

Eine einheitliche Darstellung der optischen Anisotropie von Folien und Fasern[*]

VON DR. IR. H. DE VRIES

ZENTRALES FORSCHUNGSIINSTITUT DER ALGEMENE KUNSTSTOFDE UNIE N. V.
UND KONZERNGESELLSCHAFTEN, ARNHEM, NIEDERLANDE

Hilfsmittel zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Folien und Fasern ist die Doppelbrechung, die durch die Orientierung der Moleküle des Polymeren verursacht wird. Zur Auswertung der Messungen werden die Ergebnisse in einem Netz von gleichseitigen Dreiecken graphisch dargestellt. Auf übersichtliche Weise kann der ein- oder zweiachsige Doppelbrechungszustand abgelesen werden und also der Einfluß der Prozeßvariablen auf die Doppelbrechung verfolgt werden. Die angewendeten Meßmethoden werden kurz besprochen und einige Resultate von Messungen an Fasern, Cellulose- und Polyesterfolien werden in der erwähnten Graphik gezeigt. An Hand einer spannungsoptischen Betrachtung wird eine qualitative Erklärung der gegenseitigen Lage der Meßpunkte in der Graphik gegeben. Zur Unterstützung des Vorstellungsvermögens wurde ein Modell der zu den verschiedenen Doppelbrechungszuständen gehörenden Orientierung angefertigt. Wenn man annimmt, daß die Kettenelemente rotations-symmetrische Polarisierbarkeit in bezug auf die primären Bindungen besitzen, kann man den Orientierungszustand auf einer Einheitskugel notieren. Diese Kugeln werden an den zugehörigen Stellen auf dem Rahmen der Doppelbrechungs-graphik angeordnet.

1. Einleitung

Die Doppelbrechung gibt bei Kunstfasern und Folien Aufschluß über die Orientierung der Makromoleküle. Sie kann daher ein nützliches Hilfsmittel zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften dieser Produkte sein. So weist z.B. eine starke Orientierung in einer Richtung auf eine große Festigkeit in dieser Richtung hin.

Die Doppelbrechung kann auch dazu dienen, den Herstellungsprozeß von Fasern und Folien zu verfolgen. Während Fasern eine mehr oder weniger starke Rotationssymmetrie um die Faserachse aufweisen und die Doppelbrechung dort in ihrer einfachsten Form, nämlich der einachsigen, erscheint, ist sie bei Folien komplizierter.

Folien besitzen infolge der Herstellungsmethode drei zweizählige Symmetrieachsen, und zwar in der Längsrichtung, der Breitenrichtung und in der Richtung der Dicke; dies hat zweiachsige Doppelbrechung zur Folge. Folien sollen häufig in allen Richtungen der Fläche gleiche mechanische Eigenschaften haben ("balanced film"). Eine solche Folie zeigt unter senkrechtem Lichteinfall keine Doppelbrechung, im Gegensatz zu Fasern, bei denen eine starke Orientierung in Richtung der Faserachse, angestrebt wird, was bei senkrechtem Lichteinfall eine hohe Doppelbrechung zur Folge hat. Ein idealer "balanced film" ist aber nicht optisch isotrop, sondern einachsig doppelbrechend. Seine optische Achse steht senkrecht zur Folienfläche.

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

2. Doppelbrechung

Infolge der Orientierung der Makromoleküle wird Licht, das sich durch eine Folie oder Faser fortpflanzt, in zwei zueinander senkrechten Richtungen polarisiert. Die Brechungsindizes n_1 und n_2 , die zwei auf diese Weise entstandenen Komponenten sind im allgemeinen ungleich, so daß über einen Abstand d ein Gangunterschied

$$R = (n_1 - n_2) d \quad (1)$$

entsteht. Diese Erscheinung wird Doppelbrechung genannt. Wenn man die zu einer Fortpflanzungsrichtung, F , der Wellenfronten gehörenden Brechungsindizes, n_1 und n_2 , nach Schwingungsrichtung und Größe als Radiusvektoren von einem Punkt 0 aus aufträgt, so ist die durch die Enden dieser Radiusvektoren bestimmte Fläche ein Ellipsoid mit dem Mittelpunkt 0 (Abb. 1). Die zur Fortpflanzungsrichtung F gehörenden Brechungsindizes sind dann den halben Achsen des zu F senkrechten elliptischen Schnittes gleich.

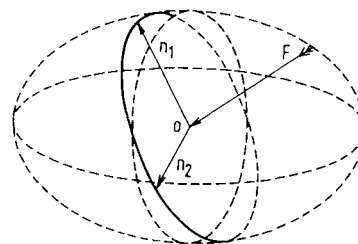


Abb. 1

Abb. 1. Wellennormale F und Brechungsindizes n_1 und n_2

Das auf diese Weise gebildete Ellipsoid gibt eine für unseren Zweck genügende Beschreibung der Doppelbrechung von monochromatischem Licht in einem anisotropen Medium. Es wird das Indexellipsoid genannt. Seine drei Hauptachsen stellen die Hauptbrechungsindizes, n_x , n_y und n_z , des Mediums dar, wobei

$$n_x < n_y < n_z \quad (2)$$

Das Indexellipsoid zeigt, daß die Doppelbrechung für Licht, das sich in der n_x -Richtung fortpflanzt, gleich $n_\gamma - n_\beta$, in der n_β -Richtung gleich $n_\gamma - n_\alpha$ und in der n_γ -Richtung gleich $n_\beta - n_\alpha$ ist. Dies sind die drei Hauptdoppelbrechungswerte des Mediums.

Das Indexellipsoid wird zum Rotationsellipsoid, wenn zwei der drei Brechungsindizes gleich sind, wie dies bei Fasern und bei idealem „balanced film“ der Fall ist. Für Licht, das sich in der Richtung der Symmetrieachse des Indexellipsoids fortpflanzt, tritt dann keine Doppelbrechung auf; diese Richtung wird die optische Achse genannt und das Medium ist „einachsig doppelbrechend“.

Sind die drei Brechungsindizes gleich, so wird das Indexellipsoid zur Kugel. Es versteht sich, daß ein solches Medium nicht doppelbrechend, sondern isotrop ist.

In einem dreiaxigen Ellipsoid sind zwei Schnitte kreisförmig. Die Fortpflanzungsrichtungen F senkrecht zu den kreisförmigen Schnitten liegen in der Ebene durch die größte und die kleinste Achse, also durch n_γ und n_x . Der Radius dieser Kreise ist n_β . In den genannten zwei Richtungen tritt keine Doppelbrechung auf und deshalb nennt man sie optische Achsen. Ein Medium mit drei verschiedenen Hauptbrechungsindizes heißt zweiachsig doppelbrechend.

Den Winkel zwischen den optischen Achsen, der n_γ als Halbierende hat, nennen wir den optischen Achsenwinkel $2V$. Zwischen ihm und den Hauptbrechungsindizes besteht die Beziehung [1]:

$$\sin^2 V = \frac{n_\beta - n_x}{n_\gamma - n_x} \quad (3)$$

Diese Formel ist eine Näherung, die sich auf ein Indexellipsoid bezieht, das nur wenig von einer Kugel abweicht. Bei Polyesterfilmen ergab es sich, daß der größte Fehler bei den nach (3) berechneten Höchstwerten der Hauptdoppelbrechungen weniger als 10 % betrug.

3. Lage des Indexellipsoids

Die Lage des einachsigen Indexellipsoids in einer Faser läßt sich einfach darstellen: die Symmetrieachse läuft parallel zur Faserachse. Bei positiver Doppelbrechung entspricht dies der Richtung des größten, bei negativer Doppelbrechung der des kleinsten Brechungsindex.

Die Lage des dreiachsigen Indexellipsoids in Folien kann am besten an regenerierter Cellulose illustriert werden, deren Fasern positiv einachsig doppelbrechend sind (Abb. 2). Die Figur stellt ein Blöckchen dar, das

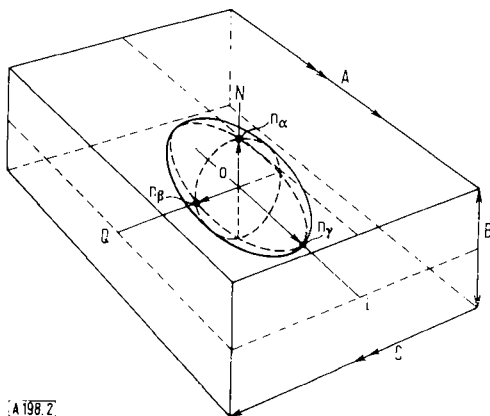


Abb. 2. Lage des Indexellipsoids in der Folie
A – Maschinenrichtung; B – Folienstärke; C – Querrichtung

[1] F. Rinne u. M. Berek: Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop. M. Jänecke, Leipzig 1934.

aus der Folie herausgeschnitten worden ist; die Seitenflächen sind parallel zur Maschinen- oder Längsrichtung (L) und zur Querrichtung (Q). Bei der Cellulose liegt n_γ in der L-Richtung, n_β in der Q-Richtung und n_x in der Normalrichtung (N).

Für senkrecht zur Folie einfallendes Licht ist dann die Hauptdoppelbrechung $n_\gamma - n_\beta = \Delta n_N$. Für Licht, das sich im Film parallel zu Q fortpflanzt, ist $n_\gamma - n_x = \Delta n_Q$. Und für Licht, das sich parallel zu L fortpflanzt, ist $n_\beta - n_x = \Delta n_L$, so daß

$$\Delta n_N + \Delta n_Q + \Delta n_L = 0 \quad (4)$$

Die Ebene der optischen Achsen steht in diesem Fall senkrecht zu Q, die Projektion der optischen Achsen zur Folienfläche liegt in der L-Richtung.

Bei Polyesterfolien [*], die im Gegensatz zu Cellulosefolien nicht nur in der Längsrichtung, sondern auch in der Querrichtung verstreckt werden, kann ein idealer „balanced film“ realisiert oder dieser Zustand sogar überschritten werden. Der ideale „balanced film“ aus Polyäthylenterephthalat, das positiv einachsig Fasern gibt ($\Delta n_N = -\Delta n_Q$; $\Delta n_L = 0$), ist negativ einachsig und die optische Achse steht senkrecht zur Filmfläche ($\Delta n_N = 0$; $\Delta n_Q = -\Delta n_L$). Bei größerer Verstreckung in der Querrichtung wird der Film wieder zweiachsig doppelbrechend; jetzt steht jedoch die Ebene der optischen Achsen senkrecht zu L und es gilt

$$\Delta n_N = n_\beta - n_\gamma$$

$$\Delta n_Q = n_\beta - n_x$$

$$\Delta n_L = n_x - n_\gamma$$

Schließlich läßt sich ein mittlerer Brechungsindex definieren, der namentlich bei Cellulosefolien eine Rolle spielt und der nach Hermans [2] dem Brechungsindex n_{iso} des Mediums in einem imaginären isotropen Zustand (erhalten durch Beseitigung der Molekularorientierung) gleichgesetzt werden kann:

$$n = 1/3 (n_x + n_\beta + n_\gamma) = n_{iso} \quad (5)$$

Mit diesem Ausdruck ergibt sich für die mittlere Doppelbrechung für Licht, das sich parallel zur Oberfläche in der Folie fortpflanzt:

$$1/2 (\Delta n_L - \Delta n_Q) = 1/2 (n_{iso} - n_x) \quad (6)$$

oder

$$n_{iso} - n_x = 1/3 (\Delta n_L - \Delta n_Q) \quad (7)$$

4. Meßmethoden

Bei der Messung der Doppelbrechung (Δn) von Folien und Fasern handelt es sich um die Bestimmung des Gangunterschiedes, der Dicke und der Richtung der optischen Achsen. Da bei einigen Polymeren, u. a. beim Polyäthylenterephthalat Dispersion der Doppelbrechung auftreten kann, wurde mit monochromatischem Licht (grüne Quecksilberlinie) gemessen. Weißes Licht wurde nur verwendet, um die ganzen Wellenlängen des Gangunterschiedes zu ermitteln. Bei Fasern ist diese Messung verhältnismäßig einfach, da angenommen werden darf, daß sie einachsig-doppelbrechend sind und die

[*] Polyäthylenterephthalat.

[2] P. H. Hermans: Physics and Chemistry of Cellulose Fibres. Elsevier, Amsterdam 1949.

Achse in der Längsrichtung der Faser liegt. Bei Reyon erfordert die Bestimmung der Doppelbrechung infolge des sehr ungleichmäßigen Querschnittes mehr Arbeit als bei den zylindrischen Polyesterfasern [3].

Bei Folien wird die Messung der Doppelbrechung komplizierter als bei Fasern. Zur Bestimmung des Gangunterschiedes haben wir ein Polarisationsmikroskop mit einem Babinet'schen Kompensator verwendet. Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung des Gangunterschiedes für Licht, das sich parallel zur Folienebene fortpflanzt.

Nachdem man die Auslöschungsrichtungen in der Folie bestimmt hat, könnte man den Gangunterschied an Querschnitten der Folie in diesen zwei Richtungen senkrecht zur Folienebene bestimmen [4]. Da wir uns aber nur für das Mittel der Doppelbrechung über die ganze Foliendicke interessieren, haben wir statt dieser viel Arbeit erfordernden Methode das Verfahren von Spence [5] verwendet. Es ließ sich durch vorherige Bestimmung der Auslöschungsrichtungen und Einbettung der Folie im richtigen Stand in einen zylindrischen Drehtisch aus Polymethylmetacrylat vereinfachen. Die Folie kann in diesem Drehtisch unter dem Polarisationsmikroskop um eine der Auslöschungsrichtungen gedreht werden.

Durch graphische Extrapolation, die ausführlich von Spence beschrieben wird, konnten auf diese Weise Δn_N , Δn_Q , Δn_L und $\sin^2 V$ bestimmt werden.

5. Graphische Darstellung

Um ein übersichtliches Bild der Doppelbrechungszustände von Folien und Fasern zu erhalten, haben wir ein Netz von gleichseitigen Dreiecken verwendet (Abb. 3). Auf diesem Netz können die drei Hauptdoppelbrechungswerte im gleichen Maßstab angegeben werden. Der Ursprung (O) stellt den isotropen Zustand dar. Von ihm aus wird Δn_N in vertikaler Richtung aufgetragen (12 Uhr auf dem Zifferblatt einer Uhr), Δn_L unter einem Winkel von 120° (4 Uhr) und Δn_Q unter einem Winkel von 240° (8 Uhr). Die zu diesen drei Richtungen senk-

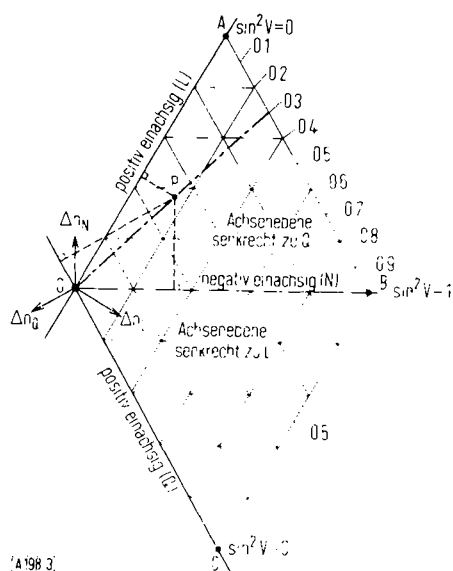


Abb. 3. Graphische Darstellung der Doppelbrechung von Folien und Fasern

[3] R. C. Faust in R. Meredith u. J. W. Hearle: Physical Methods of Investigating Textiles. Textile Book Publ., London 1959.

[4] V. C. Haskell u. D. K. Owens, J. appl. polymer Sci. 4, 225 (1960).

[5] J. Spence, J. phys. Chemistry 43, 865 (1939).

rechten Seiten der gleichseitigen Dreiecke des Netzes sind dann Linien von gleicher Hauptdoppelbrechung oder Δn_N , Δn_Q und Δn_L . Drei Linien sind ausgezeichnet: OA, auf welcher $\Delta n_L = 0$ und $\Delta n_N = -\Delta n_Q$ (auf dieser Linie liegen die Meßpunkte von Fasern: positiv einachsig); OB, auf welcher $\Delta n_N = 0$ und $\Delta n_L = -\Delta n_Q$ (auf dieser Linie liegen die Meßpunkte der idealen "balanced films": negativ einachsig); OC, auf welcher der Grenzfall der positiv einachsigen Orientierung in der Querrichtung liegt. Zwischen OA und OB liegen die Meßpunkte zweiachsig doppelbrechender Folien, für welche die Ebene durch die optischen Achsen senkrecht zu Q steht. Zwischen OB und OC liegen die Meßpunkte für Folien, in welchen diese Ebene senkrecht zu L steht. Geometrisch läßt sich zeigen, daß Radiallinien durch O Linien mit konstantem Achsenwinkel sind. Auf einer Linie parallel zu OC oder OA, z. B. AB, kann eine lineare Skala von $\sin^2 V$ gezeichnet werden. Die Formel für $\sin^2 V$ (Gl. 3) zeigt sofort, daß auf OA und OC $\sin^2 V = 0$ ist und auf OB $\sin^2 V = 1$ sein muß.

Da $n_{iso} - n_\alpha$ in direktem Verhältnis zum Mittel von Δn_Q und Δn_L steht (Gl. 7), sind die Senkrechten auf OB Linien von konstantem $n_{iso} - n_\alpha$.

6. Meßergebnisse

Fasern und Folien aus regenerierter Cellulose (Viskose-reyon, Viskose und Kupferoxydammoniak-Cellulose) und aus Polyester [Poly-(äthylenglykol-terephthalat)] wurden in lufttrocknem Zustand, d. h. bei 65 % relativer Feuchtigkeit und 20°C , untersucht. Die Fasern sind positiv einachsig doppelbrechend und auch die Folien passen ganz in die gegebene Darstellungsweise.

a) Cellulosefolien

Cellulosefolien werden nicht in der Breitenrichtung verstrekt. Alle Meßpunkte lassen sich daher im oberen Teil des Netzes (Abb. 3) zwischen OA und OB unterbringen.

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse von Messungen an Folien aus Viskose und Kupferoxydammoniak-Cellulose. Beide Folien enthalten Weichmacher, wofür nicht korrigiert wurde; bei der Berechnung der Doppelbrechung wurde aber berücksichtigt, daß eine nicht-doppelbrechende Lackschicht vorhanden war. Es fällt auf, daß die Meßpunkte in zwei Spalten gruppiert sind: für Viskosefolien in der linken, für Folien Kupferoxydammoniak-Cellulose in der rechten Spalte. Dies bedeutet, daß für Viskosefolien $n_{iso} - n_\alpha$ einen niedrigeren Wert hat als für Folien aus Kupferoxydammoniak-Cellulose: für Viskosefolien liegt $n_{iso} - n_\alpha$ zwischen $50 \cdot 10^{-4}$ und $60 \cdot 10^{-4}$, für Folien aus Kupferoxydammoniak-Cellulose zwischen $70 \cdot 10^{-4}$ und $90 \cdot 10^{-4}$. Aus den Messungen der Brechungsindizes n_γ und n_β mit Hilfe eines Interferenzmikroskops (Baker) ergab es sich, daß in beiden Fällen n_{iso} denselben Wert hatte, und zwar $\overline{n_{iso}} = 1,5300$ (für die grüne Quecksilberlinie) mit einer Standardabweichung von $12 \cdot 10^{-4}$.

Der Unterschied in den Werten von $n_{iso} - n_x$ ist also darauf zurückzuführen, daß der Wert von n_x für die Viskosefolien höher ist als für Folien aus Kupferoxydammoniak-Cellulose.

Ein Vergleich zwischen Viskosefolien und Folien aus Kupferoxydammoniak-Cellulose veröffentlichte *Bandel* [6].

Weiter ergibt sich aus Messungen über die ganze Breite der Folie, daß $\sin^2 V$ an den Rändern am niedrigsten ($n_\gamma - n_\beta$ am höchsten) und in der Mitte am höchsten ist [4, 7]. Die Ränder neigen also am meisten zu dem Zustand, in dem sich Fasern befinden. Wenn man die

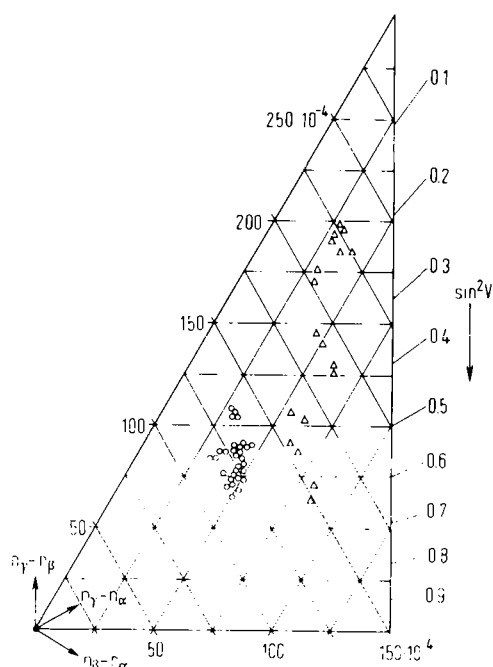


Abb. 4. Doppelbrechung verschiedener Cellulosefolien.
 Δ Folien aus Kupferoxydammoniak-Cellulose; \circ Viskosefolien

Querzusammenziehung der Folie verhindert, um die Anisotropie in der Folienfläche zu verringern, so findet man eine Doppelbrechung mit niedrigeren Werten für $n_\gamma - n_\beta$ und höheren Werten für $\sin^2 V$ als bei den Folien, die auf Maschinen ohne derartige Vorkehrungen hergestellt worden sind. Der Unterschied zwischen Rand und Mitte bleibt aber bestehen. Das Verhindern der Querzusammenziehung kann als Versuch betrachtet werden, dem „balanced film“ nahezukommen. Dies wird in Abb. 4 durch die unteren 6 Punkte in der Spalte der Folien aus Kupferoxydammoniak-Cellulose illustriert. Zwischen der Doppelbrechung von Viskoseylon und Kupferoxydammoniakreylon findet man keinen charakteristischen Unterschied: die Punkte liegen alle auf der Linie OA zwischen $250 \cdot 10^{-4}$ und $400 \cdot 10^{-4}$; für nicht verstrecktes Viskoseylon haben wir Werte zwischen $100 \cdot 10^{-4}$ und $200 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

b) Polyesterfolien

Die Doppelbrechungswerte von Polyesterfasern und -folien betragen immer ein Vielfaches der Werte bei regenerierter Cellulose. Wie bei dieser liegen die Meß-

punkte für Polyesterfasern auf der Linie OA für positiv einachsige Doppelbrechung, und zwar für nichtverstreckte Fasern zwischen $50 \cdot 10^{-4}$ und $60 \cdot 10^{-4}$, für verstreckte Fasern zwischen $1500 \cdot 10^{-4}$ und $2400 \cdot 10^{-4}$. Der Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Verstreckung von Polyesterfasern wurde von uns anderswo ausführlich behandelt [8]. Unverstreckte Folien sind vollständig isotrop.

Eine Komplikation ist, daß die Längsrichtung, wie wir sie definiert haben, bei Polyesterfolien nicht wie bei Cellulosefolien immer mit der Längsrichtung der Rolle, auf welcher das Produkt geliefert wird, zusammenfällt. Die L-Richtung bildet dann einen Winkel mit der Rollenachse, der wahrscheinlich durch eine Verkürzung bei der Verstreckung in Querrichtung entsteht. Abb. 5 zeigt die Resultate von Messungen an verstreckten Folien. Verstreckung in der Längsrichtung hatte ebenso wie Verstreckung in der Querrichtung einen Achsenwinkel mit $\sin^2 V \approx 0,1$ zur Folge. Die Meßpunkte der in der Querrichtung verstreckten Folien liegen aber im Sektor BOC, weil die Ebene der optischen Achsen dann senkrecht zur Längsrichtung (L) steht. Die Verstreckung in der Längsrichtung beeinflusst Δn_N und Δn_Q , hat aber nur einen geringen Einfluß auf Δn_L . Für die Verstreckung in Querrichtung gilt bei Vertauschung von Δn_Q und Δn_L sinngemäß das gleiche. Die Doppelbrechung von Folien, die zuerst in Längs- und danach in Querrichtung verstreckt worden sind, ändert sich additiv: die zweite Verstreckung verschiebt die Meßpunkte ebenso stark und in etwa der gleichen Richtung wie die gleiche Verstreckung in Querrichtung allein.

Bei richtiger Kombination von Verstreckung in Längs- und Querrichtung kann es also gelingen, gerade in den negativ einachsigen Zustand zu kommen, d.h. einen „balanced film“ zu erhalten. Bei zu großer Verstreckung in Querrichtung schießt man über das Ziel hinaus.

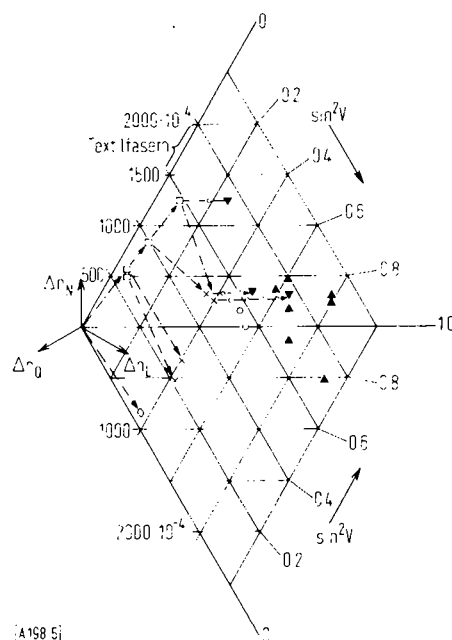


Abb. 5. Doppelbrechung von Polyester-Folien und -Fasern
 \square In Längsrichtung verstreckt; \diamond In Querrichtung verstreckt;
 \circ Nacheinander in Längs- und Querrichtung verstreckt; \circ Geblasen, allseitig verstreckt; \bullet Fixiert; \blacktriangle Käufliche Folien

[8] H. de Vries, J. polymer. Sci. 34, 761 (1959).

Um gleichzeitig in allen Richtungen verstreckte Folie zu erhalten, haben wir unverstreckte Folie zwischen einem Flanschring und einer Platte eingeklemmt und in einem Ofen aufgeblasen. Die Mitte des auf diese Weise gebildeten Ballons gab Doppelbrechungswerte, die auf oder in der Nähe der Linie OB lagen.

Eine Hitzebehandlung bei konstanter Länge und Breite zur Fixierung des verstreckten Zustandes hat zur Folge, daß sich die Meßpunkte nach rechts verschieben.

Wie Abb. 5 zeigt, sind käuflich erhältliche Folien nach dem optischen Kriterium in den meisten Fällen noch keine idealen „balanced films“. Cellulosefolien haben Werte von $\sin^2 V$, die zwischen denen der ein- und zweiseitig verstreckten Polyesterfolien liegen.

7. Spannungsoptische Erläuterung der Diagramme

Die Stellen, welche die Meßpunkte einer Serie von Folien relativ zueinander im Diagramm einnehmen, können qualitativ mit den Grundregeln der Spannungsoptik erklärt werden. Denn die Anisotropie kann als Folge der großen eingefrorenen Spannungen, die bei der Herstellung durch Verstreckung und Zusammenziehung in der Folie entstanden sind, betrachtet werden.

Bezeichnet man die eingefrorenen Spannungen in den drei Hauptrichtungen N, Q und L mit σ_N , σ_Q und σ_L und nimmt an, daß n_{iso} (Gl. 5) einen konstanten Wert hat, so gelten für die Hauptdoppelbrechungen die bekannten Beziehungen [9]:

$$\Delta n_N = c (\sigma_L - \sigma_Q) \quad (8)$$

$$\Delta n_Q = c (\sigma_N - \sigma_L) \quad (9)$$

$$\Delta n_L = c (\sigma_Q - \sigma_N) \quad (10)$$

wobei c der spannungsoptische Koeffizient ist.

Nimmt man weiter an, daß die eingefrorenen Spannungen ebenso superponiert werden dürfen wie die äußeren Spannungen, so läßt sich mit den Gleichungen (8), (9) und (10) ermitteln, welche Verschiebungen der Meßpunkte durch Verformungen der Folien in der L- oder Q-Richtung verursacht werden.

Die endlichen Änderungen in Δn und σ werden dabei mit $D\Delta n$ und $D\sigma$ bezeichnet. Über die Größe dieser Verschiebungen läßt sich nichts aussagen, weil der spannungsoptische Koeffizient und die Beziehung zu den Streckverhältnissen an Folien nicht bestimmt wurden. Nur an einigen Chemiefasern haben wir die Beziehung zwischen Verstreckung und Doppelbrechung

[9] D. C. Drucker in M. Hetényi: Handbook of Experimental Stress Analysis. Wiley, New York 1950.

Schema 1. Spannungsoptische Effekte in Folien.

Bearbeitung	Spannungsoptischer Effekt	Verschiebung im Diagramm	
a) Verstreckung in L-Richtung; $D\sigma_N = 0$; $D\sigma_Q = 0$	$D\Delta n_N = c D\sigma_L = -D\Delta n_Q$ $D\Delta n_L = 0$	auf oder parallel zu OA	
b) Verstreckung in Q-Richtung $D\sigma_N = 0$; $D\sigma_L = 0$	$D\Delta n_N = -c D\sigma_Q = -D\Delta n_L$ $D\Delta n_Q = 0$	parallel zu OC	
c) Gleichgroße Verstreckung in L- und Q-Richtung; $D\sigma_L = D\sigma_Q$; $D\sigma_N = 0$	$\Delta n_N = \text{const.}$ $D\Delta n_L = -D\Delta n_Q$	auf oder parallel zu OB	
d) Verstreckung in L- und Q-Richtung in konstantem Verhältnis; $D\sigma_N = 0$	$D\Delta n_Q : D\Delta n_L = \text{const.}$ also $\sin^2 V = \text{const.}$	entlang einer Linie durch O	
e) Verstreckung in L-Richtung; Breite konstant; $D\sigma_N = 0$; $D\sigma_L = 2 D\sigma_Q$	$D\Delta n_N = D\Delta n_L$	auf der oder parallel zur Halbierenden von $\angle AOB$	
f) Verstreckung in Q-Richtung Länge konstant; $D\sigma_N = 0$; $D\sigma_Q = 2 D\sigma_L$	$D\Delta n_N = -D\Delta n_Q$	auf der oder parallel zur Halbierenden von $\angle BOC$	
g) Verstreckung in L-Richtung; gleichgroße Zusammenziehung in Q-Richtung, oder umgekehrt; $D\sigma_N = 0$; $D\sigma_L = -D\sigma_Q$; reiner Schub	$D\Delta n_Q = D\Delta n_L$	senkrecht zu OB	

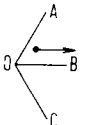
untersucht [8]. Dabei ergab sich eine empirische Beziehung, die man als einfachen Grenzfall der Beziehung, die für Folien gefunden werden könnte, betrachten muß. Gestützt auf die im Abschnitt 6 beschriebenen empirischen Daten konnte als Hypothese das Schema 1 aufgestellt werden.

Die Beobachtungen lassen sich großenteils im obigen Schema unterbringen. Fall a) mit einer Verschiebung der Meßpunkte entlang OA ist typisch für die Verstreckung von Fasern. Dazu gibt es im Fall b) kein reelles Pendant (Verschiebung der Meßpunkte entlang OC). Fall b) ist wohl, ebenso wie Fall a), als Grenzfall der Verstreckung von Folien in einer Richtung zu betrachten. In L- oder Q-Richtung verstreckte Polyäthylenglykolyterephthalat-Folien können als die zwischen a) und c) oder b) und f) liegenden Fälle d) aufgefaßt werden, d. h. als Fälle mit Hinderung der Quer- bzw. Längszusammenziehung.

Fall c) beschreibt die allseitige Verstreckung der Ballonmitte von Folie aus Polyäthylenglykolyterephthalat. Hinderung der Zusammenziehung in L- oder Q-Richtung hat ebenfalls den Effekt von Verstreckung in diesen Richtungen im Sinne des Schemas. Die Mitte einer Folie aus regenerierter Cellulose, gerechnet von O aus, kommt Fall e) nahe, an den Rändern dieser Folien ist Fall d) verwirklicht.

Für Fall g) können wir keine Beispiele anführen.

Bisher wurde der Einfluß der Fixierung nicht berücksichtigt. Bei der Fixierung nimmt n_{iso} zu. Wir nehmen nun an, daß bei Fixierung ohne Zusammenziehung in L- und Q-Richtung die Brechungsindizes n_L und n_Q um den gleichen Betrag und stärker als n_N zunehmen, so daß Δn_N sich nicht ändert und Δn_L sowie Δn_Q um den absolut gleichen Betrag zunehmen. Wir können also als letzte Möglichkeit der Verschiebung eines Meßpunktes im Diagramm den Fall h) in das Schema aufnehmen:

Bearbeitung	Änderung der Doppelbrechung	Verschiebung im Diagramm	
h) Fixierung bei konstanter Länge und Breite	$D \Delta n_N = 0$ $D \Delta n_L = -D \Delta n_Q$	parallel zu OB	

8. Die Orientierung der Makromoleküle

In der Einleitung haben wir angedeutet, daß die Doppelbrechung von Folien und Fasern etwas über die Orientierung der Makromoleküle aussagt.

Ein vollständiges Bild des Orientierungszustandes läßt sich durch Messung der Doppelbrechung allein nicht gewinnen. Einfachheit halber nehmen wir aber für die folgende Betrachtung an, daß das Polarisationsellipsoid der Kettenelemente Rotationssymmetrie um die primären Bindungen besitzt. Diese Betrachtungsweise wurde von J. J. Hermans et al. [10] auf die Orientierung von Cellulosefasern angewendet und kann allgemein auf Folien übertragen werden. Unterscheiden wir den Winkel ξ , den ein Kettenelement mit der Längsrichtung L, und den Winkel ζ , den ein Kettenelement mit der Richtung der Normalen N bildet, so kann man nachweisen, daß im Diagramm auf der Linie OA das mittlere

Sinusquadrat des Orientierungswinkels ξ zwischen $2/3$ und 0 liegt und auf den Linien senkrecht zu OA konstante Werte hat.

Das mittlere Sinusquadrat des Orientierungswinkels ζ hat konstante Werte auf den Linien mit gleichen Werten für $n_{iso}-n_Q$, und zwar zwischen $2/3$ und 1. Im Ursprung 0 ist sowohl $\sin^2 \xi$ als auch $\sin^2 \zeta$ gleich $2/3$; hier herrscht Isotropie.

Wir wollen nun versuchen, die Orientierung der Kettenelemente in dieser vereinfachten Form mit einem Modell zu illustrieren. Wir verwenden dazu eine Einheitskugel, auf welcher die Richtungen der Kettenelemente durch die Schnittpunkte von Radiusvektoren mit der Kugelfläche angegeben werden [2]. Der Schwarm der Punkte auf der Fläche gibt also ein Bild von der Orientierungsverteilung der Kettenelemente. Das Modell ist aus mehreren solcher Kugeln zusammengesetzt, die auf dem Rahmen des Sektors AOB des Diagramms angeordnet sind; dieser Rahmen wird gebildet durch einige divergente Linien von konstantem $\sin^2 V$ und durch senkrechte Linien von konstanter Differenz $n_{iso}-n_Q$. Jede Kugel stellt die Orientierung einer Folie oder Faser dar, deren Doppelbrechung durch die entsprechende Stelle im Diagramm gekennzeichnet ist siehe (Abb. 6).

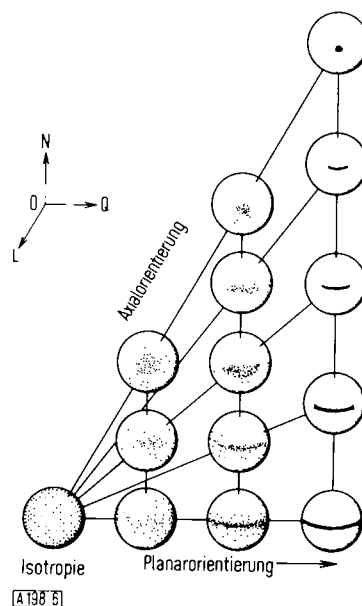


Abb. 6. Modell für Molekularorientierungen in Folien und Fasern

In Abb. 6 denkt man sich die Längsrichtung senkrecht zum Zeichenpapier, die Richtung der Normalen vertikal und die Querrichtung horizontal. Die gezeichnete Verteilungsfunktion der Punkte auf den Einheitskugeln beruht nicht auf einer bestimmten Theorie, sondern auf der Phantasie des Zeichners.

Im linken untern Winkel des Modells sind die Punkte gleichmäßig über alle Richtungen verteilt; diese Kugel stellt also den isotropen Zustand dar. Wenn man an der waagerechten Linie OB entlang nach rechts geht, konzentrieren sich die Punkte in einer immer schmalen Zone und schließlich bleibt nur ein großer Kreis in der Folienfläche übrig. An OB entlang findet eine planare Orientierung statt, wobei $\sin^2 \zeta$ zu eins zunimmt, und also alle Kettenelemente senkrecht zur Normalen stehen. Geht man von einer der Kugeln auf der horizontalen

[10] J. J. Hermans, P. H. Hermans, D. Vermaas u. A. Weidinger, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 65, 427 (1946).

Linie aus nach oben, so begegnet man den zweiachsigen Doppelbrechungszuständen: die Punkte konzentrieren sich innerhalb der Zone immer mehr in einer Richtung zu einem elliptischen Schwarm, der schließlich kreisförmig wird. Hier ist die Orientierung rotationssymmetrisch um die Längsachse geworden (axiale Orientierung) und längs der Hypothenuse des Dreiecks findet man Zustände mit einachsiger Doppelbrechung. In einer Spalte des in Abb. 4 gezeichneten Netzes bleibt also die Orientierung in bezug auf die Normale gleich, $\overline{\sin^2 \zeta}$ konstant, während die Orientierung in bezug auf die Längsrichtung besser wird, wobei $\overline{\sin^2 \zeta}$ abnimmt. Geht man auf der rechten Kathete des Dreiecks in Abb. 6 nach oben, so zieht sich der große Kreis zu einem Kreisbogen zusammen, und schließlich bleibt nur ein Punkt auf der Kugel übrig, der zugleich der Endpunkt der Axialorientierung ist. In diesem Zustand ist $\overline{\sin^2 \zeta} = 0$, d. h. die Ketenelemente sind alle vollkommen parallel zur Längsrichtung orientiert: die „ideale Faserorientierung“.

Wie bereits bemerkt wurde, ist in einer Spalte sowohl die Differenz $n_{\text{iso}} - n_z$ als auch $\overline{\sin^2 \zeta}$ konstant. Die auf der rechten Kathete befindlichen Kugeln stellen also sowohl für die planaren und axialen Zustände als auch für die Übergangszustände ($0 < \sin^2 \zeta < 1$) die höchst erreichbare Orientierung dar.

Wenn wir annehmen, daß der Maximalwert der Doppelbrechung der Fasern

$$(\Delta n_N)_{\text{max}} = M \quad (11)$$

dann folgt, daß

$$1/2 (\Delta n_L - \Delta n_Q)_{\text{max}} = 1/2 M \quad (12)$$

und wegen Gl. (7)

$$(n_{\text{iso}} - n_z)_{\text{max}} = 1/3 M \quad (13)$$

Wir haben uns in dieser Untersuchung auf die Doppelbrechung beschränkt. Unsere Absicht war, daraus in bezug auf die optische Anisotropie von Folien und Fasern größeren Nutzen zu ziehen.

Die in der Einleitung erwähnten Erwartungen konnten noch nicht ganz realisiert werden; als nächsten Schritt planen wir eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Doppelbrechung und den anisotropen mechanischen Eigenschaften von Folien. Als Beispiel dafür kann die Arbeit von Wilson [11] genannt werden. Unsere Betrachtungen über die spannungsoptischen Aspekte und die Orientierungszustände können unzweifelhaft ausgedehnt und vervollkommen werden, da die Doppelbrechung allein kein vollständiges Bild von der Deformation und Orientierung geben kann. Es wird aber nicht möglich sein, die verhältnismäßige Einfachheit unserer Darstellung aufrechtzuerhalten, wenn auch die Resultate anderer Methoden zum Messen der Molekularorientierung berücksichtigt werden. Dies ergibt sich z. B. aus einer Veröffentlichung von Stein [12].

Der Autor dankt der Direktion des Zentralen Forschungsinstituts der A.K.U. und Konzerngesellschaften für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

Eingegangen am 6. März 1962 [A 198]

[11] N. Wilson, J. polymer Sci. 43, 257 (1960).

[12] R. S. Stein, J. polymer Sci. 50, 339 (1961).

Eine neue Verteilungsfunktion und ihre Anwendung auf verschiedene Wissensgebiete[*]

VON DR. A. SIPPEL UND DR. E. HEIM

FORSCHUNGLABORATORIUM DER DEUTSCHE RHODIACETA AG., FREIBURG I. BRSG.

Die Abnahme der Individuenzahl in Kollektiven verschiedener Art (Zerfall von Radionukliden, Zerstörung von Prüfkörpern bei der Materialprüfung, Sterben von Lebewesen, Abnahme von Monomeren bei der Polykondensation u. a.) ist bisher auf mathematisch verschiedene Weise zu behandeln versucht worden. Es wird gezeigt, daß sich eine einfache mathematische Funktion zur Beschreibung der Vorgänge in allen genannten Fällen eignet. Auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie kann sie zur Ermittlung der Verteilung des Polymerisationsgrades in Polykondensaten und zur Berechnung von Verteilungen des Substitutionsgrades bei der partiellen Substitution von Hochpolymeren benutzt werden.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß ein Kollektiv auf zweierlei Art zerstört werden oder altern kann [1]: trägt man die Anzahl N der nach der Zeit t noch überlebenden Individuen gegen die Zeit auf, so verlaufen die Kurven entweder exponentiell oder S-förmig. Wenig später konnten wir am Beispiel der zer-

störenden Prüfung der Querfestigkeit von Textilfasern zeigen, daß beide Arten der Zerstörung lediglich Grenzfälle einer lückenlosen Folge möglicher Zerstörungsarten sind, die sich in dem von uns untersuchten Beispiel durch die Wahl der Belastung realisieren ließen [2]. Auf der Suche nach einer mathematischen Beziehung, welche die Beschreibung aller aus derartigen Untersu-

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

[1] A. Sippel, Melliand Textilber. 41, 1389 (1960).

[2] A. Sippel u. E. Heim, Chemiefasern 11, 116 (1961); Z. ges. Textilind. 64, 6 (1962).