

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.

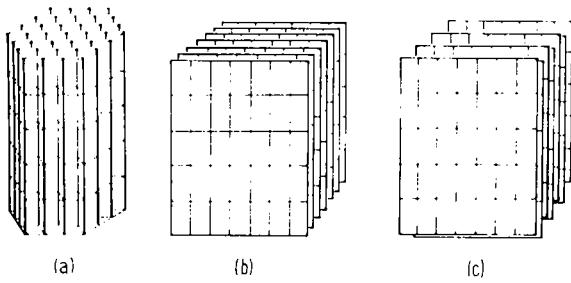
Die drei Kristallmodifikationen sind in Abb. I schematisch dargestellt.

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.



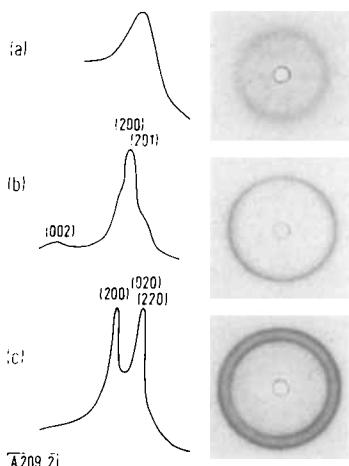
[A209.1] Abb. 1. Prolon-Strukturen (schematisch)  
 (a) hexagonal ( $\gamma$ ), keine Rostebenen  
 (b) monoklin ( $\beta$ ), Rostebenen auf gleicher Höhe  
 (c) monoklin ( $\alpha$ ), Rostebenen alternierend

verschoben, sondern alternieren um einen durch die Peptidbindung hervorgerufenen C-C-Abstand; das hexagonale Prolon bildet also ein Raumgitter mit mehreren parallelen Ketten in der Elementarzelle, aber ohne Rostebenen.

Im monoklinen Prolon sind dagegen bereits die Rostebenen ausgebildet. In der Rostebene sind die Molekülketten durch H-Brücken gebunden und haben daher den Abstand von 4,8 Å [2, 4 - 6]. Dieser Abstand ist praktisch unveränderlich. Zwischen den Rostebenen ist dagegen der Abstand kleiner und variabel, weil die Moleküle in dieser Richtung nicht durch Nebenvalenzen gebunden sind. Er schwankt je nach „Güte“ der Kristallite zwischen 3,6 und 4,1 Å. In der  $\beta$ -Modifikation sind die Ketten wie im hexagonalen Prolon nicht gegeneinander verschoben und dementsprechend sind es auch die Rostebenen nicht [1, 2, 6]. In der  $\alpha$ -Modifikation dagegen alternieren die Rostebenen um drei C-C-Abstände [6]. Diese Ordnung stellt ein energetisches Minimum dar. Alle anderen Ordnungen lassen sich in sie umkristallisieren. Prolon der  $\alpha$ -Modifikation hat auch die höchste Dichte.

## 2. Röntgendiagramme

Abb. 2 zeigt die Röntgendiagramme und die dazugehörigen Photometerkurven des unverstreckten Protons.

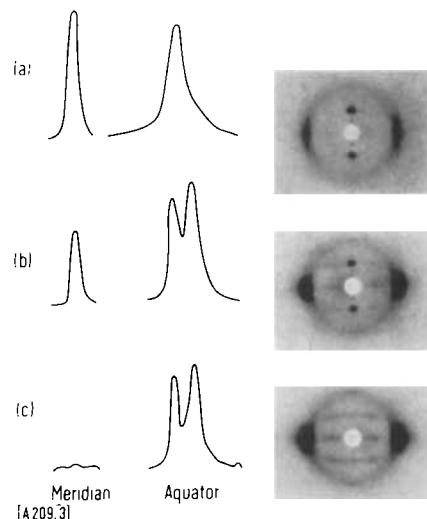


[A209.2] Abb. 2. Röntgendiagramme von Prolon (unverstreckt)  
 (a) amorph; (b) hexagonal ( $\gamma$ ); (c) monoklin ( $\alpha$ )

- [4] R. Brill, J. prakt. Chem. NF (1), 161, 49 (1942).
- [5] R. Brill, Z. physik. Chem., Abt. B 53, 61 (1943).
- [6] D. R. Holmes, C. W. Bunn u. D. J. Smith, J. Polymer Sci. 17 159 (1955).

Das amorphe oder flüssige Prolon hat einen Halo bei  $\Theta \approx 9,5^\circ$  [2], der sich nicht orientieren läßt. Das Diagramm des hexagonalen Protons enthält einen scharfen Interferenzring bei  $\Theta = 10,65^\circ$ , der sich nach Verbesserung der Kristallisation, z. B. nach dem Tempern, in zwei eng zusammenliegende Interferenzringe auflöst, und einen inneren Ring bei ca.  $5,5^\circ$ . Weitere Interferenzringe liegen außerhalb dieses Diagramms. Der scharfe Ring ist noch von einer diffusen Streuung überlagert. Das untere Diagramm enthält die beiden Hauptinterferenzen der monoklinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strukturen. Die anderen Interferenzen sind zu schwach, als daß sie auf der Reproduktion noch sichtbar wären.

Auf den Faserdiagrammen verstreckter Prolon-Fäden lassen sich die drei Kristallstrukturen besser unterscheiden (Abb. 3).



[A209.3] Abb. 3. Röntgendiagramme von verstrecktem Prolon  
 (a) hexagonal ( $\gamma$ ); (b) monoklin ( $\beta$ ); (c) monoklin ( $\alpha$ )

Die Interferenzringe sind zu sichelförmigen Reflexen zusammengeschrumpft. Die Kristallite sind so orientiert, daß die Molekülachsen parallel zur Faserachse ausgerichtet sind. Das hexagonale Prolon hat nur einen Äquatorhauptreflex, weil die beiden kurzen Achsen seiner Elementarzelle gleichwertig sind. Daneben läßt das Röntgendiagramm mindestens 20 weitere Reflexe erkennen. Das monokline Prolon hat dagegen zwei Äquatorhauptreflexe (200) und (020), weil die entsprechenden Kristallachsen a und b verschieden sind. Der Meridianreflex (002) kommt in erster Linie durch die Lage der H-Brücken zustande. Die große Intensität beim hexagonalen Prolon läßt darauf schließen, daß die H-Brücken – wie schon erwähnt – in diatropen Ebenen mit der Periode  $c/2$  liegen. Dasselbe gilt für den (002)-Reflex der monoklinen  $\beta$ -Modifikation. Auch hier sind die Ketten und demnach gleichfalls die Rostebenen nicht gegeneinander verschoben. In der  $\alpha$ -Modifikation, in der die Rostebenen alternierend verschoben sind, vermindert sich die Intensität dieses Reflexes. Es ist noch zu erwähnen, daß durch die unvollständige Verschiebung der Rostebenen anscheinend auch trikline Strukturen zustande kommen können, die durch die Schichtlinienstreifen zu erkennen sind [6].

Zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen gibt es nahezu kontinuierliche Übergänge, während dies zwischen  $\gamma$ - und  $\beta$ -Modifikationen nicht eindeutig beobachtet werden kann. Andere häufig beobachtete Variationen sind z. B. bei monoklinen Strukturen durch die verschiedenen Rostebenenabstände gegeben. Außerdem können die Kristallite verschieden groß bzw. mehr oder weniger stark gestört sein. Im ersten Falle ändern sich die Beugungswinkel und im zweiten Falle die Interferenzbreiten und Intensitäten.

Im weiteren sollen unter dem Ausdruck „instabile Strukturen“ die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Modifikationen verstanden werden. Zur Charakterisierung des Überganges der instabilen Strukturen in den stabilen Zustand bietet sich die Intensität des Meridianreflexes (002) an. Seine im Maximum gemessene Intensität wird der Einfachheit halber auf die Intensität im Maximum des Äquatorhauptreflexes bezogen:  $I(002)/I(200)$ . Ist das Verhältnis groß, so ist der instabile Anteil groß und umgekehrt.

### 3. Strukturen beim Spinnen von Perlon

#### a) Spinnprozeß

Nachdem die grundlegenden Strukturmodelle und ihre Röntgendiagramme erörtert worden sind, soll nun über die im Verlauf des Spinnprozesses beobachteten Strukturen berichtet werden. Am Schema eines technischen Spinnverfahrens (Abb. 4) sind durch Pfeile diejenigen

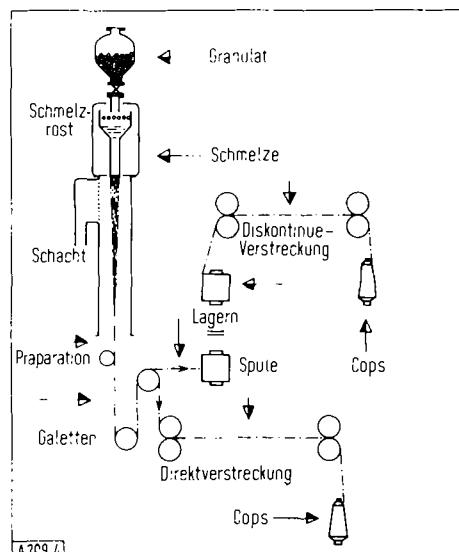


Abb. 4. Schematische Darstellung des Spinn- und Streckprozesses

Stellen bezeichnet, an denen gemessen bzw. Proben genommen wurden. Bekanntlich wird das Polycaprolactam nach der Polymerisation unter rascher Abkühlung in kaltem Wasser zu 1 bis 2 mm dicken Drähten versponnen und nach dem Erstarren zu 1 bis 3 mm langen Schnitzeln zerhackt. Dieses Granulat ist das Rohmaterial für die Herstellung des Perlon-Fadens.

Auf dem Rost des Spinnkopfes wird das Granulat geschmolzen, die Schmelze zu Fäden geformt, im Spinnschacht unter definierten Bedingungen abgekühlt und nach „Präparation“ mit einer meist wäßrigen Emulsion aufgespult. Die auf der „Spinnspule“ aufgewickelten Fäden werden nach einer bestimmten Lagerzeit in einem Verhältnis von etwa 1:4 verstreckt und sind dann erst verwendungsfähig. Verzichtet man auf die Lagerzeit nach dem Spinnen und verstreckt „direkt“, so werden Strukturen und Eigenschaften beobachtet [7], die sich von denen des gelagerten Materials wesentlich unterscheiden.

#### b) Granulat und Schmelze

Unsere Untersuchungen begannen wir beim Ausgangsmaterial, dem Granulat. In diesem beobachtet man im allgemeinen ein Gemisch monokliner und hexagonaler [7] A. Prietzschk, unveröffentlicht.

Modifikationen (Abb. 5). Die Strukturanteile hängen von den Kristallisations- und Herstellungsbedingungen ab. Bei schneller Abkühlung entstehen z. B. zuerst die

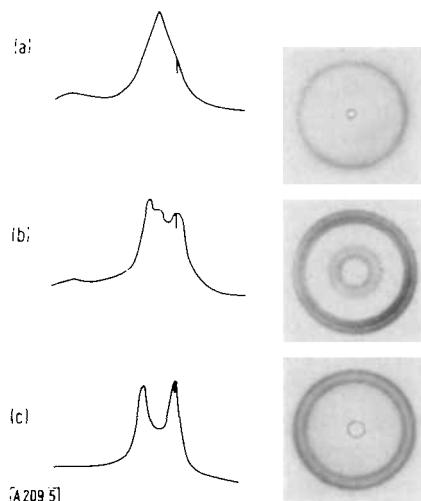


Abb. 5. Röntgendiagramme von Perlon-Granulat  
(a) hexagonal; (b) gemischt hexagonal-monoklin; (c) monoklin

hexagonale oder allgemein die instabilen Strukturen. Die Schmelze im Spinnkopf zeigt einen diffusen Ring bei etwa  $9,5^\circ$  (obere Kurve Abb. 6) und ist also völlig ungeordnet.

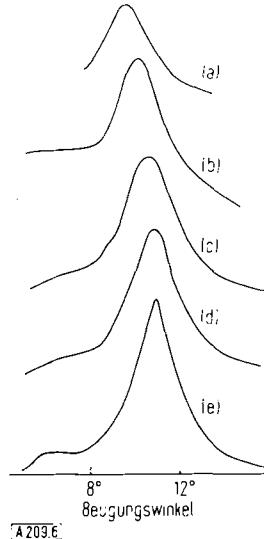


Abb. 6. Röntgenstreuung von Perlon-Fäden nach verschiedener Lagerzeit  
(a) Schmelze; (b) vor den Galetten; (c) nach 15 min Lagerzeit; (d) nach 1 Std. Lagerzeit; (e) nach 6 Std. Lagerzeit  
(a)-(b) Schwärzungskurven; (c)-(e) Goniometerkurven

#### c) Fäden

Nach dem Austritt des Fadens aus der Spinddüse ist das Perlon noch flüssig. Der Faden wird im Spinnschacht verzogen und kühlt sich ab. Das am Schachtende aufgenommene Röntgendiagramm zeigt noch keine Kristallinterferenzen und keine Orientierung. Dagegen ist das Beugungsmaximum nach größerem Winkel verschoben. Dieser Effekt kann durch thermischen Schrumpf beim Abkühlen, vielleicht aber auch durch eine verbesserte Ordnung im Sinne einer mesomorphen Struktur mit dichtester Zylinderpackung erklärt werden.

Wird der Faden, nachdem er den Schacht verlassen hat, ohne Dehnung aufgewickelt, so läßt sich erst nach 15

min Lagerzeit eine höhere Ordnung im Röntgendiagramm erkennen. Nach dieser Lagerzeit ist am äußeren Rande des diffusen Ringes, und zwar bei etwa  $10,7^\circ$ , ein scharfer Interferenzring entstanden. Dieses Bild ist noch sehr schwach angedeutet und deshalb nur bei direkter Betrachtung des Röntgendiagramms, aber noch nicht in der Röntgenstreukurve zu erkennen. Das heißt also, daß das Perlon jetzt auf Kosten des amorphen Anteils über die Zwischenstufe der dichtesten Zylinderpackung hexagonal zu kristallisieren begonnen hat. Nach längerer Lagerzeit wird der Interferenzring der hexagonalen Struktur immer schärfer und die Breite des gesamten Reflexes wird immer kleiner. Dabei hat sich gleichzeitig die diffuse Streuung mit ihrem Maximum bis etwa  $10,7^\circ$  verschoben. Ein alterer Anteil ist nicht mehr erkennbar, die diffuse Streuung mit dem Maximum bei  $\Theta \approx 10,7^\circ$  stammt bereits von einer schlecht ausgebildeten monoklinen Struktur, die sich nicht mehr in die hexagonale Struktur zurück umwandeln läßt. Die hexagonale Struktur gibt sich nun auch noch durch den diatropen Reflex (002) zu erkennen. Diese Umwandlungen werden zusätzlich durch die bereits erwähnte Präparation der Fäden beeinflußt.

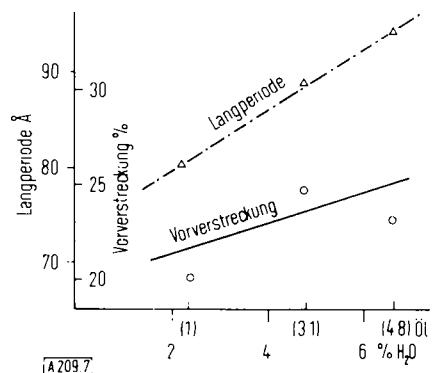


Abb. 7. Einfluß wäßriger Präparation auf die Langperiode und Vorverstreckung von Perlon-Fäden

#### d) Präparation

Diese Vorbehandlung ist für die Verstreckung der Fäden von großer Bedeutung. Besonders das mit der Präparation aufgesaugte Wasser wirkt als Weichmacher. Es erleichtert die Kristallisation und damit auch die Streckfähigkeit. Die mit Hilfe der Kleinwinkelmethode bestimmte Langperiode wird länger (Abb. 7). Die Langperiode ist bekanntlich das Merkmal einer Überstruktur; sie ist umso größer, je stärker eine Probe getempert wird, also je mehr die Ausbildung der Überstruktur gefördert wird [8, 9]. Die Verbesserung der Überstruktur muß nicht unbedingt von einer merklichen Verbesserung der Kristallstruktur begleitet sein.

#### e) Vororientierung und Spinngeschwindigkeit

Wird der Faden von den Präparationswalzen ab durch eine hohe Spinngeschwindigkeit vorverstreckt, so beobachtet man eine teilweise, aber deutliche Orientierung.

[8] R. Hess u. H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. B, 193, 196 (1944).

[9] H. Zahn u. U. Winter, Kolloid-Z. 128, 142 (1952).

Wie bereits ausgeführt, orientieren sich bei Zugbeanspruchung die Kristallite mit der Molekülachse in die Faserrichtung. Dadurch schrumpfen die Interferenzkreise zu Interferenzsicheln zusammen.

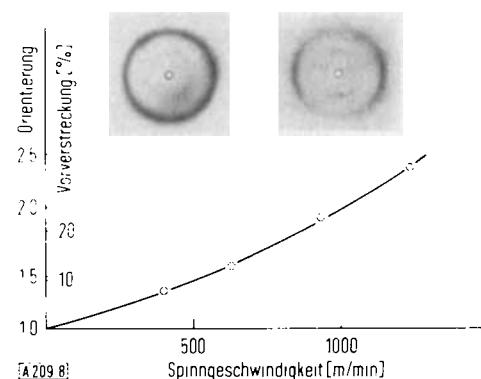


Abb. 8. Einfluß der Spinngeschwindigkeit auf die Kristallorientierung von Perlon-Fäden

Die azimutale Sichelänge ist bekanntlich ein Maß für die Orientierung. Für sehr wenig orientierte Fäden, wie sie beim Spinnen durch den Abzug entstehen, eignet sich aber eine andere Kennzahl besser. Es ist naheliegend, das Maximum der radialen Intensitätskurve des Äquators zum radialen Maximum des Meridians ins Verhältnis zu setzen. Diese Kennzahl wurde durch Messung an Fäden mit verschiedenem Streckverhältnis geeicht. In Abb. 8 ist diese Kennzahl  $I_{\max}(\text{Ä})/I_{\max}(\text{M})$  gegen die Spinngeschwindigkeit aufgetragen. Je höher die Spinngeschwindigkeit ist, um so höher ist die Vororientierung. Sie ist relativ gering im Vergleich zur endgültigen Orientierung, die erst beim Streckprozeß zustandekommt. Der hier gezeigte Kurvenverlauf gilt genau nur für das gewählte Beispiel. Bei anderen Spinnbedingungen verlaufen die Kurven aber ähnlich.

Natürlich kann die Vororientierung, also die Vorverstreckung auch optisch durch Messung der Doppelbrechung bestimmt werden [10, 11]. Beide Methoden liefern im beobachteten Streckbereich hinreichend vergleichbare Werte und haben je nach Fragestellung individuelle Vorteile. So liefert z. B. die Röntgenmethode integrale Werte über ein ganzes Faserbündel, während die Doppelbrechungsmethode nur einen Einzelfaden erfaßt.

## 4. Strukturen beim Strecken

#### a) Orientierung und Kristallisation

Bis hierher wurden die Beobachtungen an unverstreckten, also nicht orientierten Fäden -- wenn man von der relativ geringen Vorverstreckung der Fäden nach dem Aufspulen absieht -- angestellt. Wird nun der Perlon-Faden etwa auf seine 4-fache Länge verstreckt, so richten sich die Kristallite mit der Molekülachse noch besser in die Faserachse ein, wobei sie sich gleichzeitig in die stabileren Kristallformen umwandeln.

[10] E. O. Kordes, E. Günther, L. Buchs u. W. Göltner, Kolloid-Z. 19, 23 (1950).

[11] H. Wilsing, unveröffentlicht.

## b) Verweilzeit

Der Streckvorgang kann sich unmittelbar an den Spinnvorgang anschließen. Man spricht in diesem Falle von „Direktverstreckung“ ohne Verweilzeit. Hierbei wird ein Faden verstreckt, in dem noch keine Kristallstrukturen zu erkennen sind und der noch nicht orientiert ist. Wird dieser amorphe Faden verstreckt, dann beginnt er unter gleichzeitiger Orientierung zu kristallisieren, und zwar zum größten Teil in der nächst niedrigen Ordnung, nämlich hexagonal. Schiebt man aber zwischen dem Spinnprozeß und dem Verstrecken eine Verweilzeit ein, d.h. gibt man dem unverstreckten Faden Gelegenheit, einige Minuten oder einige Stunden zu kristallisieren, so entsteht zunächst die unorientierte hexagonale Struktur. Beim Strecken ist die entstehende Struktur abhängig vom vorher vorhandenen hexagonalen Anteil. Je höher im unverstreckten Faden der hexagonale Anteil und je kleiner der amorphe Anteil ist, um so mehr wird beim Strecken bereits die stabile monokline Modifikation erreicht (Abb. 9).

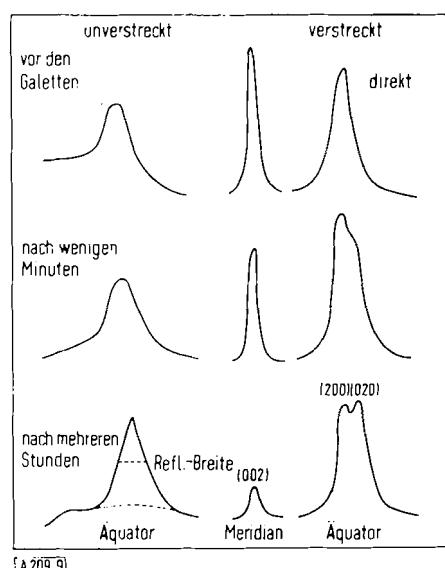


Abb. 9. Röntgenstreukurven von Perlon-Fäden beim Spinnen und Strecken nach verschiedener Verweilzeit

Um diese Erscheinungen graphisch darstellen zu können, führen wir Kenngrößen für die Ordnungszustände ein. Für den unverstreckten Faden gibt die Breite des aus der Überlagerung des hexagonalen Reflexes mit dem amorphen Halo zusammengesetzten Beugungsmaximums ein qualitatives Maß für die Größe des amorphen Anteils und für die Größe des hexagonalen Anteils. Je kleiner die Reflexbreite ist, desto kleiner ist der amorphe Anteil und desto größer ist der hexagonale Anteil.

Für den gestreckten Faden dagegen lässt sich das Intensitätsverhältnis  $I(002)/I(200)$  zur Bestimmung des Grades der erreichten  $\alpha$ -Struktur verwenden. Je näher die Struktur der stabilen  $\alpha$ -Modifikation kommt, um so kleiner ist diese Zahl; für die  $\alpha$ -Modifikation beträgt sie 0,03. Trägt man beide Kennzahlen als Funktion der Lagerzeit auf, die zwischen Spinn- und Streckprozeß liegt, so erkennt man folgendes: Je größer die Reflexbreite des unverstreckten Perlon ist, desto größer ist das Intensitätsverhältnis im verstreckten Perlon, d.h. je gr-

ößer der amorphe Anteil und je kleiner der hexagonale Anteil ist, desto höher ist der instabile Anteil im verstreckten Faden. Wie aus Abb. 10 zu ersehen ist, kristallisiert der Faden in der ersten Stunde am stärksten nach. Nach einigen Stunden hat er sich „beruhigt“. Schließt man jetzt erst den Streckprozeß an, dann erhält man gestreckte Seide, deren Kritallite einen höheren Stabilitätsgrad besitzen.

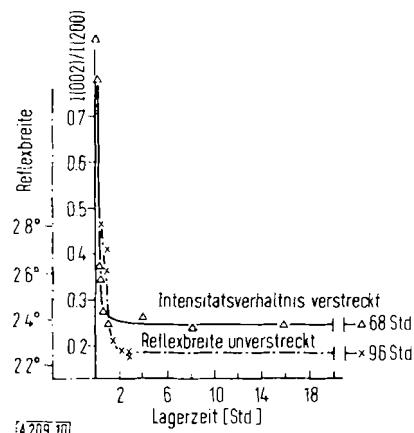


Abb. 10. Strukturveränderung von Perlon-Fäden nach verschiedener Lagerzeit

An dieser Stelle sei etwas über die Direktverstreckung nachgetragen: Die Reflexsicheln auf dem Röntgendiagramm (Abb. 3 oben) der direkt gestreckten Fäden stammen von hochorientierten hexagonalen Kristalliten. Die Reflexsicheln sind überlagert von einem diffusen, nicht orientierten Interferenzring. Durch Temperiern spaltet sich der Ring in die beiden monoklinen Hauptinterferenzringe, die hexagonalen Reflexe werden schärfer. Während des Streckvorganges müssen demnach zwei Phasen vorhanden bzw. entstanden sein: eine orientierbare, die hexagonalen Kristallite, und eine schwer orientierbare, eine flüssigkeitsähnliche Phase. Die Direktverstreckung muß demnach in einem teilweise flüssigkeitsähnlichen Zustand des Fadens erfolgt sein [3]. Der diffuse Ring, den der unverstreckte Faden am Schachtende im Röntgendiagramm zeigt, unterstützt diesen Schluß. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt Ziabicki [12] und auch die Untersuchungen Ruschers [13] deuten darauf hin. Das Strecken wirkt beschleunigend auf die hexagonale Kristallisation. Diese setzt nämlich nur dann sofort ein, wenn der Faden gestreckt wird. Wird nicht gestreckt, so lässt sich die Kristallisation erst nach einer halben Stunde feststellen.

## c) Streckverhältnis

Nunmehr seien noch Einzelheiten des Streckvorganges selbst besprochen. Zugrunde gelegt wird ein Streckprozeß, bei dem das unverstreckte Material einige Zeit gelagert worden ist. Die Kristallisation ist dadurch bereits zur Ruhe gekommen. In den Fäden ist jetzt neben einem geringen monoklinen Anteil ein großer Teil hexagonal kristallisiert. Werden diese Fäden verstreckt, so beobachtet man als auffälligste Veränderung des Röntgendiagrammes die Zusammenziehung der Interferenzkreise zu Interferenzsicheln. Zur Bestimmung dieses nunmehr hohen Orientierungsgrades erweist sich die aus der Röntgenstrukturbestimmung bekannte azimutale Sichel-

[12] A. Ziabicki, J. appl. Polymer Sci. 2, 16 (1959).

[13] C. Ruscher, V. Gröbe u. H. Versäumer, Faserforsch. u. Textiltechn. 12, 214 (1962).

länge  $\alpha_h$  geeigneter als das bei schwach orientierten Fäden benutzte Intensitätsverhältnis. Man benutzt den reziproken Wert  $1/\alpha_h$ .

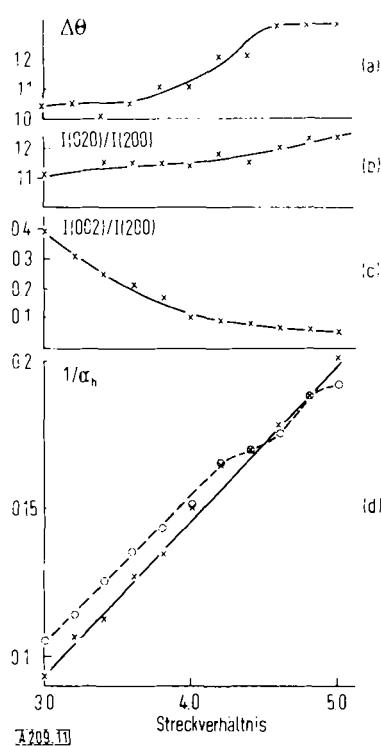


Abb. 11. Struktur von Perlon-Fäden in Abhängigkeit vom Streckverhältnis

(a) Gitterverengung; (b) Gitterverbesserung; (c) instabiler Anteil; (d) Orientierung

Die untere Kurve der Abb. 11 zeigt den Zusammenhang zwischen Streckverhältnis und Orientierung. In dem untersuchten Bereich ist der Zusammenhang in erster Näherung linear. Die ausgezogene Linie wurde am (200)-Reflex gemessen. Die durch ihn gekennzeichnete Orientierung ist von der Orientierung der Molekülachsen und kaum von der Orientierung der Rostebenen, die beim Perlon als Blättchenebenen fungieren, abhängig. Die gestrichelte Linie dagegen wurde am (020)-Reflex gemessen und zeigt nur die Orientierung der Rostebenen bzw. Blättchenebenen an. Beide Werte sind für die Abschätzung des Blättcheneffektes brauchbar (siehe auch [14]). Die bei hohen Streckverhältnissen schwächer steigende Blättchenorientierung kann durch die dabei auftretenden relativ hohen Strecktemperaturen erklärt werden [15]. Einen Hinweis hierauf geben die drei oberen Kurven der Abb. 11.  $\Delta\theta$ , die Glanzwinkeldifferenz der beiden Äquatorhauptreflexe (200) und (020) steigt vom Streckverhältnis 1:4 ab besonders steil an, und zwar von  $1,05^\circ$  auf  $1,3^\circ$ , d.h. der Rostebenenabstand verringert sich von  $4,0 \text{ \AA}$  auf  $3,85 \text{ \AA}$ . Das Intensitätsverhältnis  $I(020)/I(200)$  [\*] ist ein Maß für Gitterstörungen; es erreicht bei sehr gut ausgebildeten Kristallgittern Werte von etwa 1,4. Es nimmt mit steigendem Streckverhältnis zu, d.h. das Kristallgitter wird besser. Der Anteil der instabilen  $\beta$ -Struktur, der dem Intensitätsverhältnis  $I(002)/I(200)$  etwa proportional ist, nimmt dabei ab. Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Anteil der stabilen Formen um so größer und die Ausbildung der Kristalle um so besser ist, je höher das Streckverhältnis gewählt wird. Mit Zunahme des Streckverhältnisses muß also die Strecktemperatur steigen, die dann die stärkere Umkristallisation veranlaßt.

[14] G. W. Urbański, Kolloid-Z. 176, 128 (1961).

[15] W. Kast, Kolloid-Z. 125, 45 (1952).

[\*] Der zweite Äquatorhauptreflex, der bekanntlich ein Doppelreflex (020/220) ist, wird hier der Kürze wegen nur mit (020) bezeichnet.

#### d) Streckgeschwindigkeit und -temperatur

Auch die Streckgeschwindigkeit beeinflußt die Kristallisation, wobei sich die Strukturänderung empfindlich in der Zunahme der Dichte, die als integrales Maß für den Ordnungszustand angesehen werden kann, und in der Zunahme der Langperiode bemerkbar macht (Abb. 12).

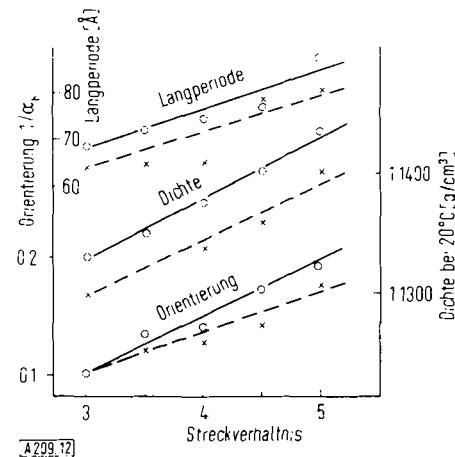


Abb. 12. Langperiode, Dichte und Orientierung von Perlon-Fäden in Abhängigkeit vom Streckverhältnis  
 (o—o—o) Streckgeschwindigkeit 200 m/min  
 (x—x—x) Streckgeschwindigkeit 100 m/min

Die Kristallorientierung wird ebenfalls besser. Diese Verbesserung des Kristallgefüges muß ähnlich wie im vorhergehenden Falle mit den bei großen Streckgeschwindigkeiten auftretenden höheren Temperaturen an der Streckstelle zusammenhängen. Erhöht man nämlich die Strecktemperatur direkt durch Heizstäbe oder Bügel, so nimmt die Dichte zu, d.h. die Kristallisation wird um so vollkommener sein, je höher die Strecktemperatur ist (Abb. 13).

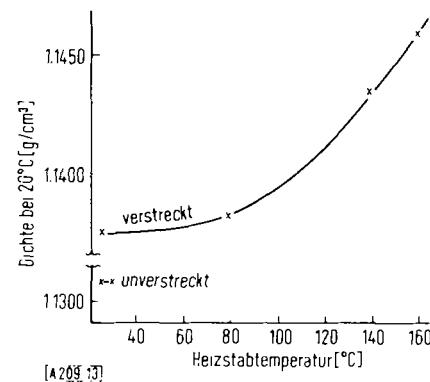


Abb. 13. Dichte von Perlon-Fäden, die bei verschiedenen Temperaturen gestreckt wurden

#### e) Titer

Der Titer bzw. die Dicke des frischgesponnenen Fadens hat einen weiteren Einfluß auf die Kristallisation, weil die Abkühlungsbedingungen im Spinnschacht und das Abdampfen von niederpolymeren Anteilen, die bekanntlich kristallisierend wirken, von dem Durchmesser der Fäden abhängen (Abb. 14).

So sind im unverstreckten Zustand, wo die Weitwinkeldiagramme keinen besonderen Aufschluß über Strukturunterschiede geben, die Dichte und die Vororientierung der dünnen

nen Fäden höher als die der dicken Fäden, die thermische Ausdehnung ist dagegen kleiner. Eine kleine thermische Ausdehnung bedeutet einen größeren kristallinen Anteil. Dieser Unterschied macht sich dann auch in der Verstreckbarkeit bemerkbar. So lassen sich die dicken Fäden großer thermischer Ausdehnung leichter strecken, während die dünnen Fäden mit kleiner thermischer Ausdehnung (hoher kristalliner Anteil) schwerer, manchmal überhaupt nicht streckbar sind.

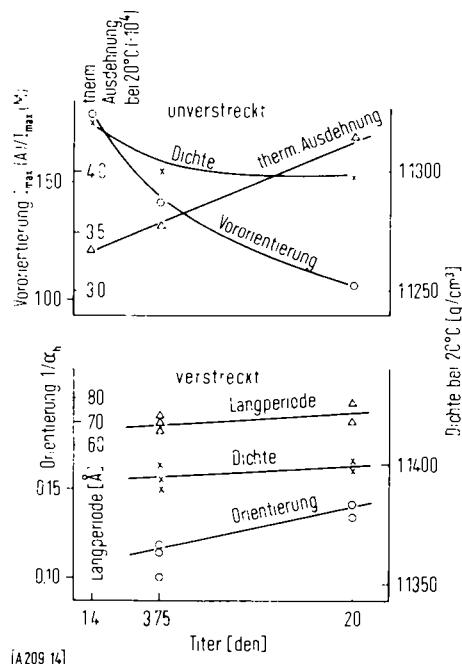


Abb. 14. Strukturparameter von Perlon-Fäden in Abhängigkeit vom Titer

Im gestreckten Zustand sind die Kristallite der dicken Fäden höher orientiert als die dünnen Fäden. Die dicken Fäden besitzen im allgemeinen einen größeren niedermolekularen Anteil und lassen sich schon deswegen verhältnismäßig leicht verstrecken, sie kristallisieren auch leichter. Da die dünnen Fäden aber wegen ihrer schweren Verstreckbarkeit eine relativ hohe Streckenergie benötigen, die eine höhere Strecktemperatur erzeugt, erhält man auch bei ihnen eine bessere Kristallisation. So kommt es, daß in beiden Fällen am Ende der Verstreckung etwa der gleiche Kristallisationsgrad erreicht werden kann. Unser Beispiel zeigt dies deutlich, wie die bei den verschiedenen Titern erreichten gleichen Dichten und Langperioden beweisen. Die Weitwinkeldiagramme wiesen außer der Orientierung auch keine weiteren Unterschiede auf.

#### f) Molgewicht und Spinngeschwindigkeit

Bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Strukturänderung während des Spinn- und Streckprozesses, stellt man auch einen deutlichen Einfluß des Molekulargewichtes des als Ausgangsmaterial benutzten Granulats fest. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, bei der Untersuchung dieser Einflüsse auch die Spinngeschwindigkeit zu variieren.

Zunächst seien die ungestreckten Fäden nach einer für die Technik sehr kurzen Lagerzeit von 30 min betrachtet. Zu diesem Zeitpunkt ist die Kristallisation sicher noch nicht zur Ruhe gekommen. Es wurden Granulate mit den Molekulargewichten 16500, 20100 und 25400 versponnen. Bei einer Spinngeschwindigkeit von etwa 300 m/min, bei der die Vorverstreckung für die Fäden aller drei Molgewichte etwa gleich ist (8 %), besitzt die

Partie mit dem größten Molekulargewicht, wie aus der größeren Reflexbreite hervorgeht, auch den größten amorphen Anteil (Abb. 15).

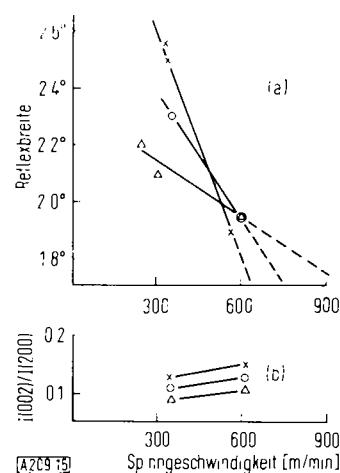


Abb. 15. Struktur von Perlon-Fäden in Abhängigkeit von Molgewicht und Spinngeschwindigkeit  
(a) unverstreckt; (b) verstreckt;  $\Delta$  Molgewicht 16500;  $\circ$  Molgewicht 20100;  $\times$  Molgewicht 25400

Das ist aus der langsameren Kristallisationsgeschwindigkeit der hochmolekularen Partie erklärlich. Bei einer Spinngeschwindigkeit von 600 m/min ist bei allen drei Partien die Reflexbreite und damit der Kristallzustand gleich geworden. Das kommt daher, daß die Vorverstreckung bei 600 m/min bei der niedermolekularen Partie nur 20 % beträgt, während sie bei der hochmolekularen Partie jedoch schon bei 566 m/min auf 31 % anstieg. Der Ausgleich wird hier demnach durch die verschiedene Vorverstreckung bewirkt. Die höhere Vorverstreckung bei höherviscosen Partien, die den Kristallisationszustand verbessert, ist dadurch zu erklären, daß die hochviscose Partie schneller erstarrt und der flüssigkeitsähnliche Verzug früher in eine echte Verstreckung übergeht.

Im verstreckten Zustand unterscheiden sich die Partien mit verschiedenen Molekulargewichten durch den Grad, bis zu dem sie die stabile  $\alpha$ -Modifikation erreicht haben, was wiederum auf die verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist. Die Abb. 15 zeigt, daß die Fäden mit hohem Molgewicht ein hohes Intensitätsverhältnis haben und damit von der stabilen Ordnung weiter entfernt sind als Fäden mit niedrigem Molgewicht.

#### 5. Technologische Daten

Es sei noch auf den Zusammenhang zwischen Röntgenstruktur, dem Molgewicht und einigen technologischen Daten von Perlon-Fäden eingegangen. In Tabelle I sind einige technologische und physikalische Daten für drei Fäden mit unterschiedlichem Molgewicht zusammengestellt. Es sind dies die Struktur, die Dichte, die Festigkeit in g/den, die Schlingenfestigkeit in % der Festigkeit, die Schlingendehnung in % der normalen Bruchdehnung und der E-Modul für nach einer Verweilzeit verstrecktes und direktverstrecktes Perlon.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Perlon-Fäden

Mittleres Molgewicht	Art der Ver- streckung		Struktur	Festigkeit [g/den]	Schlingen		E-Modul [kg/mm <sup>2</sup> ]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
	nach Verw.	direkt			Festigkeit [%]	Dehnung [%]		
16500	+		Monoklin	5,5	91	80	800	1,136 <sub>3</sub>
		+	Hexagonal	4,3	84	100	445	1,125 <sub>3</sub>
20100	+		Monoklin	6,1	92	85	860	1,134 <sub>2</sub>
		+	Hexagonal	4,6	83	100	465	1,124 <sub>9</sub>
25400	+		Monoklin	7,0	93	83	895	1,136 <sub>4</sub>
		+	Hexagonal	4,7	91	100	460	1,126 <sub>3</sub>

Wie bereits erwähnt, kristallisieren die direkt verstreckten Fäden bevorzugt hexagonal, dagegen sind die nach langerer Verweilzeit verstreckten Fäden nur monoklin kristallisiert. Die Festigkeit der monoklin kristallisierten Fäden ist größer als die der hexagonal kristallisierten und nimmt mit steigendem Molgewicht stärker zu. Die Dichte der monoklin kristallisierten Fäden ist größer als die Dichte der hexagonal kristallisierten Fäden. Die hexagonal kristallisierten, direkt-verstreckten Fäden enthalten noch einen völlig unorientierten und schlecht kristallisierten monoklinen Anteil. Die höhere Schlingendehnung der hexagonalen Fäden kann vielleicht durch die größere Beweglichkeit der noch nicht völlig orientierten und auskristallisierten Bereiche und der dadurch bedingten relativ größeren Querelastizität erklärt werden. Die Unterschiede im Elastizitätsmodul können sicherlich auf die gleichen strukturellen Unterschiede zurückgeführt werden.

Eingegangen am 25. Mai 1962 [A 209]

## Deformationsprozesse und die Struktur von kristallinen Polymeren [\*]

VON DR. R. BUCHDAHL UND DR. D. A. ZAUKELEIES  
CHEMSTRAND RESEARCH CENTER, INC., DURHAM, N.C. (USA)

An Deformationsprozessen beteiligen sich auch die kristallinen Bereiche von Polyamidfasern, was sich am Auftreten von Deformationsbändern erkennen lässt. Einige Deformationsprozesse gehen durch Gleiten entlang der kristallographischen Richtungen vor sich. Dabei spielt die Bewegung von Versetzungen im Kristallgitter eine Rolle. Auf der Grundlage von Versetzungsbewegungen lassen sich auch die Spannung-Dehnungs-Diagramme kristalliner Polymere diskutieren.

Das Spannung-Dehnungs-Diagramm und Deformationsprozesse kristalliner Polymerer sind von großer Bedeutung für die Faser- und Film-Technologie. Eine Interpretation dieser Phänomene auf Grund der molekularen oder der Festkörper-Struktur ist immer noch schwierig. Erstens ist der funktionelle Zusammenhang

zwischen Spannung und Dehnung sehr kompliziert; zweitens haben äußere Variable, wie Temperatur, Feuchtigkeit, vorhergehende mechanische und Wärmebehandlung, einen starken Einfluß, und drittens hat man Deformationsprozessen in den kristallinen Bereichen im allgemeinen nur geringe oder keine Beachtung geschenkt. Die Aufmerksamkeit konzentrierte sich bisher



Abb. 1. Deformationsbänder in Nylon 6.10. Länge des weißen Striches: 1 mm.

[\*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 10. April 1962 in Bad Nauheim.



Abb. 2. Knickband in Nylon 6.10. Länge des weißen Striches: 1 mm