneinander unterscheiden lassen. Alle anderen noch im Röntgendiagramm erkennbaren Nuancen lassen sich zwangslässig als Übergänge oder Strukturgemische verschiedener Kristallgüte aus den vier Grundstrukturen ableiten. Nach dem Energieinhalt geordnet sind diese Grundstrukturen [1–3]:

1. Amorphes oder flüssiges Perlon
2. Hexagonal kristallisiertes Perlon ( $\gamma$ -Modifikation)
3. Monoklin kristallisiertes Perlon ( $\beta$ -Modifikation)
4. Monoklin kristallisiertes Perlon ( $\alpha$ -Modifikation)

Im amorphen Perlon liegen die Molekülketten völlig regellos.

Die drei Kristallmodifikationen sind in Abb. 1 schematisch dargestellt.

In der  $\gamma$ -Modifikation haben die Molekülketten eine hexagonale Ordnung mit einem Kettenabstand von 4,8 Å. Das ist der Abstand der durch H-Brücken verbundenen Moleküle. Aus den Röntgendiagrammen ist zu schließen, daß die H-Brücken ihren Schwerpunkt in diatropen Ebenen im Abstand der Grundmoleküllänge haben. Die Molekülketten sind also nicht wahllos längs-

[1] A. Prietzschk, unveröffentlicht.

[2] A. Prietzschk, unveröffentlicht.

[3] A. Prietzschk, unveröffentlicht.