

## Axiale Korrelationsfunktion gereckter Polyäthylenfilme

Von

A. Peterlin\*

Aus dem Camille Dreyfus Laboratory, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, North Carolina, U.S.A.

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Januar 1972)

### *Axial Correlation Function of Drawn Polyethylene Films*

The correlation function is developed for a sample with cylindrical symmetry and calculated from the small-angle X-ray scattering pattern of drawn high density polyethylene film obtained with the *Kratky* slit camera. Samples with draw ratio between 8 and 20, draw temperature between 24 and 120 °C and annealed at 110 °C were investigated. The amplitude of the periodic variation of the correlation function increases drastically with the temperature of drawing and with annealing and decreases with increasing draw ratio. But the number of detectable maxima is very little affected so that one has to conclude that the fluctuation of periodicity in the direction of draw  $\alpha$  is almost the same for all samples investigated. The change in amplitude is more connected with the irregularity of transition between the crystalline and amorphous domains which is enhanced by higher draw ratio and reduced by higher temperature during drawing or annealing.

Für Proben mit zylindrischer Symmetrie wird die Korrelationsfunktion entwickelt und aus dem mit einer *Kratky*-Spaltkamera aufgenommenen Röntgenkleinwinkelstreudiagramm eines gereckten High-Density-Polyäthylenfilms berechnet. Es wurden Proben mit einem Reckungsverhältnis von 8 bis 20 untersucht, an denen die Reckung bei Temperaturen zwischen 24 und 120 °C ausgeführt wurde, sowie Proben, die bei 110° getempert wurden. Die Amplitude der periodischen Änderung der Korrelationsfunktion nimmt mit steigender Reckungstemperatur und Dauer der Temperung stark zu und sinkt mit wachsendem Reckungsgrad. Die Anzahl der beobachtbaren Maxima wird hingegen nur sehr wenig beeinflusst, so daß man schließen muß, daß die Schwankung der Periodizität in der Reckrichtung  $\alpha$  für alle untersuchten Proben annähernd gleich ist. Die Amplitudenänderung ist eher mit der Unregelmäßigkeit des

---

\* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

Übergangs zwischen den kristallinen und den amorphen Bereichen verknüpft, die durch höhere Reckungsgrade verstärkt, durch höhere Reckungstemperaturen und durch Temperung hingegen verringert wird.

Die *Kratky*-Kamera eignet sich in hervorragender Weise zur Untersuchung der Röntgenkleinwinkelstreuung (*RKWS*) von hochgradig orientiertem Fasermaterial. Ist die Faserrichtung senkrecht zum Eintrittsspalt orientiert, so erhält man auf einem Film im Abstand  $m$  vom

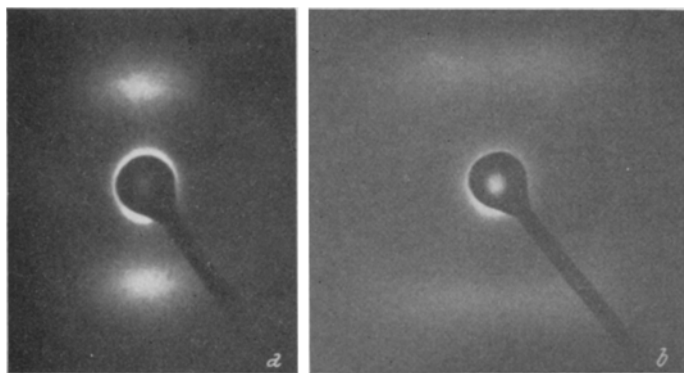


Abb. 1. *RKWS*-Diagramme von Polyäthylenfilmen mit Faserstruktur. Zweipunktdiagramm (kalandertes High-Density-Polyäthylen<sup>1</sup>) und Vierpunktdiagramm (gerecktes Low-Density-Polyäthylen<sup>2</sup>). Die Faserachse steht vertikal

Primärstrahl für einen gegebenen Winkel  $\Theta = m/d$  ( $d$  ist der Abstand zwischen Probe und Film) die über den Azimuthwinkel  $\varphi$  integrierte Durchschnittsintensität. Ein Entschmieren ist nicht erforderlich. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die *RKWS* von Fasermaterial stark anisotrop ist, wobei die Faserachse die Hauptachse einer Zylindersymmetrie bildet. Ist die Faserachse senkrecht zur Richtung des Primärstrahls, so bildet sich auf einer zu der Richtung des Primärstrahls normal stehenden ebenen Platte das in Abb. 1 gezeigte Beugungsbild aus<sup>1, 2</sup>. Man erkennt eine intensive, in äquatorialer Richtung mit wachsendem Abstand vom Primärstrahl rasch an Intensität verlierende kontinuierliche Streuung, sowie eine Reihe meridionaler Maxima, die entweder auf dem Meridian zusammenfallen (Zweipunktdiagramm) oder zum Meridian symmetrisch nach links und rechts verschoben sind (Vierpunktdiagramm). Die links und rechts stehenden Maxima können miteinander verbunden sein oder sogar in eine Gerade übergehen. Die von einer echten Faserstruktur ausgehende *RKWS* zeigt jedoch nicht jene Bögen, die für nicht-

orientierte oder teilweise orientierte, aber noch ungereckte Proben charakteristisch sind. Durch Überlagerung einer endlichen Anzahl derartiger Streudiagramme, die entlang des Äquators gleichmäßig verschoben sind, erhält man genau das mit der *Kratky-Kamera* beobachtete Streumuster.

Die Zweipunktdiagramme lassen sich als die Streuung auffassen, die von senkrecht zur Faserachse orientierten Stapeln paralleler Lamellen

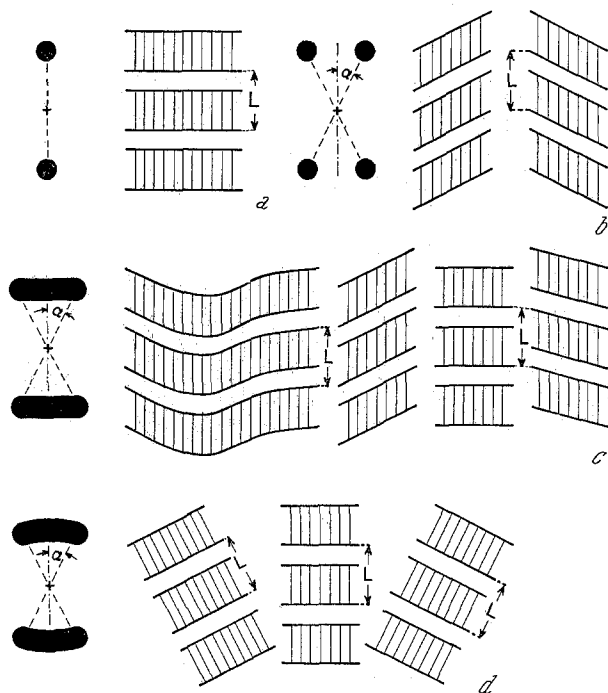


Abb. 2. Orientierungsmodell und Dicke ( $L$ ) gestapelter Lamellen. Die gezeigten Anordnungen führen zu a) einem Zweipunkt-, b) einem Vierpunkt-, c) zu einem linienförmigen Vierpunkt- und d) zu einem bogenförmigen *RKWS*-Diagramm

ausgeht. Die laterale Breite der meridionalen Maxima ist der lateralen Breite der Lamellen umgekehrt proportional. Das Vierpunktdiagramm mit einem Winkel  $\alpha$  zum Meridian (Abb. 2) rührt von zwei Gruppen von Lamellen her, deren Lamellennormale in einem Winkel  $\alpha$  zur Faserachse geneigt ist. Im üblichen Fall zylindrischer Symmetrie entsteht durch Rotation um die Faserachse eine Schar geneigter Lamellen, deren Normale auf einem Kegel mit dem Öffnungswinkel  $2\alpha$  liegen. Von diesen tragen nur diejenigen Lamellen zum *RKWS*-Diagramm bei,

deren Normale in der Ebene liegen, die durch die Faserachse geht und auf dem Primärstrahl senkrecht steht. Ist das Vierpunktdiagramm zu einer Geraden entartet, so wird es als das Ergebnis der Streuung von Stapeln paralleler Lamellen aufgefaßt, deren Normale Winkel zwischen  $0^\circ$  und einem oberen Grenzwert  $\alpha_{\max}$  einschließen. Die laterale Intensitätsverteilung spiegelt die Häufigkeiten der einzelnen Orientierungen wider. Diese Auffassung wird auch durch die analog geartete optische Streuung bestätigt, wie man sie an Scharen von Streuzentren beobachtet, die in Schichten senkrecht oder geneigt zur Faserachse angeordnet sind. Ein anderer Deutungsversuch<sup>3</sup>, demzufolge die laterale Breite des linienartigen Vierpunktdiagramms die laterale Breite der streuenden Lamellen wiedergibt, läßt sich leicht widerlegen, weil diese Deutung in dem Augenblick vollkommen versagt, wo das Maximum der Streuintensität nicht auf den Meridian zu liegen kommt. Dies ist aber bei einem echten Vierpunktdiagramm, das ein Minimum im Meridian besitzt, der Normalfall.

Die Linienform des Vierpunktdiagramms erfordert eine in der Richtung der Faserachse konstante Lamellendicke. Die Röntgenweitwinkelstreuung zeigt auch, daß die Ketten in den Kristallen fast vollständig in Richtung der Faserachse orientiert sind. Dies bedeutet, daß die geneigten Lamellen aussehen wie ursprünglich zur Faserachse senkrecht stehende Lamellen, die durch Scherung so deformiert wurden, daß ihre Oberfläche schräg zur Faserachse steht, ihre Dicke jedoch unverändert bleibt (Abb. 2). Eine derartige Deformation ist wahrscheinlich das Ergebnis eines speziellen Fließverhaltens an der Stelle der Einschnürung, an der sich die Faserstruktur ausbildet<sup>4</sup>. Die Lamellen der ursprünglich mehr oder weniger sphärolithischen Struktur werden dabei in kleine Blöcke gefalteter Ketten aufgebrochen. Dies geschieht durch eine Vielzahl von winzigen Einschnürungen an den Grenzflächen der Risse, die sich durch die gestapelten Lamellen fortpflanzen; die Blöcke werden schließlich in Mikrofibrillen von etwa 100—200 Å Dicke und vielen Mikron Länge eingebaut<sup>5, 6</sup>. Die einzelnen Blöcke sind in axialer Richtung durch eine Vielzahl von Brückenmolekülen miteinander verbunden, die durch teilweise Kettenentfaltung während der Ausbildung der Mikroeingsnürungen entstehen. Die Mikrofibrillen richten sich schließlich in Form dicht gepackter Bündel aus.

Die kristallinen Blöcke benachbarter Mikrofibrillen sind bestrebt, sich seitlich aneinander anzupassen; dieser Tendenz zufolge bilden sich Lamellen mit stark unebenen Oberflächen aus, die sich über den ganzen Querschnitt eines Mikrofibrillenbündels erstrecken. Zwischen den benachbarten Blöcken in den Lamellen der Faserstruktur besteht jedoch fast keine stoffliche Verbindung durch Makromoleküle, so daß ihre

Kohäsion viel geringer ist als in den Lamellen mit mikrosphärolithischer Struktur. Die Faserstruktur lamellen sind ein sekundäres Element, ein Artefakt, das primäre Element stellen die Mikrofibrillen dar. Eine relativ leicht erfolgende longitudinale Verschiebung der Mikrofibrillen führt zu einer Aufrauung der Lamellenoberfläche und bewirkt unter den speziellen Fließbedingungen in der Einschnürungsstelle eine Kippung der Lamelle, ohne daß dabei die Projektion der Langperiode auf die Faserachse, wie sie sich in den Vierpunktdiagrammen zeigt, eine Änderung erfährt.

Das *RKWS*-Diagramm des gereckten Polymeren zeigt im allgemeinen das meridionale Maximum erster Ordnung und in relativ seltenen Fällen auch dasjenige zweiter Ordnung. Das heißt, daß die durch den Wechsel von kristallinen und amorphen Bereichen in axialer Richtung hervorgerufene Periodizität der Dichteschwankungen durch einen hohen Grad parakristalliner Unordnung beeinflußt wird. Einfacher gesagt, in jeder Mikrofibrille muß die Dicke aufeinanderfolgender Blöcke ziemlich stark schwanken. Die beste Information über diese Verhältnisse kann man aus der Korrelationsfunktion  $\gamma(\vec{r})$ <sup>7, 8</sup> gewinnen, die man direkt aus der Intensitätsverteilung der *RKWS* herleiten kann.

### Die Korrelationsfunktion $\gamma(\vec{r})$

Die Intensität des von einer beliebigen Probe ausgehenden Streulichtes beträgt

$$I(\vec{s}) = \langle \rho^2 \rangle V \int \gamma(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (1)$$

*Fourier*-Transformation ergibt

$$\gamma(\vec{r}) = \int I(\vec{s}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{s} \cdot \vec{r}} d\vec{s} / \int I(\vec{s}) d\vec{s}. \quad (2)$$

Die Korrelationsfunktion ist definiert als

$$\gamma(\vec{r}) = \langle \rho^2 \rangle V^{-1} \int \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' - \vec{r}) d\vec{r}'. \quad (3)$$

$V$  ist das bestrahlte Volumen und die Dichte  $\rho$  gibt die Abweichung der lokalen Elektronendichte vom Mittelwert  $\langle \rho \rangle$  an. Dabei ist in dieser Definitionsgleichung die wahre Elektronendichte und nicht die Abweichung vom Mittelwert einzusetzen.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = V \langle \rho \rangle. \quad (4)$$

Aus dieser Definition von  $\rho$  folgt, daß die Streuintensität bei  $s = 0$  verschwindet, also  $I(0) = 0$ .

Es gilt

$$I(0) = \langle \rho^2 \rangle V \int \gamma(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \rho^2 \rangle V \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \int d\vec{r} \rho(\vec{r}' - \vec{r}) = 0, \quad (5)$$

denn für jeden festgelegten Wert  $\vec{r}'$  verschwindet das Integral über  $\vec{r}$ . Ein Verschwinden von  $I(0)$  ist gleichbedeutend mit einem Verschwinden von  $\gamma(\vec{r})$ , betrachtet über den ganzen Raum, da die positiven Werte die negativen genau aufheben.

### Korrelationsfunktion bei Zylindersymmetrie

Im Falle zylindrischer Symmetrie, wie man sie für eine verstreckte Faser und auch für einen gereckten Film erwarten darf, ergibt sich die Intensität zu

$$I(s_y, s_z) = V \langle \rho \rangle^2 \int \gamma(r, z) e^{ik(s_y r \sin \phi + s_z z)} r dr d\phi dz. \quad (6)$$

Hierbei wurde die Annahme gemacht, daß der Primärstrahl in Richtung der positiven  $x$ -Achse einfällt und die Faserachse parallel zur  $z$ -Achse liegt.  $V$  ist das bestrahlte Volumen,  $r$  der Abstand des Volumenelements von der Faserachse und  $\phi$  der Winkel zwischen  $\vec{r}$  und der  $x$ -Achse. Integration über  $\phi$  ergibt  $2\pi J_0(k s_y r)$ .  $J_0$  steht hier für die Besselfunktion nullter Ordnung.

In der *Kratky*-Kamera summiert der lineare, zur  $y$ -Achse parallele Spalt der Länge  $b$  über  $s_y$ . Solange die laterale Ausdehnung der meridionalen Peaks kleiner als  $b/2$  ist, kann man die beobachtete Durchschnittsintensität  $\bar{I}(m)$  als proportional dem Integral von  $I$  über  $s_y$  betrachten.

$$\bar{I}(m) = 2\pi bV \langle \rho \rangle^2 \int \gamma(r, z) J_0(k s_y r) e^{ik s_z z} r dr dz ds_y. \quad (7)$$

Die Integration über  $s_y$  läßt sich über den ganzen *RKWS*-Bereich von  $s_y$  erstrecken. Das Produkt  $k s_y r$  nimmt sehr große Werte an, da die Dimensionen der Probe viel größer als  $\lambda$ , die Wellenlänge des Röntgenlichtes, sind. Man kann daher die Integration über  $k s_y r$  von 0 bis  $\infty$  erstrecken und erhält

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J_0(k s_y r) ds_y = 2(kr)^{-1} \int_0^{\infty} J_0(t) dt = 2(kr)^{-1}, \quad (8)$$

denn das Integral über  $J_0$  ist 1. Der Faktor  $r^{-1}$  reduziert das Produkt  $r dr$  zu  $dr$ .

Integration über  $r$

$$\int_0^{\infty} \gamma(r, z) dr = \gamma(z) \quad (9)$$

liefert den Mittelwert von  $\gamma(r, z)$ , gemittelt nicht über die ganze  $v$ -Ebene, sondern über den Radius. Das heißt, die aus der *RKWS* herleitbare Korrelationsfunktion  $\gamma(z)$  stellt den Mittelwert Korrelationsfunktion in jeder durch die Symmetrieachse verlaufenden Ebene dar, d. h. die Funktion, die man durch Projektion der Dichtekorrelation in dieser

Ebene auf die  $z$ -Achse erhält. Faßt man alle konstanten Ausdrücke in Gl. (4) zu einer Konstante  $B$  zusammen, so erhält man

$$\bar{I}(m) = B \int \gamma(z) e^{iks} z^z dz \quad (10)$$

und durch *Fourier*-Rücktransformation

$$\gamma(z) = \int_0^\infty \bar{I}(m) e^{ik'mz} dm / \int_0^\infty \bar{I}(m) dm, \quad (11)$$

wobei

$$k' = k/d.$$

Auswertung der experimentell ermittelten Streuungsdaten

Bei der Berechnung der Korrelationsfunktion aus der Streuintensität ist man in zweierlei Hinsicht beschränkt. Unterhalb eines Minimums, das durch die Kameraparameter festgelegt ist, und oberhalb eines Maximums, jenseits dessen die Streuintensität zu klein wird, um mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden zu können, kennt man die Werte von  $\bar{I}(m)$  nicht. Die obere Schranke bei  $m_{\max}$  ist weniger bedeutsam, da man die geringen  $\bar{I}(m)$ -Werte einfach null setzen kann. Die Lücke zwischen 0 und dem Minimum  $m$  verursacht größere Schwierigkeiten. Im folgenden schlagen wir eine Vorgangsweise vor, die insbesondere für den speziellen Fall Faserstruktur gedacht ist, wenn man sich hauptsächlich für die Regelmäßigkeit der Langperiode interessiert.

Nach der Subtraktion eines konstanten endlichen Wertes  $\bar{I}(m_{\max})$ , kann man die Streuintensität in zwei Beiträge aufspalten (Abb. 3)

$$\bar{I}(m) = \bar{I}_0(m) + \bar{I}_1(m). \quad (12)$$

Der „Untergrund“  $\bar{I}_0$  fällt mit wachsendem  $m$  kontinuierlich ab. Die „periodische“ Streuung  $\bar{I}_1$  zeigt Minima und Maxima. Für  $\bar{I}_0$  kann man irgendeine einfache Funktion ansetzen, die sich leicht handhaben läßt, z. B.

$$\bar{I}_0 = \bar{I}_0(0) e^{-(m/\mu)^2}. \quad (13)$$

Ihre *Fourier*-Transformierte

$$\gamma_0(z) = [\pi^{1/2} k' \mu \bar{I}_0(0)/2] e^{-(k'\mu z/2)^2} \quad (14)$$

nimmt vom Maximum bei  $z = 0$  mit wachsendem  $z$  kontinuierlich ab und verschwindet bald ganz. Sie hat bei  $z = 0$  eine horizontale Tangente. Die periodische Streufunktion  $\bar{I}_1$  beginnt bei  $m = 0$  mit der Intensität 0 und ergibt eine Korrelationsfunktion  $\gamma_1(z)$ , deren Maxima und Minima der Morphologie der Lamellen entsprechen.

Obwohl man gegen eine solche Aufspaltung [Gl. (12)] gewisse Zweifel geltend machen kann, ist sie hinreichend zuverlässig, solange man hauptsächlich an der Periodizität des Wechsels von kristallinen und amorphen Bereichen in der Richtung der Faserachse interessiert ist, wie sie die Korrelationsfunktion  $\gamma_1$  wiedergibt. Im folgenden wollen wir versuchen, diese Funktion mit einigen elementaren Modellen für die Faserstruktur zu vergleichen, die von der Vorstellung eines gefalteten Kettenblocks mit einem kristallinen Kern ausgehen, der eine amorphe Deckschicht aus Kettenfaltungen, freien Kettenenden und Verknüpfungsmolekülen

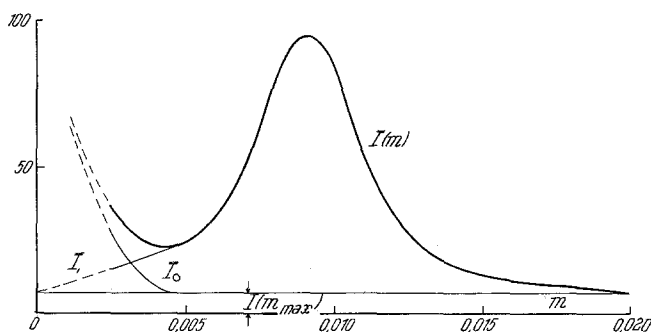


Abb. 3. Aufspaltung der Streuintensität  $I(m)$  in „Untergrund“ ( $\bar{I}_0$ ) und „periodische“ Streuung ( $\bar{I}_1$ ) nach erfolgter Subtraktion des Grenzwertes  $\bar{I}(m_{\max})$ . Die Kurve stammt von Polyäthylen, das bei 60 °C auf  $\lambda = 8$  gereckt wurde<sup>9</sup>

besitzt. Geringfügige Abweichungen von einem glatten Kurvenverlauf und insbesondere die in der Korrelationsfunktion gelegentlich auftretenden höherfrequenten Maxima sind offensichtlich eine Folge zu grober Vereinfachungen bei der Auswertung der Ergebnisse, und werden insbesondere durch das Abschneiden bei einer endlichen Obergrenze  $m$  verursacht. Sie müssen daher beim Versuch einer Deutung durch ein Strukturmodell außer acht bleiben.

Drei Gruppen von High-Density-Polyäthylenfilmen<sup>9</sup> wurden untersucht und ihre *RKWS*-Kurven analysiert:

1. Filme, die bei 60 °C bis zu Reckungsverhältnissen  $\lambda$  von 8, 10, 15 und 20 gereckt worden waren,
2. Filme, die bei 24, 60, 108 und 120 °C gereckt worden waren,
3. Filme, die bei 60 °C bis  $\lambda = 10$  gereckt und anschließend 1, 10 bzw. 100 Min. bei 110 °C getempert worden waren.

Die ihnen entsprechenden Korrelationsfunktionen sind in den Abb. 4, 5 und 6 dargestellt. Die Streuintensität fällt bis  $\lambda \approx 15$  mit wachsendem Reckungsverhältnis ziemlich scharf ab und bleibt dann



praktisch konstant. In der Korrelationsfunktion macht sich dieser Abfall in einer Verringerung der Amplitude bemerkbar, wirkt sich jedoch nicht auf die Größe des Bereiches beobachtbarer Maxima und Minima aus. Dies ist von ziemlicher Bedeutung, da daraus folgt, daß die parakristalline Unordnung der Lamellenstapelung vom Reckungsverhältnis praktisch nicht beeinflusst wird. Die Verringerung der Ampli-

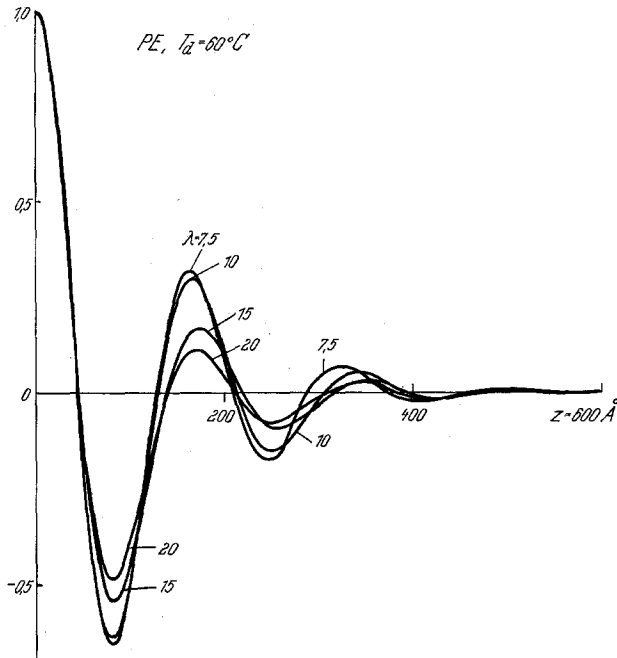


Abb. 4. Korrelationsfunktion  $\gamma_1(z)$  von bei 60 °C gereckten Polyäthylenfilmen; das Reckungsverhältnis  $\lambda$  beträgt 8, 10, 15 bzw. 20

tude zeigt jedoch, daß die Unterschiede zwischen den Elektronendichten der amorphen und der kristallinen Bereiche abnehmen. Dies ist möglicherweise eine Folge der mit zunehmender Reckung steigenden Defektkonzentration im Kristallgitter und/oder der wachsenden Orientierung und Ausrichtung der Ketten in den amorphen Schichten. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bestünde allerdings auch in einer Zunahme der Oberflächenrauheit, die durch das Eindringen der kristallinen Bereiche in die amorphen Zonen (und umgekehrt) bedingt ist und zu einem allmählichen Übergang zwischen den beiden Bereichen führt. Statt eines Zweiphasenmodells mit scharfen Grenzen zwischen den Phasen hätte man dann ein Dreiphasenmodell mit einer Stufenfunktion (Vonk—

*Koileve*<sup>10</sup>) oder ein mehr kontinuierliches Modell (*Tsvankin*<sup>11</sup>), wie es in Abb. 7 dargestellt ist. Eine Analyse der Kettenkonformationen an der Phasengrenzfläche spricht recht deutlich für das kontinuierliche Modell<sup>12</sup>. Auch der horizontale Tangentenverlauf im Ursprung der Korrelationsfunktion ist mit einem derartigen Modell in bester Übereinstimmung.

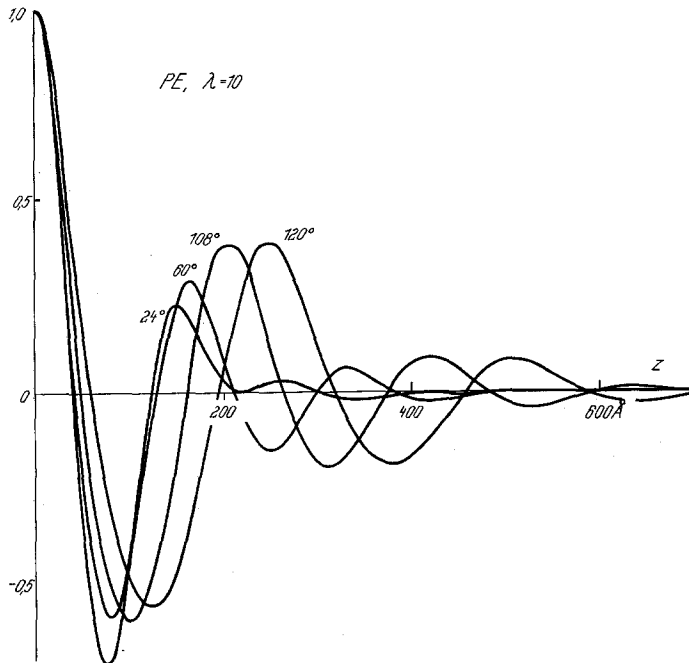


Abb. 5. Korrelationsfunktion  $\gamma_1(z)$  von auf  $\lambda = 10$  gereckten Polyäthylenfilmen; Reckungstemperatur  $T_d = 24, 60, 108$  bzw.  $120^\circ\text{C}$

Davon abgesehen ließe sich das Zweiphasenmodell (selbst wenn es durch eine Stufe mittlerer Elektronendichte an der Phasengrenze modifiziert wäre) automatisch ausschließen, wenn man schlüssig zeigen kann, daß die Tangente im Ursprung streng horizontal ist. Dazu ist unsere Methode allerdings zu grob.

Von stärkerem Einfluß auf die Korrelationsfunktion ist die Reckungstemperatur  $T_d$  (Abb. 5). Als Folge der Zunahme der Langperiode mit  $T_d$  verschiebt sie die Maxima zu höheren Werten von  $z$ . Wir wollen jedoch hier unser Augenmerk mehr auf die Größe der Amplituden und die Form der Maxima richten. Bei  $24^\circ\text{C}$  liegt nur das erste Maximum vor; die Existenz eines zweiten Maximums ist lediglich ganz schwach

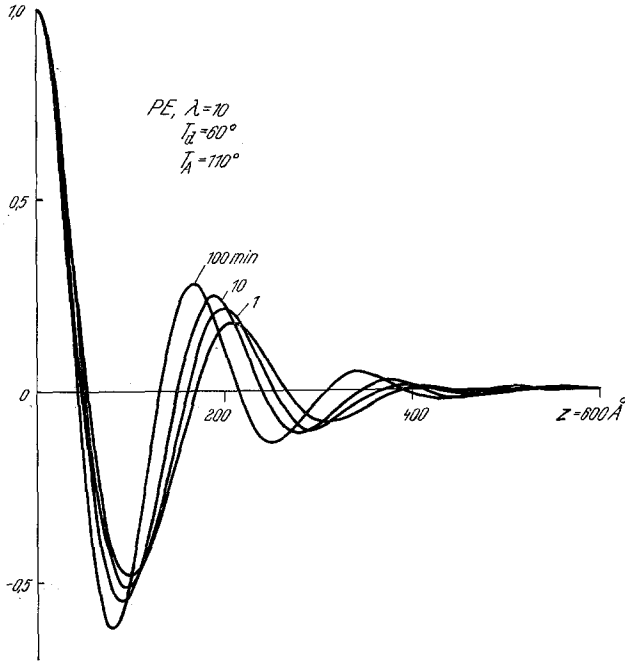


Abb. 6. Korrelationsfunktion  $\gamma_1(z)$  von bei  $60^\circ\text{C}$  auf  $\lambda = 10$  gereckten Polyäthylenfilmen, die anschließend 1, 10 bzw. 100 Min. bei  $110^\circ\text{C}$  getempert wurden

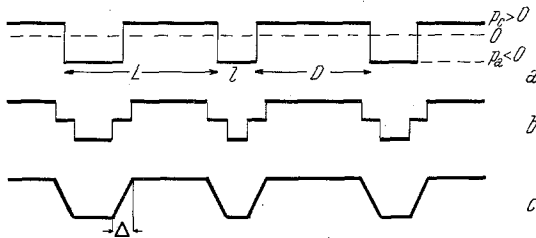


Abb. 7. Übergang zwischen kristalliner und amorpher Phase in einer Probe mit einem Kristallinitätsgrad von 70 Vol%. Die Längenschwankungen der kristallinen und amorphen Schichten sind voneinander unabhängig: a) Scharfe Phasengrenze (Zweikomponentensystem)<sup>8</sup>; b) stufenweiser Übergang (Dreikomponentensystem)<sup>10</sup>; c) kontinuierlicher Übergang<sup>11</sup>

angedeutet. Man kann nicht einmal mit Sicherheit das Vorhandensein einer anderen Periodizität ausschließen, die durch die Überbleibsel der ursprünglichen sphärolithischen Struktur bedingt sein könnte. Bei  $60^\circ$  ist jedoch auch das zweite Maximum gut ausgebildet. Die Reckung bei

108 und 120 °C liefert Anzeichen für ein drittes Maximum. Tempern hat einen ähnlichen Einfluß auf den Kurvenverlauf insofern, als es eine Verschiebung der Maxima zu kleinerem  $z$  bewirkt (Abb. 6). Weder Amplitude noch Zahl der Maxima werden jedoch durch längerdauerndes Tempern in merklicher Weise verändert.

Auch ohne ins Detail gehende Analyse kann man aus der Korrelationsfunktion und insbesondere aus der Existenz eines zweiten Maximums, das einem Abstand  $2L$  entspricht, einen wichtigen Schluß ziehen: Sie beweisen eindeutig, daß in Richtung der Faserachse eine periodische

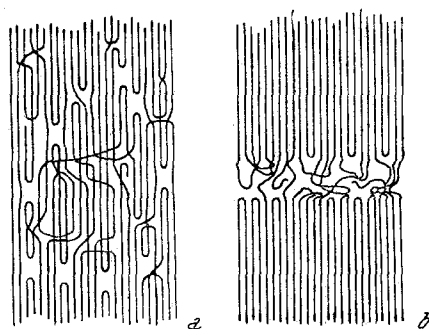


Abb. 8. Statistische Verteilung der Kettenfaltungsstellen in frischgereckten (a) und danach getemperten (b) Proben<sup>13</sup>

Anordnung kristalliner und amorpher Bereiche vorliegt, die sich mindestens über zwei Perioden erstreckt. Dies widerspricht somit den Modellen, die innerhalb eines hochgradig orientierten Kristallgitters eine statistische Verteilung der Kettenfaltungsstellen<sup>13-16</sup> (Abb. 8) annehmen, ohne daß eine Anhäufung der Faltungsstellen in den Schichten senkrecht zur Faserachse vorliegt. Zwar ließen sich diese Modelle noch mit der Korrelationsfunktion in Einklang bringen, wenn sie die zusätzliche Annahme enthalten, daß die Kettenfaltungsstellen in jedem Makromolekül in einem mittleren Abstand  $L$  voneinander angeordnet sind. In einem solchen Fall aber wäre das *RKWS*-Diagramm nicht auf den engen Bereich in der Nähe des Meridians beschränkt (Zweipunkt-, Linien- und Vierpunktdiagramm). Isolierte, in Richtung der Faserachse orientierte und mit einer Periode  $L$  gefaltete Ketten liefern eine gleichmäßige Streuintensität über den gesamten 90°-Kegel zwischen der Faserachse und dem streuenden Strahl (siehe Abb. 7 in <sup>17</sup>). Die Beschränkung der Streuintensität auf einen engen Bereich des Kegels am Meridian wird gerade durch die Anhäufung der Faltungsstellen oder Unregelmäßigkeiten in der Kettenkonformation in den Schichten endlicher lateraler

Dicke hervorgerufen. Ein derartiger Schluß läßt sich auch schon unmittelbar aus den optischen Streuversuchen von *Predecki* und *Statton*<sup>17</sup> ziehen. Wie den Abb. 5 und 6 ihrer Arbeit zu entnehmen ist, sind die Streuzentren in gut lokalisierten Bereichen mit endlicher lateraler Dicke konzentriert, die der lateralen Breite der meridionalen Maxima und auch derjenigen der kontinuierlichen äquatorialen Streuung umgekehrt proportional ist.

Die relativ kleine Veränderung, die hinsichtlich der Zahl der Maxima in der Korrelationsfunktion gereckter Proben nach dem Tempern auftritt, liefert eine Stütze für unser Modell der Faserstruktur<sup>5, 6</sup>. Dieses sieht bekanntlich den regelmäßigen Wechsel von kristallinen Blöcken und amorphen Schichten innerhalb jeder einzelnen Mikrofibrille vor, wie sie als Folge der beim Bruch der ursprünglichen Lamellen auftretenden Mikroeinschnürungen entsteht. Ihm gemäß erhöht ein Tempern die Differenz der Elektronendichten zwischen kristallinen und amorphen Bereichen, da dies zu einer Heilung der Fehlstellen im Kristall und zu einer Herabsetzung der starken Spannung der Verbindungsmoleküle in den amorphen Schichten führt<sup>18</sup>. Möglicherweise bewirkt die Temperung auch ein Schärferwerden der Grenzlinie zwischen den verschiedenen Bereichen; sie führt aber nicht zu einer Neufaltung der Ketten oder irgendeiner anderen einschneidenden Veränderung, wie es das Modell der statistischen Faltung der Einzelketten erfordern würde. Nach den Aussagen der Korrelationsfunktion wird die Statistik der Dickeschwankungen von amorphen und kristallinen Schichten nämlich in viel geringerem Maße beeinflusst, als es bei derart weitgehenden Veränderungen der Fall sein müßte.

Der Autor möchte der Camille und Henry Dreyfus Foundation für die großzügige Förderung dieser Arbeit danken. Herrn Dr. *H. G. Olf* ist er für die Berechnung der Korrelationsfunktionen mit dem Computer des Research Triangle Institutes verpflichtet.

### Literatur

- <sup>1</sup> *G. Meinel* und *A. Peterlin*, *Kolloid-Z. & Z. Polymere* **242**, 5111 (1970).
- <sup>2</sup> *A. Peterlin* und *F. J. Baltá-Calleja*, *Kolloid-Z. & Z. Polymere* **242**, 1092 (1971).
- <sup>3</sup> *R. Bonart* und *R. Hosemann*, *Kolloid-Z.* **186**, 16 (1962).
- <sup>4</sup> *N. Kasai* und *M. Kakudo*, *J. Polymer Sci. A* **3**, 1955 (1964).
- <sup>5</sup> *A. Peterlin*, *J. Polymer Sci. C* **9**, 61 (1965).
- <sup>6</sup> *A. Peterlin*, *J. Materials Sci.* **6**, 490 (1971).
- <sup>7</sup> *P. Debye* und *A. M. Bueche*, *J. Appl. Phys.* **20**, 518 (1949).
- <sup>8</sup> *P. Debye*, *H. R. Anderson, Jr.*, und *H. Brumberger*, *J. Appl. Phys.* **28**, 679 (1957).
- <sup>9</sup> *A. Peterlin* und *R. Corneliussen*, *J. Polymer Sci. A* **2**, **6**, 1273 (1968).

- <sup>10</sup> C. G. Vonk und G. Kotleve, *Kolloid-Z. & Z. Polymere* **220**, 19 (1967).
- <sup>11</sup> D. Ya. Tsvankin, *Vysokomol. Soed.* **6**, 2078, 2083 (1964).
- <sup>12</sup> A. Peterlin, *J. Macromol. Sci.* **B 3**, 19 (1969).
- <sup>13</sup> E. W. Fischer und H. Goddar, *J. Polymer Sci.* **C 16**, 4405 (1969).
- <sup>14</sup> E. W. Fischer, H. Goddar und W. Piesczek, *J. Polymer Sci.* **C 32**, 149 (1971).
- <sup>15</sup> P. F. Dismore und W. O. Statton, *J. Polymer Sci.* **C 13**, 133 (1966).
- <sup>16</sup> W. O. Statton, *J. Polymer Sci.* **C 32**, 219 (1971).
- <sup>17</sup> P. Predecki und W. O. Statton, in: *Small-Angle X-Ray Scattering* (H. Brumberger, Hrsg.), S. 131. New York: Gordon and Breach. 1967.
- <sup>18</sup> A. Peterlin und H. G. Olf, *J. Polymer Sci.* **A2, 4**, 587 (1966).