

Riesenperioden in gerecktem Polyäthylen

(Kurze Mitteilung)

Von

O. Kratky, P. J. Schmitz und K. Schier

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 22. Januar 1962)

Im Rahmen der Röntgenuntersuchung von Marlex (melt index 0,9) der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wurde eine Probe in der Weise thermisch vorbehandelt, daß nach einer Erhitzung auf 160° eine langsame Abkühlung (alle 10 Min. um 5°) auf Zimmertemperatur erfolgte. Anschließend wurde die Probe bei 70° maximal, d. i. etwa 1100%, gedehnt.

Zur Röntgenkleinwinkeluntersuchung wurde die von uns entwickelte Kameratype verwendet, die wir als „blendenstreuungsfrei“ bezeichnet hatten¹. Der Eintrittsspalt in das Blendensystem war etwa 0,007 mm breit, der Abstand Präparat—Registrierebene betrug 220 mm, die Länge des gleichmäßig intensiven Teiles des Primärstrahles in der Registrierebene war 5 mm, der Zählrohrspalt hatte eine Länge von 5 mm und eine Breite von 0,018 mm. Das 0,7 mm dicke Präparat wurde so in den Strahl gebracht, daß die Dehnungsrichtung mit der großen Dimension des Primärstrahlquerschnittes zusammenfiel. Es wurden einige Messungen durchgeführt. Für ein Beispiel sind die Meßgrößen in der Tabelle zusammengestellt. Zu den in Spalte 1 angegebenen *m*-Werten (*m* = Abstand von der Strahlmitte in der Registrierebene) sind die gemessenen Impulse/min bei Durchleuchtung des Präparates² (Spalte 2) und für die Blindaufnahme (Spalte 3) aufgeführt. Wir sehen, daß die Blindstreuung, die selbst beim kleinsten, etwa dem *Bragg*schen Wert von 7000 Å entsprechenden Winkel

¹ O. Kratky, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954); **62**, 66 (1958); Kolloid-Z. **144**, 110 (1955); O. Kratky und A. Sekora, Mh. Chem. **85**, 660 (1954); O. Kratky und Z. Skala, Z. Elektrochem. **62**, 73 (1958).

² Für die Registrierung wurde eine käufliche Impulzzähleinrichtung mit Proportionalzählrohr und Impulshöhendiskriminator verwendet.

nur sehr geringe Intensität aufweist, schon bei 4000 \AA praktisch bis auf den Höhenstrahlungsrest abgeklungen ist. Nach Subtraktion der auf Absorption korrigierten Blindstreuung (Schwächung des die Höhenstrahlung übersteigenden Anteiles um den Faktor 1,22) wird die in Spalte 4 verzeichnete Präparatstreuung erhalten. Spalte 5 gibt die *Braggschen* Werte an, die den *m*-Werten entsprechen.

Die Anordnung ist also bis zu wesentlich kleineren Winkeln als bisher angegeben tatsächlich „blendenstreuungsfrei“.

Tabelle 1

<i>m</i> (mm)	Präparat Imp/min	Blindstreuung Imp/min	Präparat korr. Imp/min	<i>Bragg</i> (Å)
0,0485	$30,4 \cdot 10^2$	$1,43 \cdot 10^2$	$29,2 \cdot 10^2$	7000
0,0605	$24,2 \cdot 10^2$	37	$23,9 \cdot 10^2$	5600
0,0725	$14,55 \cdot 10^2$	16	$14,4 \cdot 10^2$	4670
0,0845	$12,8 \cdot 10^2$	20	$12,6 \cdot 10^2$	4010
0,0965	$9,99 \cdot 10^2$	} = S	$9,91 \cdot 10^2$	3510
0,109	$7,69 \cdot 10^2$		$7,61 \cdot 10^2$	3110
0,121	$6,62 \cdot 10^2$		$6,54 \cdot 10^2$	2800
0,133	$5,5 \cdot 10^2$		$5,42 \cdot 10^2$	2550
0,145	$4,74 \cdot 10^2$		$4,66 \cdot 10^2$	2340
0,157	$4,02 \cdot 10^2$		$3,94 \cdot 10^2$	2160
0,169	$3,41 \cdot 10^2$		$3,33 \cdot 10^2$	2010
0,181	$2,93 \cdot 10^2$		$2,85 \cdot 10^2$	1875
0,193	$2,82 \cdot 10^2$		$2,74 \cdot 10^2$	1750
0,206	$2,22 \cdot 10^2$		$2,14 \cdot 10^2$	1630
0,218	$1,96 \cdot 10^2$		$1,88 \cdot 10^2$	1555
0,230	$1,75 \cdot 10^2$		$1,67 \cdot 10^2$	1475

Die durch Spalte 4 festgelegte Streukurve zeigt bei $D \approx 4000 \text{ \AA}$ eine deutliche Inflexion. Die experimentellen Werte sind vom Kollimationseinfluß zu befreien³. Eine Längsentschmierung ist wegen der guten Orientierung des Präparates nicht notwendig. Die Breitenentschmierung mußte hingegen durchgeführt werden. Bei einer integralen Breite des Primärstrahls von $0,034 \text{ mm}$ war $\xi = 0,0067 \text{ mm}$. Es wird damit eine Kurve erhalten, die etwas unter 4000 \AA ein deutliches Maximum besitzt, das auf einem etwa nach $1/9^2$ abfallenden Untergrund aufsitzt. Es besteht allerdings eine in der Gegend von $0,005 \text{ mm}$ liegende Unsicherheit hinsichtlich des Primärstrahlenschwerpunktes. Außerdem ist die Zahl der gemessenen Punkte verhältnismäßig klein, so daß die bei der Entschmierung gebrauchten Werte aus der mit einiger Willkür durchgezogenen Kurve entnommen

³ Die Probleme der Eliminierung des Kollimationseinflusses sind zusammenfassend dargestellt bei O. Kratky, G. Porod und Z. Skala, Acta physica Austriaca **13**, 76 (1960).

werden müssen. Diese und andere Umstände begrenzen die Genauigkeit der Aussage. Wir gelangen aus der wiedergegebenen und einigen ähnlichen Messungen zum vorläufigen Ergebnis, daß sicher eine Periode von $3900 \pm 100 \text{ \AA}$ vorliegt.

Eine gesicherte Deutung dieses Befundes kann noch nicht gegeben werden. Da die Probe beim Dehnen — zum Unterschied von anders vorbehandelten — milchig trübe wurde, war von vornherein mit dem Auftreten von großen Hohlräumen zu rechnen. Die nächstliegende Interpretation ist die Ausbildung eines Systems langgestreckter Spalten, die parallel zur Dehnungsrichtung verlaufen und die in ihrer Abstandsverteilung Regelmäßigkeiten besitzen.

Wir behalten uns die weitere Bearbeitung dieses Gebietes vor.

Für die Unterstützung dieser Untersuchung sind wir Herrn Dr. *Gillette*, European Research Associates, zu großem Dank verpflichtet. Herr Dr. *Hendus*, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh., hat uns liebenswürdigerweise die Substanz überlassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.