

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Perlon-Fäden

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

Wie bereits erwähnt, kristallisieren die direkt verstreckten Fäden bevorzugt hexagonal, dagegen sind die nach längerer 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, direktverstreckten 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. ZAUKELIES

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



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.

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



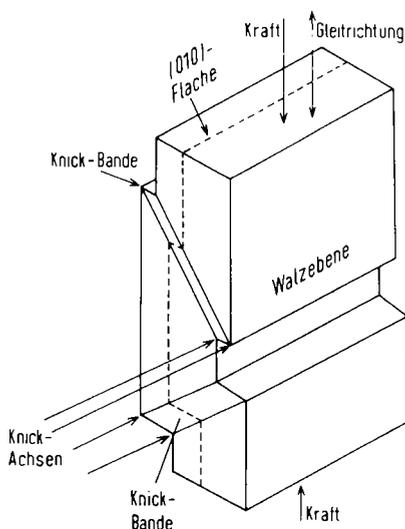
Abb. 2. Knickband in Nylon 6.10. Länge des weißen Striches: 1 mm

hauptsächlich auf Deformationsvorgänge, die sich mit der Theorie der Kautschuk-Elastizität erklären lassen. Offenbar beteiligen sich aber auch die kristallinen Bereiche am Deformationsprozeß, denn man hat während des Wachstums und der Nachbehandlung polymerer Einkristalle das Auftreten von Versetzungen [1], Zwillingkristallen [2], Gleiterscheinungen [2] und „Deformationsbändern“ [3,4] beobachtet. Die Abb. 1 und 2 zeigen typische Deformationsbänder.

Man kann natürlich nicht ohne weiteres den Schluß ziehen, daß diese Deformationsbänder notwendigerweise mit Deformationen innerhalb der kristallinen Bereiche verbunden sind [5]. Vielmehr ist die Frage zu untersuchen, wie eng Gleitvorgänge, die an bestimmten kristallographischen Ebenen durch Versetzungsbewegungen ablaufen, mit dem Auftreten von Deformationsbändern verknüpft sind. Wir werden diese Frage im ersten Teil dieser Arbeit an Hand von Versuchen mit Nylon 6.6 und 6.10 behandeln, da es verhältnismäßig einfach ist, in diesen Stoffen Deformationsbänder zu erzeugen [6]. Im zweiten Teil werden wir die Spannungs-Dehnungs-Kurven auf der Grundlage der Versetzungstheorie zu erklären versuchen.

Versetzungen und Versetzungsbewegungen

Im einachsig orientierten Nylon 6.6 oder 6.10 hat die c-Achse mehr oder weniger die gleiche Richtung wie die Faser- oder Borsten-Achse. Wird solch eine Borste durch Walzen zweifach orientiert, dann werden die (010)-Ebenen parallel zur Walzebene ausgerichtet. Aus



[A 207,3]

Abb. 3. Orientierung der Knickbänder in zweiachsig orientiertem Nylon 6.6

- [1] E. W. Fischer, Z. Naturforsch. 12a, 753 (1957).
 [2] F. Frank, A. Keller u. O'Connor, Philos. Mag. 3, 64 (1958).
 [3] W. Broser, K. Goldstein u. H. E. Krüger, Kolloid-Z. 106, 187 (1944). F. H. Müller, Kunststoffe 44, 576 (1954).
 [4] H. Kauffman u. W. George, J. Colloid Sci. 6, 450 (1951); K. Richard u. E. Gaube, Kunststoffe 46, 1 (1956).
 [5] J. P. Berry u. A. M. Bueche: General Electric Report 61-RL-(2812C) 1961.
 [6] D. A. Zaukelies, J. appl. Physics, im Druck.

der bekannten Kristallstruktur [7] und den allgemeinen Beziehungen zwischen Gleitrichtung, Gleitebene und Kristallstruktur kann geschlossen werden, daß die Gleitrichtung zur c-Achse parallel ist und daß die (010)-Ebene die bevorzugte, wenn auch nicht die einzige, Gleitebene ist. Daraus folgt: sind die Knickbänder in enge Beziehung zu den Deformationen innerhalb des Kristalls zu bringen, so müssen sie in einachsig orientiertem Material alle unter gleichem Winkel zur Orientierungsachse liegen, jedoch mit keinem bevorzugten Winkel um die Achse herum; dagegen sollten die Knickbänder in biaxial orientierten Borsten fast ausschließlich in der Richtung ausgebildet sein, die durch die durchschnittliche Orientierung der (010)-Gleitebene gegeben ist (siehe Abb. 3). Eben das wird experimentell gefunden.

Den Einfluß des kristallinen Gleitens kann man weiterhin sehr einfach demonstrieren, indem man eine zweiachsig orientierte Probe einer Scherung in der Gleitrichtung unterwirft. Man bringt senkrecht zur Borsten-Achse eine Kerbe an und setzt die Borste einer Zugkraft aus, wie es in Abb. 4 gezeigt ist. Die Bereiche unmittelbar oberhalb und unterhalb der Vorderkante der Kerbe

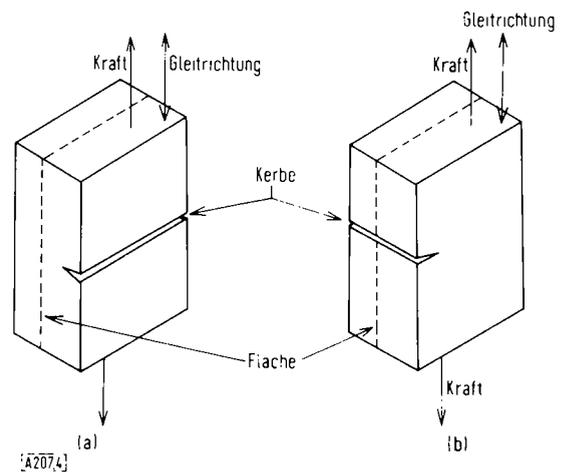


Abb. 4. Scherung in einem zweiachsig orientierten Nylon (a) parallel zur Gleitebene; (b) senkrecht zur Gleitebene

erfahren einen großen Anteil der Scherung in Richtung der Faser-Achse; außerdem liegt die Scherung in einer eindeutigen Ebene, nämlich in der Ebene senkrecht zur Vorderkante der Kerbe. Wenn die Kerbe so angelegt wird, daß ihre Vorderkante parallel zur (010)-Ebene der zweiachsig orientierten Borste liegt (Abb. 4a), dann müßte Gleiten auftreten. Abb. 5 zeigt die in einem solchen Experiment erhaltenen abgebrochenen Enden der Probe. Der Anteil, der dem Gleiten unterworfen war, befindet sich unmittelbar unter der abgeschrägten Oberfläche B, die sich dem flachen Schnitt A der Kerbe anschließt. Der letzte und etwas rauhe Teil C des Bruches verläuft wieder senkrecht zur Borsten-Achse, weil die Spannungen einen so hohen Wert annehmen, daß der Riß vermutlich schneller durch das Medium wandert als das Material fließen kann. Die Enden passen wegen des in hohem Maß aufgetretenen Gleitens in den B-Bereichen nicht zusammen. Das plastische Fließen des Ma-

[7] C. Bunn u. E. Garner, Proc. Roy. Soc. (London) 189, A 39 (1947).

terials im Bereich B erhöht den Öffnungswinkel des laufenden Bruchs und erniedrigt die Spannungskonzentration an dieser Stelle. Dieser Gleiteffekt führt zu einem duktilen Brechen und die Borste ist sehr schwer zu zerreißen, wenn die Kerbe in dieser Weise angebracht wird.

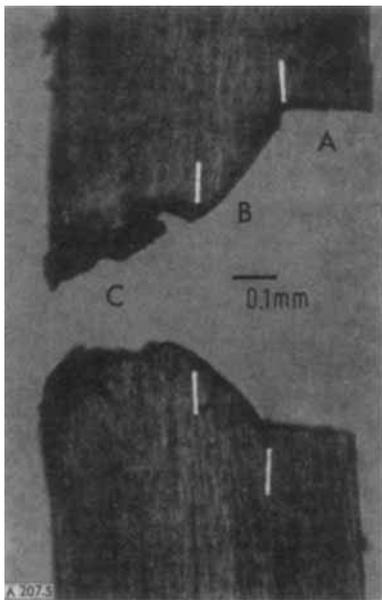


Abb. 5. Plastischer Bruch (Abb. 4a)

Wenn die Kerbe so angebracht wird, daß ihre Vorderkante senkrecht zur (010)-Ebene läuft (Abb. 4b), dann ist es sehr leicht, die Borste auseinanderzuziehen. Man erhält einen spröden Bruch. Der Riß wandert fast augenblicklich quer durch die Borste, wenn die entsprechende Spannung erreicht ist. Gleiten kann nicht auftreten, weil die Scherkraft in der Ebene wirkt, die orthogonal zur Gleitebene ist. Abb. 6 zeigt die gebrochenen Enden eines solchen Bruchs für zweiachsig orientiertes Nylon 6.6.

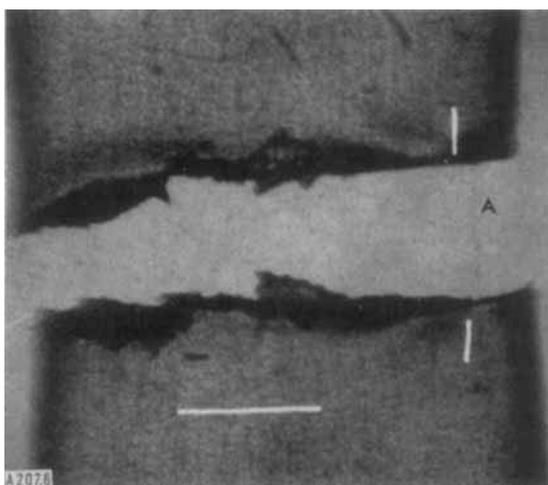


Abb. 6. Spröder Bruch (Abb. 4b). Länge des waagerechten weißen Striches: 1 mm

Diese Versuche zeigen, daß gewisse Deformationsprozesse durch Gleiten entlang der kristallographischen Richtungen vor sich gehen. Auf Grund der Theorien des festen Körpers weiß man, daß das Gleiten eine Erscheinung des Bewegens von Versetzungen im Kristallgitter ist. Es ergibt sich die

Frage: welche Struktur haben die erlaubten beweglichen Versetzungen in einem Kristall wie Nylon 6.6 oder 6.10? Unwahrscheinlich sind Versetzungsbewegungen, die kovalent gebundene Ketten des Polymermoleküls brechen könnten. Jedoch sind Versetzungen, die blockiert oder in ihrer Beweglichkeit durch die hohe Dissoziationsenergie der kovalenten Bindung beschränkt sind, noch möglich und mögen eine Rolle bei gewissen Deformationen spielen, z. B. beim Walzen. Abb. 7 zeigt eine Stufenversetzung mit einem

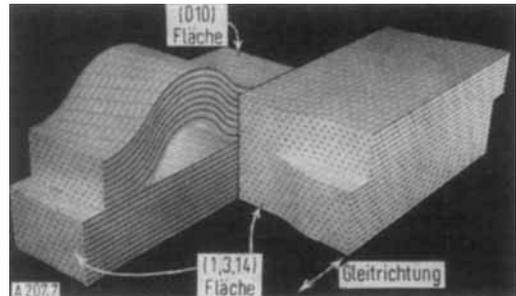


Abb. 7. Stufen- und Schraubenversetzung in einem Nylon-6.6-Kristall

Burgers-Vektor einer Einheitszellenlänge in der (1,3,14)-Richtung für Nylon 6.6. Die reine Stufenversetzung verläuft entlang einer Geraden in der (010)-Ebene senkrecht zur (1,3,14)-Richtung. Gleiten tritt auf, wenn die Versetzung in die (1,3,14)-Richtung verlegt wird. Abb. 7 zeigt außerdem eine Schraubenversetzung mit einem Burgers-Vektor einer Einheitszellenlänge in der (1,3,14)-Richtung. Die reine Schraubenversetzung verläuft in der (1,3,14)-Richtung, und Gleiten tritt auf, wenn sich die Versetzung selbst in einer Richtung senkrecht zur (1,3,14)-Richtung und in der (010)-Ebene bewegt. Es gibt noch andere Möglichkeiten, Versetzungen einzuführen, aber diese sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

Spannung-Dehnungs-Kurven kristalliner Polymere

Wir wenden uns jetzt der Diskussion der Spannung-Dehnungs-Kurven von kristallinen Polymeren auf der Grundlage der Versetzungen und Versetzungsbewegungen zu. Abb. 8 zeigt typische Kurven für Acryl-, Nylon- und Cellulose-Fasern. Von vornherein sei darauf hingewiesen, daß zur Zeit nur halbquantitative Aussagen möglich sind. Für quantitative Berechnungen fehlen Angaben über Zahl, Länge und Verteilung der Versetzungen sowie Werte für verschiedene Schubmodule entlang bestimmter kristallographischer Ebenen und eine genaue Beschreibung der Orientierungsverteilung der Gleitebenen. Elektronenmikroskopische Bilder der Bruchoberfläche und die Breite der Linien in Weitwinkel-Röntgendiagrammen zeigen die Existenz von Makrostrukturen und von großen inneren Spannungen. Die Größe der Makrostruktur schwankt beträchtlich, liegt aber im allgemeinen zwischen einigen hundert und einbis zweitausend Å (Abb. 9). Ferner wissen wir (von azimuthalen Abtastungen der Linien in Weitwinkel-Röntgendiagrammen und der Kleinwinkel-Lichtstreuung), daß diese Makro- oder Über-Strukturen eine Orientierungsverteilung aufweisen können und einen mehr oder weniger hohen Korrelationsgrad haben (Abb. 10). Andererseits wissen wir von der Versetzungstheorie, daß

sowohl die Stufen- als auch die Schraubenversetzungen eine stabile Anordnung haben können. Man kann das auch folgendermaßen ausdrücken: „Auf welche Art und Weise man auch immer Versetzungen in einen Festkör-

per einführt, sie haben die Tendenz sich in stabilen Anordnungen zu sammeln. Da solche Anordnungen eine Änderung der Orientierung verursachen, tendieren sie den Kristall in Subkristalle, d.h. Überstrukturen, auf-

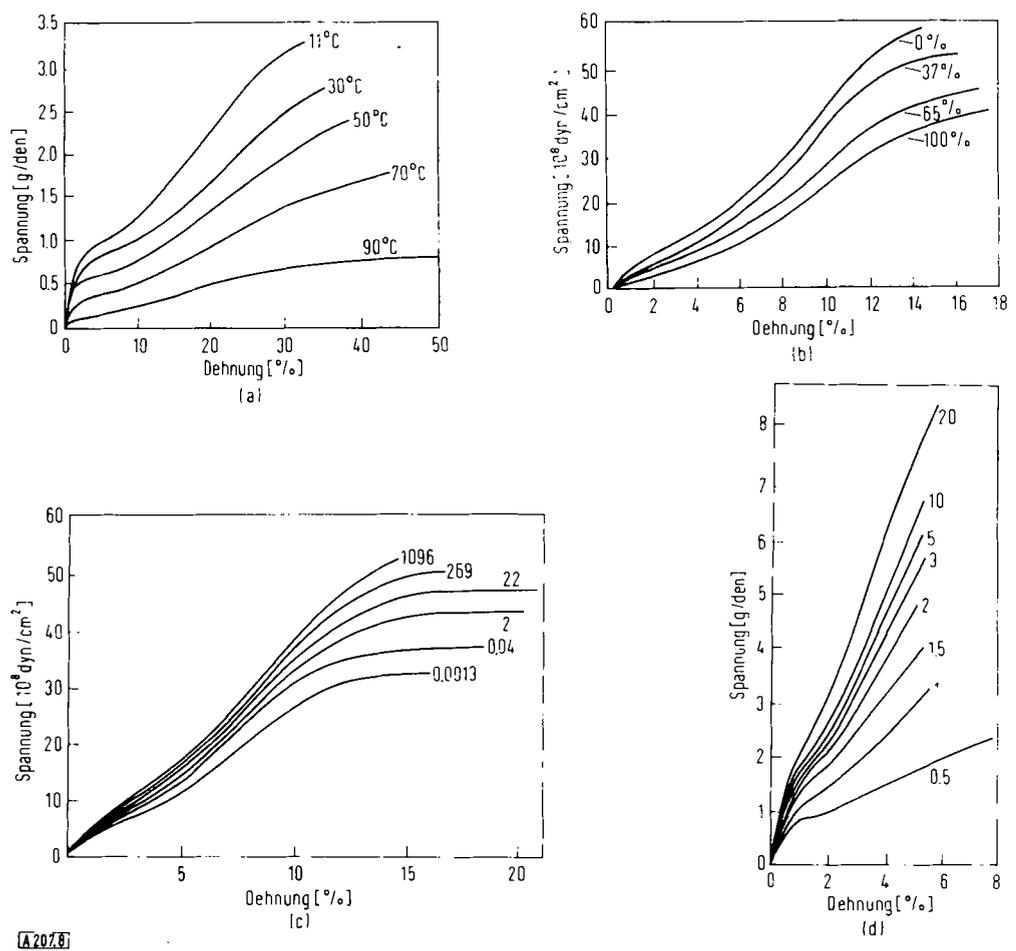


Abb. 8. Spannung-Dehnungs-Kurven
 (a) Einfluß der Temperatur auf eine Acryl-Faser [8]
 (b) Einfluß der Feuchtigkeit auf Nylon 6.6 [9]. Die Zahlen an den Kurven bedeuten relative Luftfeuchtigkeit
 (c) Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf Nylon 6.6 [10]. Die Zahlen an den Kurven bedeuten Dehnungsgeschwindigkeit [%/sec]
 (d) Einfluß der Ver Streckung auf eine Celluloseacetat-Faser [11]. Die Zahlen an den Kurven bedeuten Ver Streckungsgrad

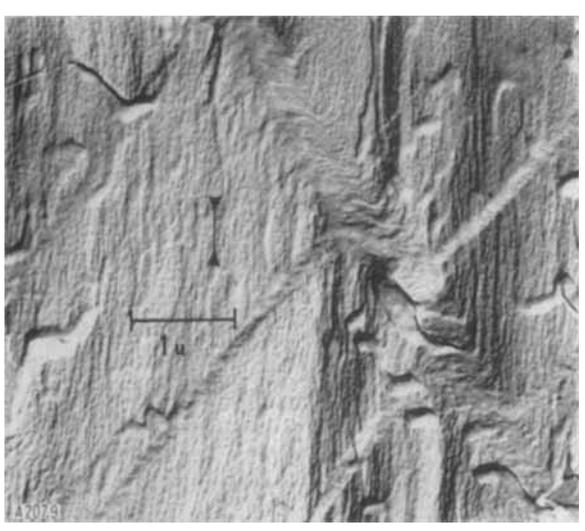


Abb. 9. Überstruktur einer Deformationsbande in Nylon
 [8] S. Yamaguchi u. K. Oyanagi, J. Textile Mach. Soc. Japan 6, 28 (1960).

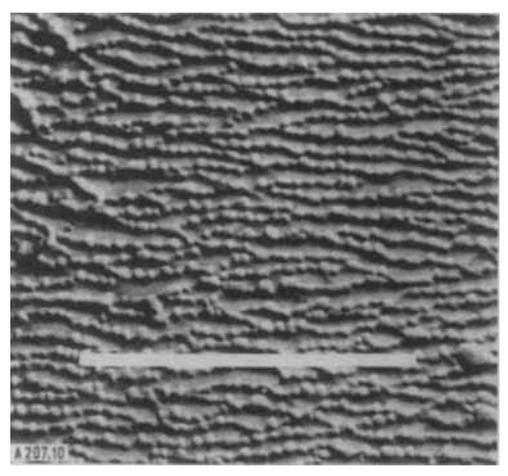


Abb. 10. Überstruktur mit verschiedenem Korrelationsgrad in einer Nylon-Borste. Die Länge des weißen Striches beträgt 1 μ.
 [9] J. Speakman u. A. Saville, J. Textile Inst. 37, 271 (1946).
 [10] R. Meredith, J. Textile Inst. 45, T 30 (1954).
 [11] B. Sprague u. H. Noether, Textile Res. J. 31, 858 (1961).

zuteilen“ [12]. Schließlich wissen wir auch, daß diese Makrostrukturen sowohl Quellen für Versetzungen als auch Hindernisse für Versetzungsbewegungen sind.

Darauf aufbauend betrachten wir zunächst den Anfang der Spannung-Dehnungs-Kurve, d. h. Dehnungen zwischen 0 und 5 % (Abb. 8). Versetzungsbewegungen werden zunächst in wenigen isolierten Makrostrukturen mit bevorzugter Orientierung einsetzen. Jedoch sind die Hindernisse für größere Bewegungen der Versetzungen beträchtlich, besonders bei tiefen Temperaturen: erstens wegen der Desorientierung der Makrostrukturen und zweitens wegen der angenommenen hohen Versetzungsdichten. Die Bewegung der Versetzung innerhalb dieser Strukturen führt zu folgenden charakteristischen Merkmalen [13]: ein sehr kurzer reinelastischer Bereich und ein (im Vergleich zum reinelastischen Teil der Kurve) langer und ziemlich gekrümmter unelastischer Bereich, in welchem der größte Teil der Deformation reversibel ist. Die mittlere innere Spannung, die eine Versetzung in Gegenwart anderer Versetzungen erfährt, ist durch folgenden Ausdruck [14] gegeben:

$$\tau_i \approx \gamma G b \sqrt{N}$$

(γ = Proportionalitätsfaktor, geschätzter Wert = 0,1; G = Schermodul; b = Burgers-Vektor $\approx 2 \cdot 10^{-7}$ cm; N = Dichte der Versetzungen $\approx 1/r^2$; r = Abstand zwischen den Versetzungen). Wenn wir die Abmessungen der Makrostrukturen als maximalen Abstand zwischen den Versetzungen annehmen, dann schätzen wir, daß N einen Wert zwischen 10^{10} und $10^{12}/\text{cm}^2$ hat. Man erhält für r Werte von 500 und 200 Å, für τ_i/G Werte von 0,004 bis 0,01. Das ist etwa die Größenordnung, die man für das Verhältnis von Zugspannung zum Zugmodul findet, wo sich die Spannung-Dehnungs-Kurve deutlich krümmt. In diesem Bereich treten die Deformationsprozesse größtenteils innerhalb der Makrostrukturen auf, was zu beträchtlichen Veränderungen der Orientierung führt, die man tatsächlich im Anfangsteil des Spannung-Dehnungs-Diagramms besonders stark beobachtet. Ferner ist es klar, daß die Relaxationsprozesse in den Gleitebenen und an den Grenzen der kleinen Makrostrukturen sowie auch gegenseitige Vernichtung der Versetzungen verschiedene Möglichkeiten für Energieverluste und Spannungs-Relaxation erlauben. Schließlich wird die Temperaturabhängigkeit der Spannung-Dehnungs-Kurve in diesem Bereich hauptsächlich von der Temperaturabhängigkeit des Schermoduls bestimmt sein, vorausgesetzt, daß die Versetzungsdichte nicht zu temperaturempfindlich ist; auch das stimmt mit der experimentellen Beobachtung überein (Abb. 8).

Die Deformationen, die sich in den Anfangsteilen der Spannung-Dehnungs-Kurve aus den oben angeführten Gründen entwickeln, können nicht weit fortschreiten; so ist z. B. der Prozeß des leichten Gleitens, der für Einkristalle so charakteristisch ist, ausgeschlossen. Es folgt also, daß weitere Deformationen durch intra-

granulare Verfestigung zustandekommen. Die Tatsache, daß dieser Teil der Spannung-Dehnungs-Kurve so sehr von der Vorgeschichte des Materials abhängt (z. B. von der Ver Streckung, den Abschreckungsbedingungen und der Nachbehandlung) zeigt deutlich, daß physikalische Faktoren, wie Versetzungen und Versetzungsanordnungen eine wichtige, wenn nicht die wichtigste Rolle in diesem Teil der Spannungs-Dehnungs-Kurve spielen. Wenn wir nach *Friedel* [15] diese intragranulare Verfestigung mit der Verfestigung im zweiten Bereich von Einkristallen identifizieren, können wir die Größe des Verfestigungskoeffizienten in diesem Bereich abschätzen:

$$\frac{\Theta_{II}}{G} \approx \gamma \sqrt{\frac{n \cdot b}{\Lambda}}$$

(n = Anzahl der Versetzungsschleifen; Λ = mittlere Länge der Versetzungsschleife; γ = Proportionalitätsfaktor = 0,1; b = Burgers-Vektor). Nimmt man für n einen Wert zwischen 100 und 200 (wie er für viele Kristalle in diesem Deformationsbereich bestätigt wurde) und für Λ den gleichen Wert an, wie für die Abmessungen der Makrostrukturen (was ein Maximalwert für Λ wäre), dann erhält man einen Koeffizienten Θ_{II}/G zwischen 0,1 und 1,0. Ferner kann gezeigt werden, daß dieser Koeffizient temperaturabhängig ist. In diesem Bereich der Spannung-Dehnungs-Kurve verzerren sich die Überstrukturen; dies hat zur Folge 1. daß die Deformationen mehr und mehr reversibel werden und 2. daß man beträchtliche Verbreiterungen der Linienbreite der Weitwinkel-Röntgendiagramme erhält. Alle diese Folgerungen stimmen gut mit den experimentellen Beobachtungen überein.

Im letzten Bereich der Spannung-Dehnungs-Kurve werden die starken Anhäufungen von Versetzungen überwunden und die Verhärtung nimmt ab [16]. Für Stoffe mit wenigen erlaubten Gleitsystemen ist dieser Bereich besonders temperaturabhängig. Die Hindernisse werden jetzt nur noch mit Hilfe von thermischen Schwankungen überwunden. Die Fähigkeit eines Materials zu Deformationsprozessen dieser Art wird nicht nur von der Stärke und der Anzahl dieser Hindernisse bestimmt, sondern hängt auch stark von den Aktivierungsenergien ab, die erforderlich sind, um die Hindernisse zu überwinden. Die Kombination dieser zwei Faktoren macht diesen Teil der Spannung-Dehnungs-Kurve so außerordentlich abhängig von den Einzelheiten der Festkörper-Struktur.

Wir haben nicht von den amorphen Bezirken gesprochen, aber es ist klar, daß Versetzungen und Versetzungswälder (die letzteren bilden sich besonders an den Grenzen der Makrostrukturen) vom atomaren Gesichtspunkt aus viele Ähnlichkeiten mit den amorphen Bezirken haben; wobei noch betont werden muß, daß Versetzungen und Versetzungswälder keinen Konflikt mit der Thermodynamik hervorrufen, da man sie ja nicht als eine neue Phase ansieht. Der Unterschied zwischen unserem Modell und den älteren Vorstellungen liegt also nicht in der Annahme „ungeordneter“ Gebiete. Er besteht grundsätzlich darin, daß wir diesen Gebieten gewisse dynamische Eigenschaften geben, d. h. sie können sich gesetzmäßig bewegen und wandern durch die geordneten Gebiete.

Eingegangen am 30. April 1962 [A 207]

[12] *D. McLean*: Grain Boundaries in Metals. Oxford University Press, London 1957, S. 203.

[13] *A. H. Cottrell*: Dislocations and Plastic Flow in Crystals Oxford University Press, London 1953, S. 107.

[14] *H. G. van Bueren*: Imperfections in Crystals. North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1960, S. 146.

[15] *V. Friedel*: Les Dislocations. Gauthier-Villars, Paris 1956.

[16] *A. Seeger*, Philos. Mag. 46, 1194 (1955).