

Die Absolutmessung der Kleinwinkelstreuung von linearem Polyäthylen bis zu Braggschen Werten von 15 800 Å

Von

O. Kratky und K. Schwarzkopf-Schier

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1963)

An thermisch in verschiedener Weise vorbehandelten und anschließend gedehnten Proben treten am Äquator neben einer diffusen Kleinwinkelstreuung Riesenperioden von einigen Tausend Å auf. Die aus dem Absolutwert der Invariante berechnete Streukraft ist in den meisten Fällen aus der Vorstellung des Zweiphasensystems kristallin—amorph erklärbar. Bei einigen Präparaten sind zusätzliche Lufthohlräume anzunehmen, die durch Tempern entfernt werden können. Die aus der Intensität des Auslaufes berechnete innere Oberfläche führt auf „Durchschußlängen“ der kristallinen Bereiche, die in der Größenordnung der ebenfalls gemessenen Meridianperioden liegen.

I. Einleitung

Nachdem Hess und Kiessig¹ das Auftreten scharfer Kleinwinkelinterferenzen am Meridian bei Polyamiden entdeckt hatten, wurden gleichartige Erscheinungen bei fast allen synthetischen Hochpolymeren aufgefunden und in zahlreichen Laboratorien in ihrer Abhängigkeit von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte studiert. Speziell an Polyäthylen sind Untersuchungen über die Veränderung in der Lage der Interferenzen durch thermische Einflüsse von Hendus², Belbeoch

¹ K. Hess und H. Kiessig, Z. physik. Chem. (A) **193**, 196 (1944); Naturwiss. **31**, 17 (1943).

² H. Hendus, G. Schnell, H. Thurn und K. A. Wolf, Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. **31** (1959).

und *Guinier*³, *Posner* und Mitarbeitern⁴, *Bonart* und *Hosemann*⁵ sowie *Fischer* und *Schmidt*⁶ durchgeführt worden. Die letztgenannten Autoren geben zugleich eine zusammenfassende Darstellung über den derzeitigen Stand der Forschung. Die quantitative Auswertung der *diffusen* Kleinwinkelstreuung an dieser Substanz ist von *Belbeoch* und *Guinier*³ sowie von *Hermans* und *Weidinger*⁷ in Angriff genommen worden.

Im folgenden wird über eigene Beobachtung an thermisch vorbehandeltem und dann bei 70°C gedehntem linearen Polyäthylen berichtet. Während sich die Ergebnisse über die Lage der scharfen Meridian-Reflexe und ihre Veränderung mit der Vorgeschichte im Rahmen der allgemeinen Erfahrungen bewegen, führte die Vermessung der diffusen Streuung zu neuen und unerwarteten Resultaten. Sie basieren einerseits auf der Erfassung des Kleinstwinkelbereiches bis zu einem *Braggschen* Wert von etwa 16000 Å, die erstmalig mittels einer verfeinerten Technik möglich war, andererseits auf der Messung der Streuung im absoluten Maßstab, d. h. der Bestimmung ihres Verhältnisses zur Primärenergie.

II. Bemerkungen zur experimentellen Methodik

Ein Röntgenrohr mit Kupferanode wurde an einer beststabilisierten käuflichen Anlage betrieben. Das Kleinwinkelgerät war die von dem einen von uns⁸ entwickelte Type. Sein Blendensystem macht es möglich, zu Winkeln vorzudringen, wie sie *Braggschen* Werten von etwa 20000 Å entsprechen ($= 0,7 \cdot 10^{-4}$ „radians“ = 16 Bogensekunden*). Immerhin ist es notwendig, die folgenden Punkte zu beachten:

1. Entscheidend ist ein ausgezeichneter Schliff (Läppung) jener Flächen des Kamerakörpers, welche die Strahlungsführung bewirken, also der Oberfläche des „U-förmigen Körpers“ und der „Brücke“⁸. Die Kontrolle erfolgt am besten auf optischem Wege mittels einer aufgelegten Planglasplatte; durch Beleuchtung mit Natriumlicht erzeugt

* Wir bezeichnen den Weg, den die Präzisionsspindel zurücklegt, um den Zählrohrspalt von der Primärstrahlmitte bis zum betrachteten Meßpunkt zu bewegen, mit m . Bedeutet a den Abstand Präparat—Registrierebene (die durch den Unterstützungspunkt der Spindel in der Grundstellung festgelegt wird), so ist bei unserer Anordnung $m = a \cdot \sin 2\vartheta$ und in ausreichender

Näherung $\frac{m}{2a} = \vartheta$.

³ *B. Belbeoch* und *A. Guinier*, *Makrom. Chem.* **31**, 1 (1959).

⁴ *A. S. Posner*, *L. Mandelkern*, *C. R. Worthington* und *A. F. Diorio*, *J. appl. Physics* **31**, 536 (1960).

⁵ *R. Bonart* und *R. Hosemann*, *Kolloid-Z.* **186**, 16 (1962).

⁶ *E. W. Fischer* und *G. F. Schmidt*, *Angew. Chem.* **74**, 551 (1962).

⁷ *P. H. Hermans* und *A. Weidinger*, *Makrom. Chem.* **39**, 67 (1960).

⁸ *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).

man Interferenzstreifen, aus deren Abweichungen von der Regelmäßigkeit die Fehler beurteilt werden können. Die Toleranz ist $0,2 \mu$.

2. Damit die Abstände der Meßpunkte von der Primärstrahlmitte nicht zu klein sind, wurde ein etwa 40 cm langes Vakuumrohr benützt. Einem *Braggschen* Wert von 20000 \AA entspricht auch dann erst ein Abstand $m = 0,03 \text{ mm}$ von der Primärstrahlmitte.

3. Zur genauen Messung so kleiner Abstände reicht die Präzisionsspindel, welche das Vakuumrohr durch den Meßbereich hindurch bewegt, nicht aus. Es wurde daher eine Meßuhr an der Rückwand der Kamera montiert, welche die durch die Präzisionsspindel hervorgerufene Bewegung auf 1μ genau zu messen gestattet.

4. Zur Erzielung der gewünschten Auflösung war der Eintrittsspalt in das Blendensystem auf 6μ eingestellt worden, der Zählrohrspalt hatte bei der Messung im Bereich der kleinsten Winkel die Dimension $0,015 \times 8 \text{ mm}$. Bei größeren Winkeln wurden Eintrittsspalt und Zählrohrspalt natürlich entsprechend erweitert, so daß bis zu 6 mit verschiedenen Spaltdimensionen aufgenommene Teilkurven vorlagen. Ehe diese zu einer einzigen Kurve zusammengefügt werden konnten, war es notwendig, überall dort eine Breitenentschmierung vorzunehmen, wo ein merklicher Einfluß der Primärstrahlbreite festgestellt werden konnte⁹. Dies traf vorwiegend für die innerste Teilkurve zu. Wir verzichteten im folgenden auf die Wiedergabe der Teilkurven und stellen gleich die Gesamtkurven dar, die somit von der Breitenverschmierung (nicht von der Längsverschmierung!) befreit sind. Bei der Breitenentschmierung gehen die innersten Punkte der Kurven verloren. So kommt es, daß der höchste in einer der Kurven vorkommende *Braggsche* Wert 15800 \AA beträgt, obwohl die betreffende Messung bis 20000 \AA vorgenommen wurde.

Wir bezeichnen die mit einer Längsverschmierung⁹ behafteten Streukurven mit \tilde{I} , die von diesem Kollimationseinfluß befreiten, also auf einen Primärstrahl mit punktförmigem Querschnitt umgerechneten Kurven mit I .

Die Blindstreuung (Leeraufnahme) wurde in allen Fällen bestimmt und nach Berücksichtigung der Absorption subtrahiert. Sie betrug nur bei den innersten Punkten mehr als 3% der Präparatstreuung und beeinträchtigte nicht nennenswert die Genauigkeit der Messung.

Die Bestimmung der Absolutintensität, d. h. der Primärenergie, erfolgte mittels des a. a. O. beschriebenen Rotatorverfahrens¹⁰.

⁹ Es sei auf eine ausführliche Darstellung aller mit der Kollimation (Verschmierung, Entschmierung) zusammenhängenden Probleme verwiesen: O. Kratky, G. Porod und Z. Skala, *Acta Physica Austr.* **13**, 76 (1960).

¹⁰ O. Kratky, *Makrom. Chem.* **35 A**, 12 (1960); *Kolloid-Z.* **182**, 7 (1962); O. Kratky und H. Wawra, *Z. analyt. Chemie*, im Druck.

III. Die untersuchten Präparate

Für die Untersuchungen stand uns ein lineares Polyäthylen mit dem Handelsnamen MARLEX-6009 (melt index 0,9) zur Verfügung*. Aus diesem Material haben wir drei Gruppen von Präparaten hergestellt, die wir mit A, B und C bezeichnen. Sie haben die folgende Vorbehandlung durchgemacht:

A) Die Präparate A wurden auf 160°C erhitzt, dann alle 10 Min. um 5°C bis zur Erreichung der Zimmertemp. abgekühlt und schließlich bei 70°C gedehnt. Bei der mit A₁ bezeichneten Variante (deren Sinn w. u. besprochen wird) wurde nach der Dehnung 1 Stde. bei 120°C getempert, bei der mit A₂ bezeichneten erfolgte noch eine zusätzliche Temperung durch 5 Stdn. bei 120°C.

B) Bei den Präparaten B erfolgte keinerlei thermische Vorbehandlung, Dehnung bei 70°C

C) Die Präparate C wurden auf 160°C erhitzt und durch Einwerfen in Eiswasser abgeschreckt. Dehnung wieder bei 70°C.

Zur Untersuchung gelangten unverstreckte Präparate und solche mit 250%, 500% und 1100% Dehnung. (Wir bezeichnen im folgenden die Präparate in der Art: „A-500%“, was z. B. bedeutet, daß es sich um ein gemäß A vorbehandeltes und um 500% gedehntes Präparat handelt. Die unverstreckten Präparate werden daher als A-0% gekennzeichnet.)

Eine Röntgenweitwinkelkontrolle ergab erwartungsgemäß, daß die ungedehnten Präparate keine Orientierung aufwiesen; bei 250% Dehnung wurde eine deutliche, aber noch nicht vollkommene Ordnung festgestellt, während die 500 und 1100% gedehnten Präparate praktisch den maximal möglichen Grad von Orientierung erreicht hatten.

IV. Die Röntgenkleinwinkeluntersuchung

1. Die Kleinwinkelreflexe am Meridian

Die Messungen bis 900 Å wurden mittels der durch Reflexion an einem gebogenen und geschliffenen Kristall nach *Johansson-Guinier*¹¹ ausgesonderten K_α-Linie durchgeführt. Die Registrierung erfolgte photographisch. In jedem Fall wurde ein Diagramm sowohl an der Breitenseite des Fokus mit einem Primärstrahl von langgestrecktem Querschnitt als auch an der Schmalseite mit einem Primärstrahl von fast quadratischem Querschnitt hergestellt. Die in Tab. 1 zusammengestellten

* Das lineare Polyäthylen wurde uns freundlicherweise von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, überlassen, wofür wir auch hier unseren besten Dank zum Ausdruck bringen.

¹¹ T. Johansson, Z. Physik **82**, 587 (1933); A. Guinier, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **223**, 31 (1946).

Tabe

Probe	A-1100%	A ₁ -1100%	A ₂ -1100%	B-1100%	C-1100%	A-500%	
Meridianreflexe (Å)	225	391	391	207	186	225	
Äquatormaxima (Å)	3970	—	2940	—	3600	—	
	2440	2570	2350	—	—	—	
	2340	2340	2190	2190	—	—	
$w_K \cdot w_A$	nach (2b) und (3)	0,64	0,18	0,093	0,152	0,153	1,72
	nach (2a) und (3)	—	—	—	—	—	—
% kristallin	nach (2b) und (3)	—	76	89	81	81	—
	nach (2a) und (3)	—	—	—	—	—	—
O_s (Å ⁻¹)	nach (6a)	—	—	—	—	—	—
	nach (6b)	—	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	—
	nach (6c)	—	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$	—
\bar{l} (Å)	nach (6a) und (7)	—	—	—	—	—	—
	nach (6b) und (7)	—	148	148	201	154	—
	nach (6c) und (7)	—	188	188	256	196	—

Ergebnisse fügen sich in den Rahmen der bisherigen Erfahrung anderer Autoren ein. Es soll über diesen Teil der Untersuchung nach Durchführung ergänzender Messungen a. a. O. ausführlicher berichtet werden.

2. Die Reflexe der ungedehnten Präparate

Es treten die in Tab. 1 angegebenen Maxima auf, die in der gleichen Gegend liegen wie die Meridianreflexe der gedehnten Präparate. Interessant sind vor allem die Nebenmaxima. Das beim Präparat C-0% auftretende ist sicher nicht als zweite Ordnung des Hauptmaximums aufzufassen. Die gleiche Beobachtung haben bereits *Hendus et al.*² gemacht.

3. Die Streuung am Äquator

Zur Erfassung der diffusen Streuung wurde das von der Breitseite des Fokus kommende polychromatische Röntgenlicht direkt verwendet und die Registrierung des gestreuten K_{α} -Anteils mittels eines Proportionalzählrohres in Verbindung mit einem Impulshöhendiskriminator vorgenommen. Die β -Linie wurde zusätzlich durch ein 0,01 mm dickes Ni-Filter geschwächt.

He 1

B-500%	C-500%	A-250%	B-250%	C-250%	A-0%	B-0%	C-0%
207	190	—	246	228	329	302	238
—	—	—	—	—	165	141	87
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
0,146	0,175	0,319	0,159	0,218	0,158	0,216	0,244
—	—	—	—	—	0,155	0,215	0,248
82	77	—	80	68	80	69	58
—	—	—	—	—	81	69	54
—	—	—	—	—	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$
$1,96 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$	—	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
$1,54 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	—	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
—	—	—	—	—	157	149	124
204	148	—	207	148	—	—	—
260	188	—	264	188	—	—	—

In allen Fällen ist eine diffuse Streuung feststellbar. Für die 1100% gedehnten Präparate sind die innersten Teile der bereits breitenentschmierten Streukurven in Abb. 1 und 2 dargestellt. Sie erstrecken sich bis zum Bragg'schen Wert von 15800 Å (bei A-1100%) bzw. etwa 8000 Å bei den übrigen Präparaten. Das Streuverhalten sämtlicher Präparate ist aus der log-log-Darstellung von Abb. 3, 4 und 5 ersichtlich.

Wir stellen fest, daß einige der Kurven auf dem diffusen Untergrund aufstehende schwache Maxima besitzen. Über das beim Präparat A-1100% auftretende liegt bereits eine Kurzmitteilung¹² vor, in der ein Bragg'scher Wert von 3900 ± 100 Å angegeben wird. Die in Abb. 1 dargestellte noch präzisere Messung liefert den damit übereinstimmenden Wert von 3970 Å. Ferner liegen schwache Maxima in der Gegend von 2300 Å vor. Es scheint, daß diese schwachen Maxima den Ausdruck von Riesenperioden quer zur Faserrichtung darstellen, die allerdings nicht die Größenordnung von Kristalliten (Micellen), sondern eher die von Sphäroliten besitzen. Eine gesicherte modellmäßige Deutung kann derzeit noch nicht gegeben werden.

¹² O. Kratky, P. J. Schmitz und K. Schier, Mh. Chem. **93**, 321 (1962).

Der diffuse Untergrund ist beim Präparat A-1100% sehr intensiv und steigt bis zu den kleinsten Winkeln fortgesetzt an, was das Vorliegen innerer Hohlräume bis in die mikroskopische Größenordnung vermuten

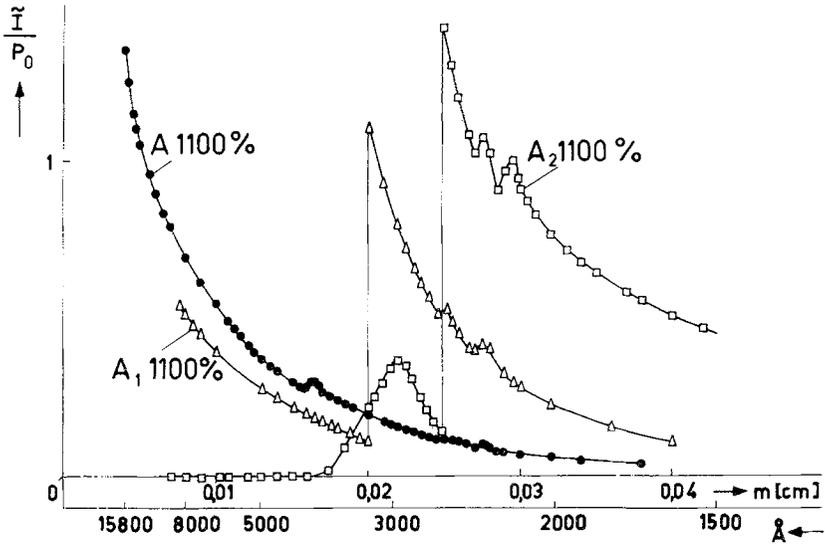


Abb. 1. Innenteile der Streukurven von A-1100%, A₁-1100% und A₂-1100% im absoluten Maßstab. Die Streuung ist bezogen auf die Präparatdicke $D = 8,1 \cdot 10^{-2}$ cm. Der Ordinatenmaßstab gilt für den inneren Teil der Kurven. Die äußeren Kurventeile von A₁-1100% und A₂-1100% sind um den Faktor 10 überhöht. Impulszählung

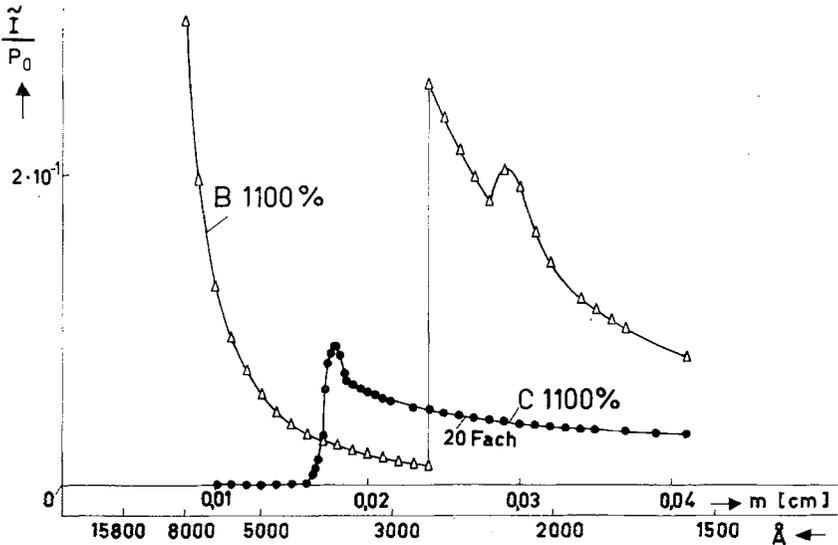


Abb. 2. Innenteile der Streukurven von B-1100% und C-1100% im absoluten Maßstab. Die Streuung ist bezogen auf gleiche Präparatdicke $D = 8,1 \cdot 10^{-2}$ cm. Der Ordinatenmaßstab gilt nur für den inneren Teil der Kurve B-1100%. Der äußere Kurventeile sowie C-1100% sind um den Faktor 20 überhöht. Impulszählung

läßt. Auch das milchig-weiße Aussehen dieses Präparates weist in die gleiche Richtung. Da wir aber zur Bestimmung des kristallinen Anteils aus dem Absolutwert der Streukraft (s. w. u.) die Realisierung eines

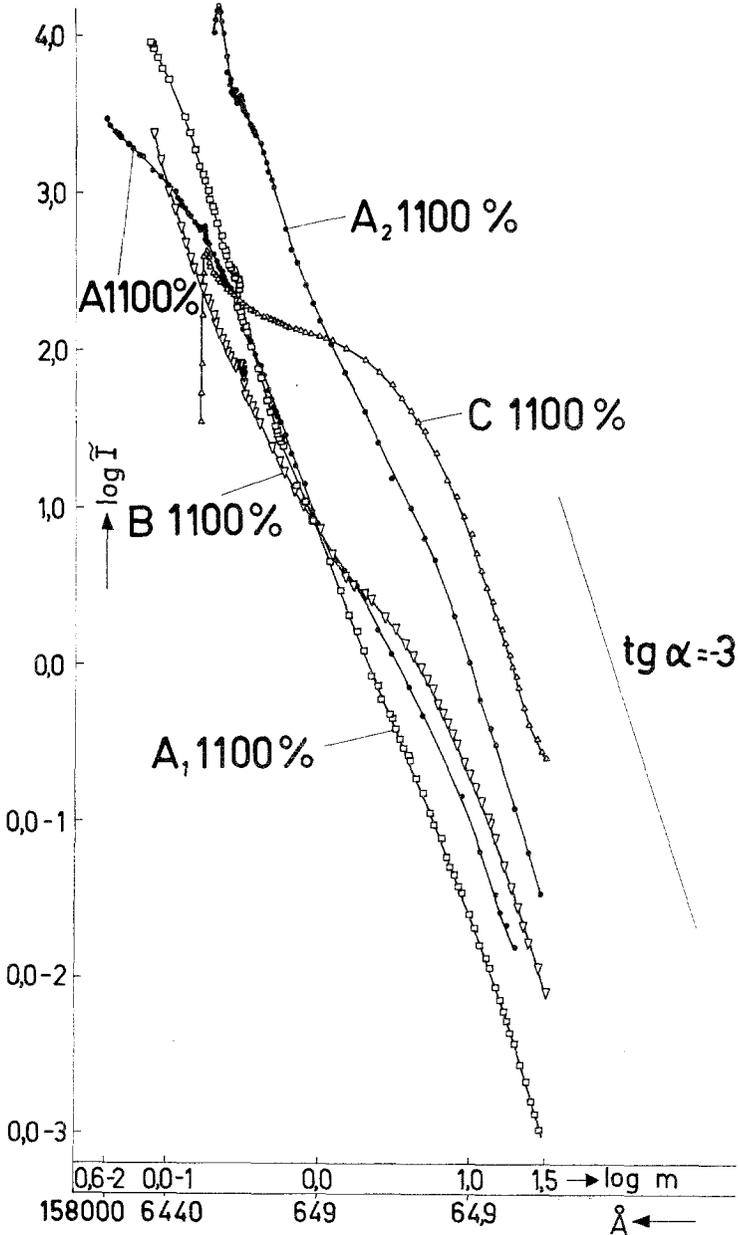


Abb. 3. Log-log-Auftragung der Streukurven für die angegebenen Präparate. Der Auslauf entspricht der theoretisch erwarteten Neigungstangente -3. Impulszählung

reinen Zweiphasensystems, kristallin—amorph, anstreben, ist die weitgehende Beseitigung der Hohlräume notwendig. Der Vorschlag von Herrn *Hendus* (private Mitteilung), bei 120°C nachzutempnen, erwies sich

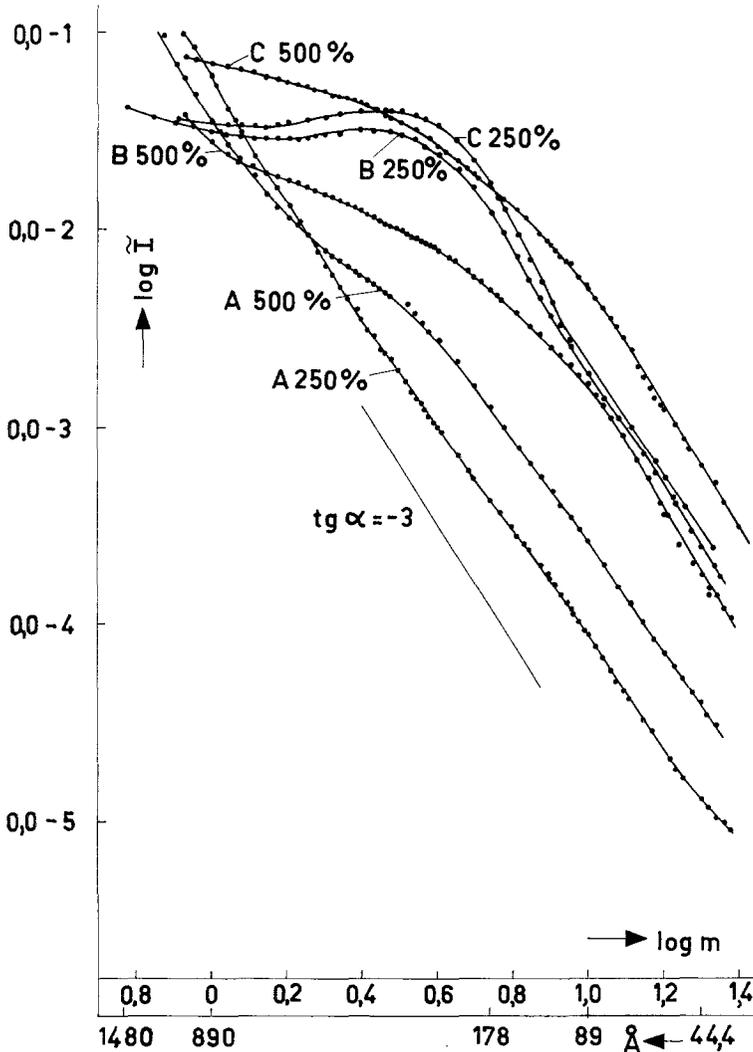


Abb. 4. Log-log-Auftragung der Streukurven für die angegebenen Präparate. Der Auslauf entspricht der theoretisch erwarteten Neigungstangente -3 . Die Streukurven wurden photographisch registriert. Verwendung des Kristallmonochromators bei unendlich langen Primärstrahl

als erfolgreich, wie der Vergleich der Streukurven von A-1100%, A₁-1100%, und A₂-1100% in Abb. 1 zeigt. Bei A₁-1100% (eine Stunde nachgetempert) tritt zwar bei kleinsten Winkeln noch ein steiler Anstieg auf, aber die diffuse Streuung ist schwächer als bei A-1100%.

Beim Präparat A₂-1100% (5 Stdn. nachgetempert) ist der diffuse Untergrund bei größeren Winkeln bis hinauf zu Bragg'schen Werten

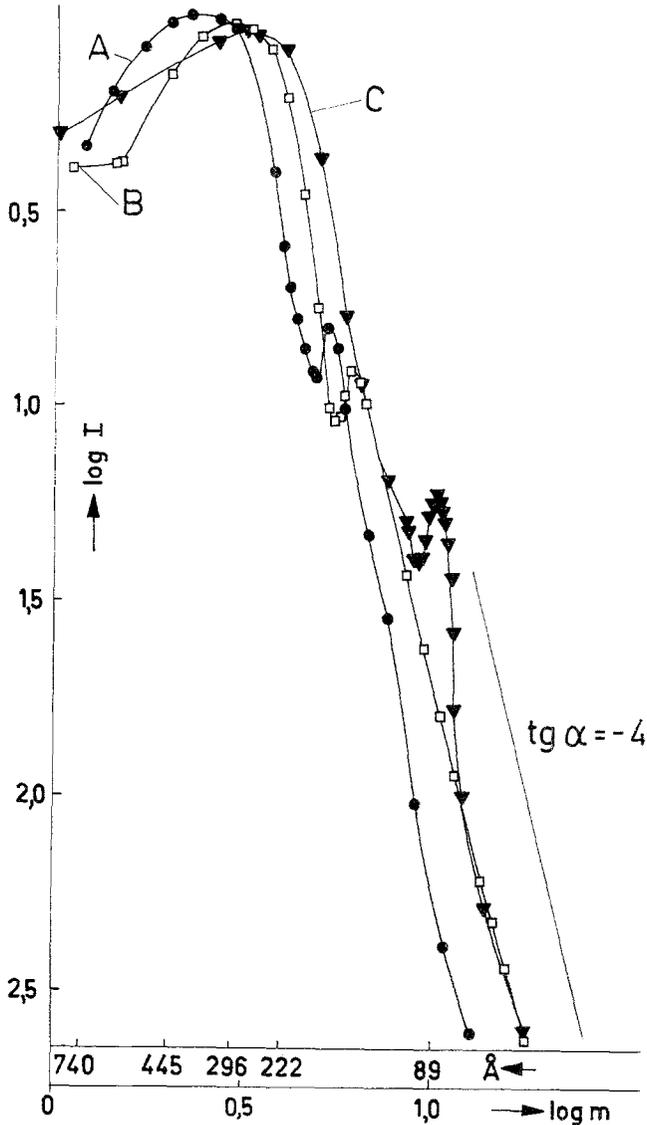


Abb. 5. Log-log-Auftragung der Streukurven für die ungedehnten Präparate. Der Auslauf entspricht der theoretisch erwarteten Neigungstangente -4. Photographische Registrierung und Längsent-schmierung

von etwa 2500 Å ungefähr gleich stark wie bei A-1100%; bei weiter abnehmenden Winkeln überschreitet die Streukurve in der Gegend von

3000 Å ein Maximum und fällt dann rasch auf Null ab, so daß der Primärstrahl von einer streuungsfreien Zone umgeben ist. Ebenfalls eine streuungsfreie Zone zeigt C-1100%.

Diese Maxima könnten ebenfalls als Ausdruck einer Periodizität aufgefaßt werden. Es ist aber ebensogut möglich, daß hierfür eine Deutung zuständig ist, die *Belbeoch* und *Guinier*³ für das Auftreten der scharfen Meridianinterferenzen zur Diskussion gestellt haben und die nichts mit einer Periodizität des Aufbaues zu tun hat. Der Gedankengang kann kurz, wie folgt, umrissen werden: Wenn wir uns in einem homogenen Medium die in einem herausgegriffenen Bereich vorhandene Materie gegen die Mitte zu in einem Kern konzentriert denken, so daß die Zahl der Elektronen, die dieser mehr enthält als ein gleiches Volumen des homogenen Mediums, gleich ist der Zahl der Elektronen, welche die den Kern umgebende Mantelzone weniger enthält — der Kern hat also seinen Überschuß aus den angrenzenden Gebieten bezogen —, so würde eine solche Inhomogenität eine Streuung geben, die beim Winkel Null die Streuintensität Null aufweist und ein Maximum besitzt. Man versteht den Effekt leicht, wenn man bedenkt, daß beim Winkel null, wo alle Streuwellen ohne Phasendifferenz zusammenwirken, der Gesamtbereich, d. h. Kern plus Mantel, eine Streuung liefert, die nur vom Elektronenüberschuß abhängt. Dieser Überschuß ist aber genau null! Bei größeren Winkeln geht die Streuung natürlich mehr und mehr in eine Partikelstreuung der Einzelbereiche über. Man braucht also für die Interpretation dieses Maximums nicht unbedingt eine Periodizität.

Das auf dem diffusen Untergrund aufsitzende Maximum des Präparates A-1100% bei 3970 Å ist bei A₁-1100% und A₂-1100% nicht mehr vorhanden, die entsprechende Periode wird also durch das Nachtempern zum Verschwinden gebracht. Die Maxima in der Gegend von 2200 bis 2400 Å bleiben bestehen, wenngleich kleine Änderungen der Lage erfolgen.

4. Bestimmung und Interpretation des Absolutwertes der Invariante

Wir gehen bei der Interpretation der Röntgenkleinwinkelstreuung von der Approximation aus, daß die untersuchten Systeme aus wenigen Phasen von in sich einheitlicher Elektronendichte aufgebaut sind. Die Volumsanteile der Phasen und ihre Elektronendichten charakterisieren dann die materielle Zusammensetzung.

Aus den Theorien sowohl von *Debye* und *Bueche*¹³ als auch von *Porod*¹⁴ ergibt sich nun, daß man aus der als Invariante bezeichneten experimentell bestimmbaren Größe

¹³ P. Debye und A. M. Bueche, J. appl. Physics **20**, 518 (1949).

¹⁴ G. Porod, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1951).

$$Q_{\text{exp}} = \int_0^{\infty} I m^2 \, dm \quad (1 \text{ a})$$

oder

$$\tilde{Q}_{\text{exp}} = \int_0^{\infty} \tilde{I} m \cdot dm \quad (1 \text{ b})$$

das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{(\Delta\rho)^2}$ der Elektronendichte berechnen kann, das in Kombination mit anderen Daten oft zu einer vollständigen Aufklärung der materiellen Zusammensetzung führt.

Für eine Streukurve ohne Längsverschmierung gilt

$$\begin{aligned} Q_{\text{theor}} &= P_0 \cdot D \frac{7,9 \cdot 10^{-50}}{4\pi} \cdot \lambda^3 N^2 \cdot a \overline{(\Delta\rho)^2} \\ &= 8,34 \cdot 10^{-3} \cdot P_0 \cdot D a \cdot \overline{(\Delta\rho)^2} \end{aligned} \quad (2 \text{ a})$$

bzw. für eine Streukurve mit Längsverschmierung

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{\text{theor}} &= P_0 \cdot D \frac{7,9 \cdot 10^{-50}}{2\pi} \lambda^3 N^2 a \overline{(\Delta\rho)^2} \\ &= 16,7 \cdot 10^{-3} P_0 \cdot D \cdot a \overline{(\Delta\rho)^2} \end{aligned} \quad (2 \text{ b})$$

Darin ist D die Dicke des Präparates in cm, N die Loschmidt'sche Zahl, P_0 bedeutet in (2 a) die gesamte Primärenergie, wenn Primärstrahlen mit punktförmigem Querschnitt vorliegen (was bei unseren Messungen niemals der Fall ist) bzw. die Energie pro Längeneinheit des Primärstrahls, wenn man die in (1 a) eingehende Intensität I durch Entschmierung der bei unendlich langem Strahl vorliegenden \tilde{I} erhalten hat. In (2 b) hat P_0 stets die Bedeutung der Primärenergie pro Längeneinheit. Die unorientierten Präparate, die mit unendlich langem Primärstrahl aufgenommen wurden, sind doppelt ausgewertet worden; einmal nach (1 b) und (2 b) und dann nach Entschmierung mit (1 a) und (2 a). Die Übereinstimmung ist sehr gut (vgl. Tab. 1). Bei den hochorientierten Präparaten erübrigt sich eine Entschmierung, es ist mittels der experimentellen Streukurve \tilde{I} die Invariante gemäß (1 b) zu bilden und in (2 b) einzusetzen.

Das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte $\overline{(\Delta\rho)^2}$ wird als die Streukraft des Präparates bezeichnet. Bei der Berechnung dieser Größe mittels (2 a) oder (2 b) muß natürlich I bzw. \tilde{I} im gleichen Maß bestimmt werden wie die Primärenergie P_0 . Die Streukraft hängt in keiner Weise von Größe und Gestalt der Partikel ab, sondern nur von den Volumanteilen und Elektronendichten der am System beteiligten Phasen. Der praktisch wichtigste Fall ist ein Zweiphasensystem, für das gilt:

$$\overline{(\Delta \rho)^2} = (\rho_2 - \rho_1)^2 w_1 w_2; \quad w_1 + w_2 = 1 \quad (3)$$

wo ρ die Elektronendichten und w die Volumsanteile sind. Für ein Dreiphasensystem leitet man leicht ab¹⁵:

$$\overline{(\Delta \rho)^2} = (\rho_1 - \rho_2)^2 w_1 w_2 + (\rho_1 - \rho_3)^2 w_1 w_3 + (\rho_2 - \rho_3)^2 w_2 w_3; \quad (4)$$

$$w_1 + w_2 + w_3 = 1$$

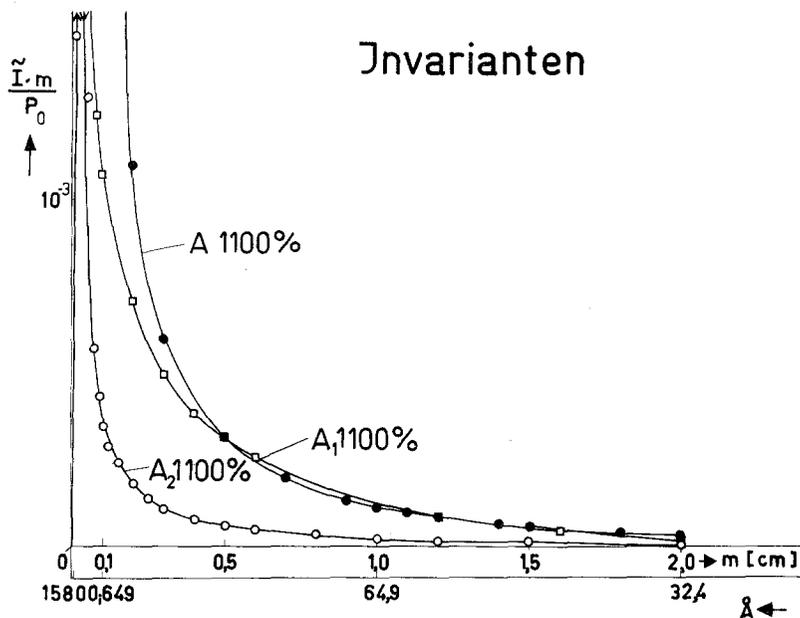


Abb. 6. $\tilde{I} \cdot m/P_0$ -Kurven für die angegebenen Präparate. Die Flächen führen auf die Invarianten im absoluten Maßstab. Das bei etwa 3000 Å liegende Maximum der Kurve für A_2 -1100% liegt im verwendeten Maßstab außerhalb des oberen Randes der Zeichnung und seine Existenz ist nur aus dem aufsteigenden und fallenden Ast der Kurve (zwischen $m = 0$ und 0,1 cm) erkennbar

Der vollständigen experimentellen Bestimmung der Invariante gemäß (1 a) oder (1 b) steht allerdings oft die Schwierigkeit entgegen, die Streuteile bei den kleinsten Winkeln zu erfassen. Die Größe $I \cdot m^2$ bzw. $\tilde{I} \cdot m$ steigt gerade bei Faserstoffen häufig bis zum kleinsten vermessenen Winkel fortgesetzt an, so daß eine Abschätzung des Anteils der Invariante bis zum Winkel Null nicht durchführbar ist. Diese Schwierigkeit verringert sich natürlich um so mehr, je kleiner die Winkel sind, bis zu welchen tatsächlich gemessen werden kann. Abb. 6 zeigt als Beispiel die $\tilde{I} \cdot m$ -Kurven für die Präparate A-1100%, A_1 -1100% und A_2 -1100%. Bei A-1100% und A_1 -1100% ist tatsächlich trotz der extrem kleinen erreichten Winkel noch kein Wiederabsinken der Kurven

¹⁵ F. Stern, Trans. Faraday Soc. No. 387, 51, Part 3, March 1955.

zu bemerken, so daß die gefundenen Invarianten als Minimalwerte betrachtet werden müssen. Wohl erscheint aber bei A_2 -1100% das in Abb. 1 auftretende Maximum bei 3000 Å auch in der $\tilde{I} \cdot m$ -Kurve. Ohne eine so hohe Auflösung wäre hier eine einigermaßen sichere Ermittlung der Invariante nicht möglich gewesen.

Die aus der experimentellen Invariante gemäß (3) berechneten $w_1 \cdot w_2$ -Werte sind in Tab. 1 verzeichnet. Die zur Berechnung der Elektronendichten erforderlichen Dichten der kristallinen und amorphen Anteile wurden aus der Literatur entnommen¹⁶, und zwar haben wir $d_K = 1$ und $d_A = 0,86$ zugrundegelegt. Wir verwenden die Indices „K“ und „A“, da wir das Vorliegen einer „kristallinen“ und einer „amorphen“ Phase unterstellen. Wegen $w_K + w_A = 1$ kann $w_K \cdot w_A$ höchstens den Wert 0,25 besitzen. Wir sehen, daß die meisten Messungen diesen Bedingungen genügen. Allerdings gibt es auch eklatante Abweichungen wie z. B. beim Präparat A-1100%, wo $w_K \cdot w_A = 0,64$, wobei diese Zahl nach dem oben Gesagten überdies einen Minimalwert darstellt. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß hier ganz offenkundig kein Zweiphasensystem, sondern ein Dreiphasensystem kristallin—amorph—Luft vorliegt. Es ist ein leichtes, einen Luftanteil so anzunehmen, daß mittels (4) die experimentelle Invariante bzw. die Streukraft erklärt werden kann. Da die Elektronendichtendifferenz zwischen Luft und den kondensierten Phasen etwa 6- bis 7mal größer ist als die zwischen der kristallinen und amorphen¹⁶, ändert ein vorhandenes Lufthohlraumvolumen die Streukraft etwa 40mal mehr als ein gleiches Volumen kristalliner Materie in amorpher oder umgekehrt. Wie die Anwendung von (4) ergibt, liegt das zur Erklärung der Streukraft anzunehmende Luftvolumen bei A-1100% in der Gegend von 1%.

Da wir den kristallinen Anteil nach (3) bestimmen wollen, waren die Lufthohlräume möglichst zu entfernen. Wie erwähnt, ist nach dem Vorschlag von *Hendus* eine Nachttemperung bei 120°C vorgenommen worden (Präparat A_1 -1100% und A_2 -1100%) mit dem Erfolg, daß dadurch $w_K \cdot w_A$ unter den Wert 0,25 herabgedrückt wurde (Tab. 1).

Die gemäß (3) bei sämtlichen Präparaten berechneten kristallinen Anteile sind in Tab. 1 verzeichnet. Sie sind durchaus vergleichbar mit den Werten, die andere Autoren insbesondere aus der Intensität der Röntgenweitwinkelreflexe erhalten haben. Als Beispiel für einen Vergleich wollen wir unser Präparat A-0% herausgreifen. *P. H. Hermans*

¹⁶ Aus $d_K = 1$ und $d_A = 0,86$ [*P. W. Tear* und *D. R. Holmes*, *Polym. Sci.* **24**, 492 (1957); *S. Krimm* und *A. V. Tobolsky*, *Textile Research J.* **21**, 805 (1951); *J. phys. Chem.* **57**, 22 (1953)] berechnet man $\rho_K = 0,571$ und $\rho_A = 0,492$. Etwas verschiedene Werte, nämlich $d_K = 1,016$ und $d_A = 0,845$ gibt *C. G. Vonk* an (Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Okt. 1959, Sektion I B 11).

und *Weidinger*¹⁷ errechnen aus der Intensität der Weitwinkelinterferenzen an geschmolzenem Marlex 50 (das unserem Präparat etwa gleichzusetzen ist) 80 Gew. %. Ein direkter Vergleich ist wohl auch mit einem temperaturbehandelten Ziegler-Polyäthylen mit der gleichen Dichte 0,965 möglich, an welchem *Hendus* und *Schnell*¹⁸ mit der gleichen Methode 78 Gew. % erhalten. Die von uns bestimmten 80 Vol. % entsprechen 83 Gew. %, also eine vernünftige Übereinstimmung. Sie wird allerdings weniger gut (Gew. 89%), wenn wir die Dichte von *Vonk*¹⁶ verwenden: was unserer Meinung nach für die anderen Dichtewerte spricht.

Andererseits finden *P. H. Hermans* und *Weidinger*⁷ am gleichen Marlex 50 eine Streukraft, die, umgerechnet auf unsere Maßeinheiten (Molelektronen pro cm^3) $1,5 \cdot 10^{-3}$ beträgt, während unser Wert $1,023 \cdot 10^{-3}$ ist. Wenn somit auch hierin eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung besteht, so liegt diese Differenz doch weit außerhalb der Fehlergrenze unserer Messung. Wir können schwer entscheiden, worauf diese Diskrepanz zurückgeht. Immerhin ist zu bemerken, daß sich die *Hermans*'schen Messungen vermutlich nur bis $0,25^\circ$ erstrecken, was einem Bragg'schen Wert von 350 \AA entspricht. Aus unseren Kurven ist ersichtlich, daß wesentliche Streuanteile weit innerhalb dieses Wertes liegen und angesichts der besonderen Kurvenform auch nicht durch Extrapolation erfaßt werden konnten. Überdies können wir nicht beurteilen, ob das zur Absolutmessung von *Hermans* herangezogene Vergleichspräparat (Edelmetallsol) so weit frei von großen Teilchen war, daß nicht doch bei Winkeln kleiner als $0,25^\circ$ ein neuerlicher Anstieg der Invariante erfolgt. Wir halten danach für möglich — wenn auch nicht für bewiesen — daß verschieden große vernachlässigte Anteile in den Invarianten des Polyäthylens und des Edelmetallsols eine zu große Streukraft bei *Hermans* ergeben haben. Eine zweite Möglichkeit wäre ein geringfügiger Luftgehalt des von *Hermans* untersuchten Präparates, der ja auch bei unseren Messungen (vgl. die gedehnten A-Präparate) gelegentlich für eine zu große Streukraft verantwortlich zu machen war.

Da die berechneten Kristallinitäten sehr empfindlich von den angenommenen Dichten für den kristallinen und amorphen Anteil abhängen, bringt letzten Endes der Vergleich mit der auf anderem Wege erhaltenen Kristallinität keine Entscheidung. So errechnen wir aus der *Hermans*'schen Invariante bei Verwendung der Dichten von *Vonk* für den kristallinen Anteil 83 Gew. %, bei Verwendung der von uns benützten Dichten 63 Gew. %.

Da Lufthohlräume nie mit Sicherheit auszuschließen sind, stellt, wie man sich leicht überlegt, der aus der Streukraft berechnete kristalline An-

¹⁷ *P. H. Hermans* und *A. Weidinger*, Makromol. Chem. **44—46**, 24 (1961).

¹⁸ *H. Hendus* und *G. Schnell*, Kunststoffe **51**, 69 (1961).

teil stets den minimalen Wert dar, sofern er mehr als 50% beträgt. Wir können die Situation auch wie folgt formulieren. Anerkennen wir, daß ein anderes Verfahren (z. B. die Weitwinkelmethode) einen einwandfreien Wert für die Kristallinität liefert — nennen wir ihn k_W —, so muß der nach Kleinwinkelmethode bestimmte Wert — nennen wir ihn k_K — gleich oder kleiner sein, weil allfällige Hohlräume eine zusätzliche Streuung verursachen. Der Volumanteil der Luft ist aber um zwei Größenordnungen kleiner als $\frac{k_W - k_K}{k_W}$. Nach den vorliegenden Ergebnissen,

die auf eine kleine Differenz ($k_K - k_W$) hinweisen, folgt somit, daß die untersuchten Polyäthylenproben, von einzelnen Präparaten wie A-1100% und A-500% abgesehen, für die Kleinwinkelstreuung wirksame Luftvolumina in der Größenordnung von höchstens 0,1% enthalten. Sollten Dichtebestimmungen auf wesentlich größere Hohlräume schließen lassen, wie das gelegentlich der Fall ist, so müssen diese in Form von Lufteinschlüssen vorhanden sein, die in ihren Dimensionen über die Größenordnung des erreichten Braggschen Wertes hinausgehen.

Statton¹⁹ ist auf Grundlage von Beobachtungen der relativen Streuintensität im Kleinwinkelgebiet bis 200 Å bei verschiedenen synthetischen Fasern zur Auffassung gelangt, daß die Streuung auf Hohlräume zurückzuführen ist. Wir stimmen mit ihm insofern überein, als eine besonders intensive Streuung ihre Ursache tatsächlich nur in Poren haben kann; allerdings muß auch eine völlig porenfreie Faser wegen der kristallin-amorphen Natur eine Kleinwinkelstreuung besitzen, und wir haben ja oben gesehen, daß die im absoluten Maß gemessene Streukraft mit dieser Vorstellung quantitativ gedeutet werden kann.

Da aber oft Hohlräume auftreten, können wir nach dem Dargelegten somit auch die Bestimmung der Streukraft als Verfahren betrachten, um bei einigermaßen bekannten Anteilen der kristallinen und amorphen Phase das Volumen der kolloiden Hohlräume zu bestimmen²⁰. Das Verfahren kann durch die gewonnene Möglichkeit der Messung bis zu extrem kleinen Winkeln bis zur Erfassung von Hohlräumen in mikroskopischen Dimensionen ausgedehnt werden.

Soweit bisher beurteilbar, wird aber auch der Versuch aussichtsreich sein, die Hohlräume ohne tiefgreifende strukturelle Veränderung der Probe zu entfernen. Dies kann wie oben beschrieben, entweder durch Tempern bei mäßigen Temperaturen erfolgen, bei welchen noch keine Veränderung des kristallinen Anteils stattfindet, oder aber durch hydraulische

¹⁹ W. O. Statton und G. M. Godard, J. appl. Physics **28**, 1111 (1957); W. O. Statton, J. Polymer Sci. **58**, 205 (1962).

²⁰ Wenn man begründete Annahmen über die Gestalt der Hohlräume machen kann, so kann die Analyse der Streukurven zu Informationen über die Größenverteilung der Hohlräume führen.

liches Pressen; die Streukraft ist dann eine aufschlußreiche Kennzahl für die Bestimmung des kristallinen Anteils.

5. Die spezifische innere Oberfläche und die „Durchschußlänge“

Nach der Theorie von Porod¹⁴ hat ein *unorientiertes* zweiphasiges System bei einem Primärstrahl von punktförmigem Querschnitt einen Auslauf der Streukurve gemäß

$$I = \frac{k}{m^4} \quad (5 a)$$

bzw. bei unendlich langem Primärstrahl gemäß

$$\tilde{I} = \frac{\tilde{k}}{m^3} \quad (5 b)$$

Aus dem Faktor k läßt sich die spezifische innere Oberfläche O_s , d. i. die Phasengrenzfläche pro Volumseinheit (\AA^3), des kristallinen Anteils berechnen. Es gelten für die beiden Arten von Primärstrahlen die Beziehungen:

$$O_s = \frac{2 \pi^2 w_A}{\lambda a} \cdot \frac{k}{Q} = \frac{12,82 w_A}{a} \frac{k}{Q} \text{\AA}^{-1} \quad (6 a)$$

bzw.

$$O_s = \frac{8 \pi w_A}{\lambda a} \frac{\tilde{k}}{\tilde{Q}} = \frac{16,32 w_A}{a} \frac{\tilde{k}}{\tilde{Q}} \text{\AA}^{-1} \quad (6 b)$$

Für ein *orientiertes* System, wo die Phasengrenzflächen parallel zur Längsdimension des Primärstrahlquerschnittes verlaufen, ist die gleiche Winkelabhängigkeit nach (5b) zu erwarten, es gilt aber der etwas abgewandelte Zusammenhang:

$$O_s = \frac{12,82 w_A}{a} \frac{k}{\tilde{Q}} \text{\AA}^{-1} \quad (6 c)$$

Zunächst zeigen die Abb. 3, 4 und 5, daß die Winkelabhängigkeit der Streuung bei den unorientierten und orientierten Präparaten tatsächlich der Beziehung (5) entspricht. Die Berechnung der inneren Oberfläche der unorientierten Präparate (Abb. 5) kann dann nach (6a) erfolgen. Bei den orientierten Fasern wird man aber nicht ohne weiteres behaupten dürfen, daß die inneren Grenzflächen parallel zur Faserachse verlaufen. Da wir die Streukraft auf Basis des Zweiphasenmodells — von Präparaten wie A-1100%, A₁-1100%, A-500% und A-250% abgesehen — quantitativ interpretieren konnten, haben wir uns unter der inneren Grenzfläche jene zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen vorzustellen. Nach den derzeit diskutierten Fasernmodellen sind nun

solche Grenzflächen auch normal zur Faserachse verlaufend anzunehmen, ja beim Schichtmodell von *Bonart* und *Hosemann*⁴ sogar vorwiegend. In Anbetracht des Fehlens einer wirklich gesicherten Vorstellung muß derzeit offen bleiben, welcher Wert der Wahrheit näher kommt — der unter Annahme einer Orientierung der Grenzflächen parallel zur Faserachse gemäß (6c) oder der bei Außerachtlassung einer Vorzugsorientierung nach (6b) berechnete. Wir geben die beiden zueinander im Verhältnis 12,82:16,32 stehenden Werte in Tab. 1 an.

Mit der spezifischen inneren Oberfläche ist nach *Porod* die „mittlere Durchschußlänge“ \bar{l} gemäß

$$\bar{l} = \frac{4}{O_s} \text{ \AA} \quad (7)$$

verknüpft. Bei den orientierten Fasern geben die beiden Berechnungswege Werte, die sich zueinander umgekehrt wie die spezifische innere Oberfläche verhalten, also wie 16,32:12,82 (Tab. 1).

Wie Tab. 1 zeigt, liegen die \bar{l} -Werte durchaus in der Größenordnung der den Meridianinterferenzen entsprechenden Perioden. In manchen Fällen besteht fast Identität, in anderen Fällen ist die Durchschußlänge etwa die Hälfte der Meridianperiode. Es scheint uns verfrüht, naheliegende Folgerungen aus dieser Übereinstimmung zu ziehen, doch glauben wir, daß sie bei der endgültigen Aufstellung eines Modells wichtig sein werden.

Dem US-Government danken wir für die maßgebliche Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Dr. *Hendus* (Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein) danken wir auch an dieser Stelle für wertvolle Ratschläge für die mechanische und thermische Vorbehandlung der untersuchten Proben.

Zusammenfassung

1. Die Verfeinerung der experimentellen Technik ermöglicht die Erweiterung des Meßbereiches bis zu Winkeln, die *Braggschen* Werten von etwa 16000 Å entsprechen.

2. Die in verschiedener Weise vorbehandelten Präparate [auf 160° erhitzt und langsam abgekühlt (A); unbehandelt (B); auf 160° erhitzt und abgeschreckt (C)] wurden bei 70°C gedehnt (0, 250, 500 und 1100%), die A-1100%-Präparate außerdem bei 120° nachgetempert.

3. Die auftretenden Meridianinterferenzen lagen zwischen 190 und 390 Å.

4. Sämtliche Präparate zeigen eine diffuse Streuung am Äquator. Bei einigen Präparaten sitzen auf dem Untergrund schwache Maxima auf, und zwar bei ≈ 4000 Å und in der Gegend von 2400 Å. Einige Streukurven durchlaufen mit abnehmendem Winkel ein ausgeprägtes Maximum in der Gegend von 3000 bis 4000 Å (A-1100% gedehnt, 6 Stdn. nachgetempert und C-1100% gedehnt) und sinken dann auf Null ab, so daß der Primärstrahl von einer streuungsfreien Zone umgeben ist.

5. Aus dem Absolutwert der Invariante wird die Streukraft (= mittleres Schwankungsquadrat der Elektronendichte) berechnet. Sie läßt sich in den meisten Fällen aus der Vorstellung eines Zweiphasensystems kristallin—amorph erklären. Damit ist zugleich eine Bestimmung des kristallinen Anteils gegeben. Bei einigen Präparaten, insbesondere bei **A**, sind zusätzliche Lufthohlräume in der Größenordnung von 1% anzunehmen, die allerdings durch Tempern entfernt werden können.

6. Die aus der Intensität des Auslaufes berechnete innere Oberfläche führt auf Durchschußlängen in der Größenordnung der den Meridianinterferenzen zugrunde liegenden Perioden.