

Lichtzerstreuung an kristallisierten Hochpolymeren

Untersuchungen an Sphärolithen mit Ringstruktur

Von R. DAUSCHER, E. W. FISCHER und H. A. STUART

Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für Physikalische Chemie
der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 15 a, 116–122 [1960]; eingegangen am 17. Dezember 1959)

Es wird die Lichtzerstreuung an dünnen, aus der Schmelze kristallisierten Filmen von Polyäthylen und Polyäthylenadipat gemessen, die im Polarisationsmikroskop Sphärolithe mit einem System konzentrischer Auslöschungsringe zeigen. In den Streukurven treten in der Nähe des Primärstrahles zusätzlich Maxima auf, aus deren Lage sich nach der BRAGGSchen Beziehung eine Periode berechnen läßt, die mit den lichtmikroskopisch gemessenen Ringabständen übereinstimmt. Man kann diese Sphärolithe als ebene „Kreislitter“ betrachten, deren Gitterstruktur von periodischen Dichte- oder Orientierungsänderungen herrührt. Theoretische Überlegungen ergeben, daß die Streu-Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Lichtes für die beiden Fälle sehr verschieden ist.

Die experimentellen Resultate schließen Dichteschwankungen aus. Man muß daher folgern, daß die Ringstruktur im Einklang mit dem Wendelmodell durch radiale, periodische Orientierungsänderungen in der Anordnung der Kristalleinheiten verursacht wird.

Die in kristallisierenden Hochpolymeren auftretenden Sphärolithe zeigen im Polarisationsmikroskop häufig neben dem charakteristischen Auslöschungskreuz zusätzlich ein regelmäßiges System konzentrischer dunkler Ringe. Dies läßt sich z. B. bei Polyäthylen¹ und Polyäthylenadipat² beobachten (vgl. Abb. 1 * und Abb. 2).

Von verschiedenen Autoren wurden bereits Strukturmodelle angegeben, um diesen optischen Befund zu klären. KELLER¹ nimmt auf Grund polarisationsoptischer und röntgenographischer Untersuchungen ein Wendel-Modell an. Die Kristallite sind in radial orientierten, schraubenförmig gewundenen Fibrillen angeordnet. Dadurch liegen die Moleküle längs einer Helix und die Molekülketten sind annähernd senkrecht zum Sphärolithradius orientiert. POINT³ erklärt die dunklen Ringe ebenfalls durch schraubenförmiges Kristallwachstum, welches periodisch veränderliche Orientierung der Doppelbrechung längs des Sphärolithradius verursacht.

Zu einer ähnlichen Modellvorstellung gelangt auf Grund von licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen auch PRICE⁴. In Richtung eines Sphärolithradius sind die Kristallite so angeordnet, daß ihre Brechungsindex-Ellipsoide längs des Sphärolith-

radius periodisch verdreht sind. Dabei liegen die Zentren der Ellipsoide auf dem Radius und ihre Achsen stehen in festen Winkelverhältnissen zum Radius.

Dagegen wird von SCHRAM⁵ ein einfaches Schalenmodell vorgeschlagen. Die Schalen unterscheiden sich im Ordnungsgrad oder durch Vorzugsrichtungen der Moleküle, die tangential in Bündeln oder Fibrillen angeordnet sind⁶. Auch KEITH und PADDEN⁷ vertreten das Schalenmodell. Die hellen, stark doppelbrechenden Ringe der Sphärolithe sind nach Meinung dieser Autoren aus radialen kristallinen Fibrillen aufgebaut, wobei die Molekülketten in Ebenen normal zu diesen Fibrillen beliebig orientiert sind. Die dunklen isotropen Ringe sollen aus amorphem oder beliebig orientiertem Material bestehen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von FISCHER⁸ zeigten, daß das Wendel-Modell von KELLER wahrscheinlicher ist und bestätigten es in etwas abgewandelter Form, entsprechend den neueren Erkenntnissen über Lamellenwachstum und Kettenfaltung.

Um zusätzliche Informationen über die Struktur solcher Sphärolithe mit Ringsystem zu gewinnen, wurden von uns Lichtzerstreuungsmessungen an

* Abb. 1, 2 und 9 auf Tafel S. 116 a.

¹ A. KELLER, J. Polym. Sci. 17, 291 [1955].

² M. TAKAJANAGI u. T. YAMASHITA, J. Polym. Sci. 22, 552 [1956].

³ J. J. POINT, Bull. Acad. Roy. Med. Belgique 39, 435 [1953] und 41, 974 und 982 [1955].

⁴ F. P. PRICE, J. Polym. Sci. 37, 71 [1959].

⁵ A. SCHRAM, Koll. Z. 151, 18 [1957].

⁶ Letztere Modellvorstellung kann optisch als eine unstetige

periodische Änderung der Index-Ellipsoide (nach Größe und Richtung ihrer Achsen) längs des Sphärolithradius interpretiert werden, wobei in den amorphen Bereichen das Ellipsoid zur Kugel entartet.

⁷ H. D. KEITH u. F. J. PADDEN, J. Polym. Sci. 31, 415 [1958].

⁸ E. W. FISCHER, Koll. Z. 159, 108 [1958] und Z. Naturforschg. 12 a, 753 [1957].





Abb. 1. Niederdruck-Polyäthylen (Marlex 50)-Sphärolithe mit Ringstruktur, aus der Schmelze kristallisiert (gekreuzte Nicols). Vergr. 300-fach.

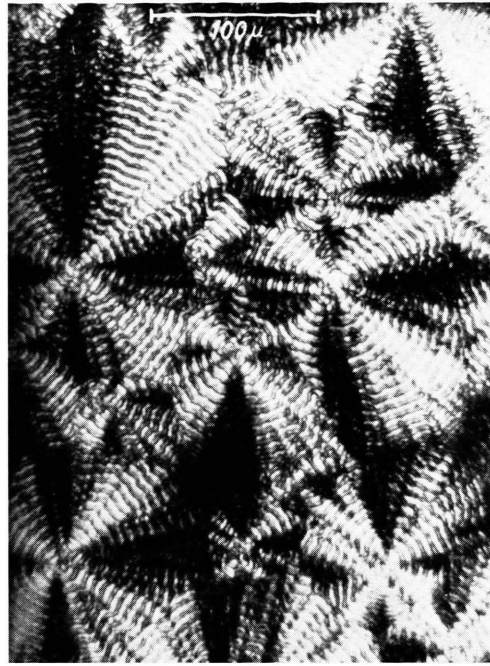


Abb. 2. Polyäthylenadipat-Sphärolithe mit Ringstruktur, aus der Schmelze kristallisiert (gekreuzte Nicols). Vergr. 280-fach.

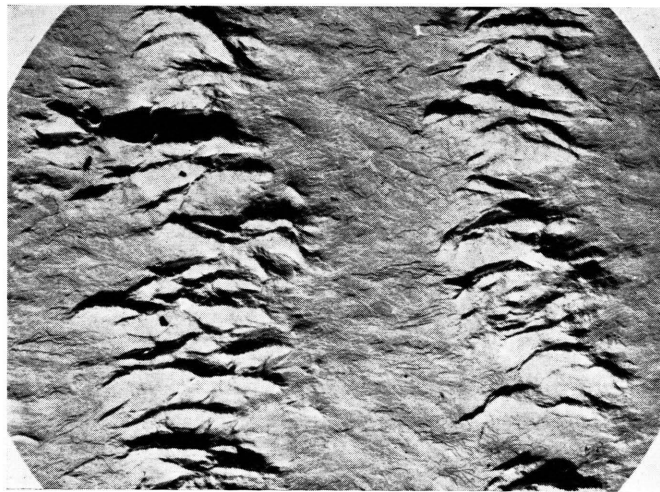


Abb. 9. Elektronenmikroskopischer Oberflächenabdruck eines Filmes von Polyäthylenadipat, der die ringförmige Struktur der Sphärolithe, die durch die Torsion der Lamellen verursacht wird, deutlich zeigt. In der Mitte des Bildes liegen die Lamellen in der Bildebene, rechts und links davon stehen sie senkrecht zu ihr. Periode etwa 4μ .

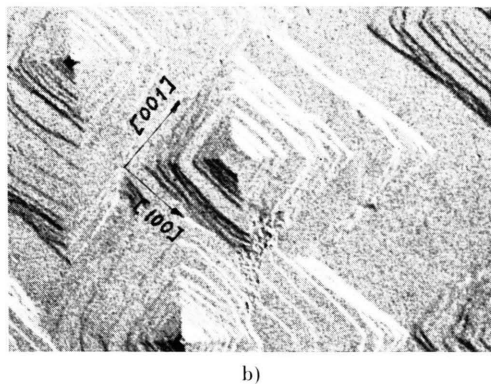
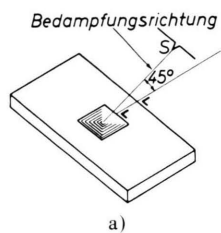


Abb. 1. Kristall geätzt mit wäßriger Lösung von FeCl_3 .
a) schematisch; b) Aufnahme, Vergr. 19 000 \times .

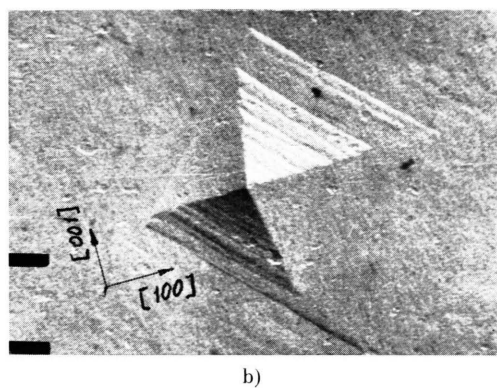
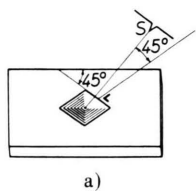


Abb. 2. Kristall geätzt mit CP-4.
a) schematisch; b) Aufnahme, Vergr. 12 500 \times .

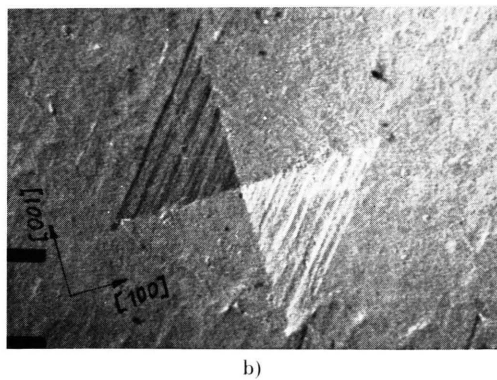
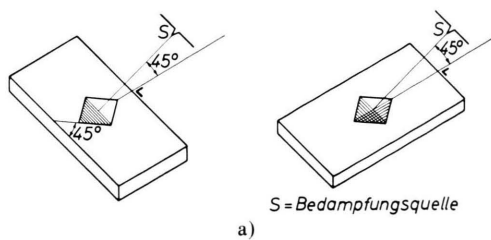


Abb. 3. Kristall geätzt mit CP-4.
a) schematisch; b) Aufnahme, Vergr. 12 500 \times .

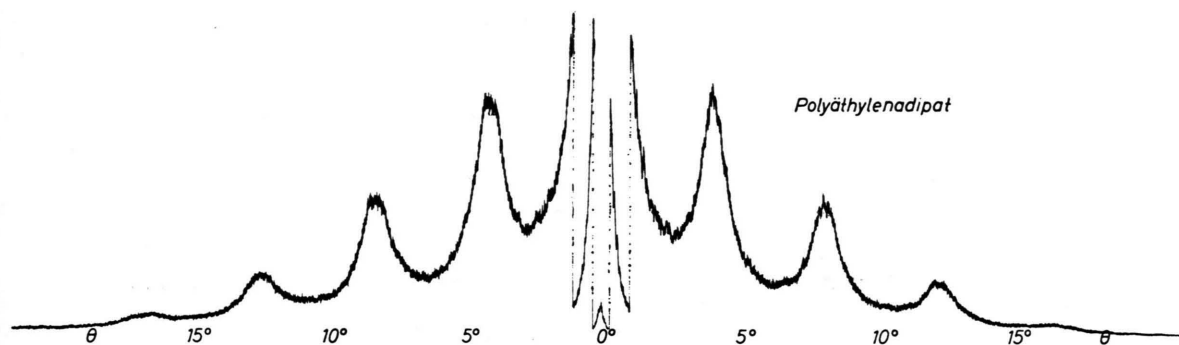


Abb. 3. Winkelverteilung der Streuintensität bei Polyäthylenadipat. V_V -Fall. Es treten Interferenzmaxima bis zur 4. Ordnung auf, bei den Winkeln $\Theta_m = 4^\circ 6'$, $8^\circ 12'$, $12^\circ 18'$ und $16^\circ 24'$, die einer Gitterkonstanten $d = 4,1 \mu$ entsprechen. (Die Intensität ist im Winkelbereich zwischen 1° und $0,5^\circ$ auf $1/10$ und zwischen $0,5^\circ$ und 0° auf $1/400$ geschwächt.)

dünnen Filmen durchgeführt. Die Untersuchungen wurden mit einer Kleinwinkel-Lichtzerstreuungs-Apparatur ausgeführt⁹, die ähnlich arbeitet, wie die von AUGHEY und BAUM¹⁰ und von STEIN und KEANE¹¹ beschriebenen Anlagen.

I. Ergebnisse der Lichtzerstreuungsmessungen

Die untersuchten Präparate waren 20 bis 50μ dicke, aus der Schmelze kristallisierte Filme. Die Proben von Niederdruckpolyäthylen (Marlex 50) wurden auf einem Quecksilberbad hergestellt, und zwar durch Aufgießen einer 1-proz. Lösung von Polyäthylen in Xylol, Verdampfen des Lösungsmittels und anschließendem Aufschmelzen und Kristallisieren. Die Polyäthylenadipat-Filme wurden zwischen Objektträgern kristallisiert.

Die Messung der Streuintensität I als Funktion des Streuwinkels θ an diesen Filmen mit unpolarisiertem monochromatischem Licht ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$) liefert den bei durchsichtigen Festkörpern üblichen steilen Intensitätsabfall bei kleinen Winkeln. Zusätzlich treten stark ausgeprägte Maxima bis zur 4. Ordnung auf (Abb. 3). Die Maxima erster Ordnung liegen bei den untersuchten Präparaten im Winkelbereich von 3° bis 12° , vgl. Abb. 3, 4 a und 5 a. Dem entspricht nach der BRAGGSchen Beziehung $d = \lambda / \sin \Theta_m$ eine Gitterkonstante d zwischen 6 und 1μ . Diese Gitterkonstanten stimmen gut überein mit den mikroskopisch gemessenen Ringabständen der Sphärolithe in den untersuchten Präparaten.

Arbeitet man mit linear polarisiertem Licht und läßt dabei den Polarisator mit konstanter Geschwindigkeit rotieren, so erhält man Streuintensitätskur-

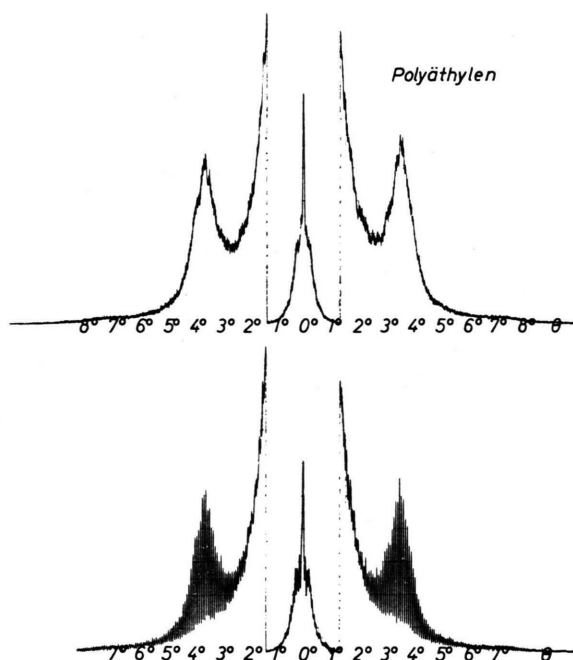


Abb. 4. Lichtzerstreuung an Polyäthylen-Sphärolithen. Streuintensität I als Funktion des Streuwinkels θ . a) Mit unpolarisiertem Licht, b) mit polarisiertem Licht und rotierendem Polarisator. Steht der E -Vektor senkrecht zur Meßebe, so tritt ein Maximum wie bei unpolarisiertem Licht auf, obere Einhüllende der Intensitätskurve. Liegt der E -Vektor parallel zur Meßebe, so fehlt dieses Maximum, untere Einhüllende der Kurve.

ven wie in Abb. 4 b. Die obere Einhüllende der Intensitätskurve gibt die Streuintensität für den Fall, daß der E -Vektor des einfallenden Lichtes senkrecht zu der durch den Primärstrahl J_0 und den Streustrahl J definierten Ebene (Meßebe) steht, vgl. Meßanordnung Abb. 6. In dieser vertikalen Polarisationsrichtung erhält man wie bei unpolarisiertem

⁹ R. DAUSCHER, erscheint demnächst.

¹⁰ W. H. AUGHEY u. F. J. BAUM, J. Optic. Soc. Amer. **44**, 833 [1954].

¹¹ R. S. STEIN u. J. J. KEANE, J. Polym. Sci. **17**, 21 [1955].

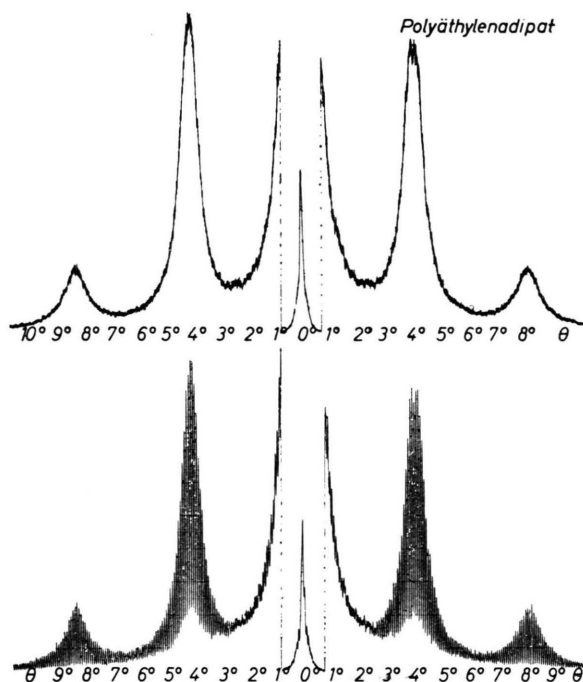


Abb. 5. Lichtzerstreuung an Polyäthylenadipat-Sphärolithen, die mit freier Oberfläche kristallisierten. a) Mit unpolarisiertem Licht, b) mit linear polarisiertem Licht und rotierendem Polarisator. Hier tritt auch bei parallel zur Meßebebene polarisiertem Licht (entsprechend dem H_h -Falle) ein schwaches Maximum auf (untere Einhüllende der Intensitätskurve). (Primärintensität bei kleinem Winkel wie in Abb. 3 wieder auf 1/10 bzw. 1/400 geschwächt.)

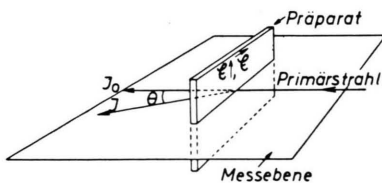


Abb. 6. Meßanordnung.

Licht ein stark ausgeprägtes Maximum. Die untere Einhüllende der Intensitätskurve in Abb. 4 b zeigt, daß dieses Maximum bei horizontal polarisiertem Licht fehlt.

Zu den entsprechenden Resultaten gelangt man, wenn zusätzlich in den gestreuten Strahl ein Analysator eingeschaltet wird. Wird sowohl das eingestrahlte als auch das gestreute Licht vertikal polarisiert (V_v -Fall), so treten wiederum scharfe Interferenzmaxima auf. Sind dagegen eingestrahktes und gestreutes Licht horizontal polarisiert (H_h -Fall), so ergibt sich in diesem Winkelbereich nur der kontinuierliche Intensitätsabfall.

Eine Ausnahme bilden die mit freier Oberfläche

gewachsenen Sphärolithe von Polyäthylenadipat. Sie geben auch im H_h -Falle schwache Maxima, deren Intensität nur 10–15% der Intensität im V_v -Falle beträgt. Entsprechend zeigt auch die untere Einhüllende der mit rotierendem Polarisator aufgenommenen Intensitätskurve (Abb. 5 b) ein schwaches Maximum, das später noch erklärt wird.

II. Mikroskopische Untersuchungen

Im Polarisationsmikroskop erscheinen die Sphärolithe des optisch nahezu einachsigen Polyäthylen als ein System von konzentrischen, abwechselnd hellen und dunklen Ringen (Abb. 1). Bei Polyäthylenadipat, das optisch zweiachsig ist, sieht man ein anderes Ringmuster. Hier liegen zwischen zwei gleich breiten dunklen Ringen abwechselnd ein heller breiter und ein weniger heller schmaler Ring (Abb. 2). Die hellen Ringzonen sind verschieden stark und entgegengesetzt doppelbrechend¹². Die Messungen mit dem BEREK-Kompensator ergeben für das Verhältnis der Doppelbrechung in den beiden Zonen einen Wert von etwa 2. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit den Schwärzungskurven, die man beim Photometrie-

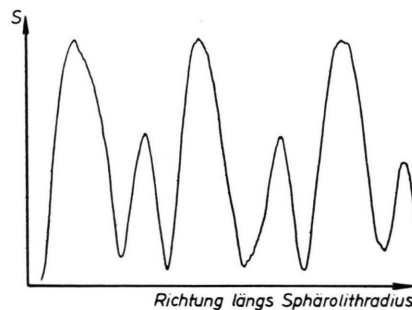


Abb. 7. Schwärzung S längs eines Sphärolithradius bei Polyäthylenadipat. Die Intensitätsminima entsprechen den optisch isotropen Ringen und die abwechselnd stärkeren und schwächeren Maxima den verschieden stark (und entgegengesetzt) doppelbrechenden anisotropen Ringzonen. Das Verhältnis ihrer Breiten ist hier etwa 1 : 1,5 und das Verhältnis der Intensitäten 1 : 2. Die Periode (Torsionsperiode der Lamelle) ist hier 4μ .

ren von Mikroaufnahmen dieser Sphärolithe längs eines Radius erhält, vgl. Abb. 7. Die Minima entsprechen den scharfen, schwarzen Ringen (den optisch isotropen Bereichen) und die Maxima dazwischen mit abwechselnd größerer und kleinerer Amplitude den verschieden stark doppelbrechenden hel-

¹² A. KELLER, *Morphology of Crystalline Polymers*, S. 511, in *Growth and Perfection of Crystals*, Doremus, Roberts und Turnbull, Eds. Wiley, New York, N.Y. 1958.

len Ringen. Das Verhältnis ihrer Intensitäten schwankt für verschiedene Radien desselben Sphärolithen zwischen 1 : 2 und 1 : 1,5, ebenso das Verhältnis der Breite der hellen Ringe. Für Polyäthylen bekommt man Photometerkurven, die reine Cosinusschwankungen darstellen, wobei sowohl für die hellen als auch die dunklen Ringe die Amplituden und auch die Ringbreiten etwa gleich sind.

III. Diskussion der Ergebnisse

Die einige hundert μ großen, zweidimensionalen Sphärolithe mit Ringstruktur wirken bei der Lichtzerstreuung wie ein optisches Beugungsgitter, wobei jedoch nur für vertikal polarisiertes Licht Interferenzmaxima auftreten.

Für eine anschauliche Deutung dieses Effektes kann man davon ausgehen, daß zunächst nur die Struktur längs eines Durchmessers eines Sphärolithen betrachtet wird (vgl. Abb. 8). Dieser Querschnitt,

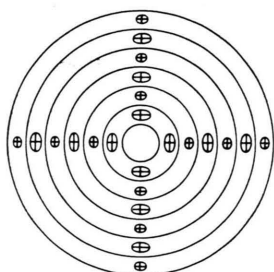


Abb. 8. Ebenes „Kreisgitter“ als Modell eines Sphärolithen mit Ringstruktur. Die Molekülketten stehen abwechselnd, von Ring zu Ring, senkrecht aufeinander und immer senkrecht auf dem Sphärolithradius, was durch die Lage der Index-Ellipsoide veranschaulicht werden soll. a) Bei Polarisation des einfallenden Lichtes senkrecht zur Meßebe (vertikal) haben die Molekülketten in Richtung der Schnittlinie Präparat-Meßebe (Sphärolithdurchmesser) abwechselnd senkrechte und parallele Lage zum E -Vektor. Der Sphärolith wirkt wie ein optisches Gitter. b) Liegt der E -Vektor parallel zur Meßebe (horizontal polarisiertes Licht), so sind die Molekülketten längs der betrachteten Linie immer senkrecht zum E -Vektor orientiert. In diesem Falle ist das Medium für diese Polarisationsrichtung homogen und isotrop und es treten keine Interferenzmaxima auf.

der mit der durch die Meßebe und die Präparat-ebe gegebenen Schnittlinie zusammenfällt (vgl. Abb. 6) wirkt wie ein Gitter und verursacht die in der Meßebe beobachteten Maxima. Längs dieser Linie müssen demnach in den Sphärolithen Bereiche periodisch abwechseln, die parallel zu diesem Durchmesser stets die gleiche Polarisierbarkeit, senkrecht

dazu jedoch eine periodisch schwankende Polarisierbarkeit besitzen.

Würde es sich um Dichteschwankungen handeln, so müßte die Interferenzwirkung aus Symmetriegründen unabhängig von der Polarisationsrichtung des Lichtes sein¹³.

a) Das ebene „Kreisgitter“ als Modell eines Sphärolithen mit Ringstruktur

Die radialsymmetrische periodische Struktur der zweidimensionalen Sphärolithe dünner Präparate legt es nahe, sie als ebene Kreisgitter zu betrachten, entsprechend Abb. 8. Die Berechnung der von einem solchen Kreisgitter ausgehenden gesamten Streuintensität bestätigt die eben gegebene anschauliche Deutung des Effektes.

Die Periodizität der Sphärolithstruktur kann verschiedene Ursachen haben, zwischen denen wir auf Grund der Beobachtungen entscheiden werden.

1. Die Gitterperiode kann durch radialsymmetrische periodische Schwankungen in der Orientierung der Kristallite hervorgerufen werden. Die Brechungsindex-Ellipsoide rotieren gleichmäßig längs eines Radius beim Fortschreiten um diesen als Achse. Dabei sollen die b -Achsen der Ellipsoide immer radial orientiert sein.

2. Die Periode kann durch radialsymmetrische periodische, z. B. cosinusförmige, Dichteschwankungen verursacht werden.

3. Die beiden Effekte 1. und 2. können mit gleicher Schwankungsperiode zusammenwirken.

4. Die große c -Achse der Index-Ellipsoide braucht nicht senkrecht zum Sphärolithradius orientiert zu sein wie im Falle 1, sondern sie kann mit ihm einen festen Winkel ($90^\circ - \delta$) einschließen. Die Ellipsoide rotieren wie unter 1. längs des Radius um diesen als Achse.

5. Die Index-Ellipsoide sind wie im Falle 4 orientiert, die c -Achse bildet den Winkel ($90^\circ - \delta$) mit dem Sphärolithradius und die b -Achse den Winkel δ . Jetzt rotieren die Ellipsoide jedoch jeweils um ihre gegen den Radius um den Winkel δ geneigten b -Achsen bei Fortschreiten längs radialer Richtung.

Die Amplitude A der Streustrahlung nicht absorbierender Systeme ist nach der RAYLEIGH-GANSSchen

¹³ Bei den mit freier Oberfläche kristallisierten Polyäthylen-adipat-Sphärolithen muß zusätzlich noch ein anderer Effekt die bei horizontal polarisiertem Licht beobachtete Gitterwirkung verursachen.

Theorie^{14, 15} durch das FRAUENHOFERSche Beugungsintegral in folgender Form gegeben:

$$A(\Theta) = K \int \mathcal{E} \cdot \alpha(r) \cdot p \exp\{ik(\hat{s} \cdot r)\} dr. \quad (1)$$

\mathcal{E} ist der Vektor der einfallenden Welle, p ist ein Einheitsvektor in der Polarisationsrichtung der gestreuten Strahlung. $\alpha(r)$ ist die Polarisierbarkeit (allgemein ein Tensor). Das Produkt $\mathcal{E} \cdot \alpha(r) \cdot p$ ist für die Fälle 1 bis 5 entsprechend zu modifizieren. Dann liefert bei Anwendung der Amplitudengleichung (1) auf ein ebenes Kreisgitter die Durchrechnung dieses Streuproblems folgendes Ergebnis⁹.

Unter dem Winkel Θ_m , der nach der BRAGGSchen Beziehung $d = \lambda / \sin \Theta_m$ der Gitterkonstanten d entspricht (d ist die Periode der Ringstruktur, d. h. die Schwingungsperiode der Polarisierbarkeit oder Dichte), wird die Amplitude im 1. Falle, wenn eingestrahktes und gestreutes Licht vertikal polarisiert sind (V_v-Fall)

$$A_{V_v}(\Theta_m) = C \alpha_0 \frac{J_1(2\pi n)}{2\pi n} \left[1 + \frac{a_d}{\alpha_0} \left(\frac{J_0(2\pi n)}{J_1(2\pi n)} \frac{2\pi n}{3} - \frac{2}{3} - \frac{1 - J_0(2\pi n)}{2\pi n J_1(2\pi n)} \right) \right]. \quad (2)$$

Im H_h-Falle wird die Amplitude

$$A_{H_h}(\Theta_m) = C' \alpha_0 \frac{J_1(2\pi n)}{2\pi n} \left[1 + \frac{a_d}{\alpha_0} \left(1 + \frac{1 - J_0(2\pi n)}{2\pi n J_1(2\pi n)} \right) \right]. \quad (3)$$

Wird die Gitterstruktur durch Dichteschwankungen verursacht, 2. Fall, so wird die Amplitude der Streustrahlung unter dem Interferenzwinkel Θ_m sowohl für den V_v- als auch für den H_h-Fall mit $C = C' = C \cos \Theta_m$:

$$A_{V_v}(\Theta_m) = A_{H_h}(\Theta_m) = C \alpha_0 \frac{J_1(2\pi n)}{2\pi n} \left[1 + \frac{a}{\alpha_0} \left(\frac{J_0(2\pi n)}{J_1(2\pi n)} \frac{2\pi n}{3} + \frac{1}{3} \right) \right]. \quad (4)$$

Dabei ist C eine Normierungskonstante. $C' = C \cos \Theta$ ist praktisch gleich C , da für diese kleinen Winkel $\Theta_m \cos \Theta_m$ beinahe gleich 1 ist. $\alpha_0 = (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)/3$ ist die mittlere Polarisierbarkeit. Für Polyäthylen ist α_a genähert gleich α_b . a ist die Amplitude der cosinus-förmigen Schwankung der Polarisierbarkeit, die der mittleren Polarisierbarkeit α_0 überlagert ist. Damit wird die wirksame Polarisierbarkeit

$$\alpha = \alpha_0 + a \cos(2\pi r/d).$$

d ist die Gitterkonstante, die Periode der Schwingung und r ist der Radiusabstand vom Mittelpunkt des Kreisgitters bzw. des Sphärolithen. $a_d = (\alpha_c - \alpha_a)/2$ ist die halbe Differenz der beiden tangentialen Polarisierbarkeiten α_c (in Kettenrichtung) und α_a (senkrecht zur Kettenrichtung und zum Radius). α_b liegt immer in Richtung von r . a_d ist wie a die Amplitude der periodischen Orientierungsschwankung der Polarisierbarkeit. Sie ist ebenfalls eine Funktion vom radialen Abstand vom Mittelpunkt des Kreisgitters. J_0 und J_1 sind die BESSEL-Funktionen nullter und erster Ordnung mit reellem Argument. n ist die Anzahl der interferierenden Ringe. Eine Periode umfaßt bei Polyäthylen einen hellen und einen dunklen Ring, bei Polyäthylenadipat einen breiten und einen schmalen hellen sowie zwei dunkle Ringe. Für die betrachteten n -Werte (zwischen 10 und 20) ist der Quotient $J_0(2\pi n)/J_1(2\pi n)$ ungefähr gleich 1 (bis auf einige 10^{-3}).

Die Terme mit den runden Klammern der Gln. (2), (3) und (4) sind die von der Interferenzwirkung der periodischen Struktur herrührenden Amplitudenanteile. In den Gln. (2) und (4) sind diese Terme proportional der relativen Schwankung der Polarisierbarkeit a_d/α_0 bzw. a/α_0 und annähernd proportional der Anzahl n interferierender Perioden. Dagegen ist der Wert der runden Klammer in Gl. (3) ungefähr gleich 1 und dieser Term etwa gleich a_d/α_0 . Da die Glieder a_d/α_0 und a/α_0 von der Größenordnung $1/10$ sind, tragen die Interferenzterme der Gln. (2) und (4) erst für n -Werte zwischen 10 und 20, wie sie bei unseren Messungen an Sphärolithen vorliegen, bei. Dagegen bleibt der Interferenzterm der Gl. (3) immer klein gegen 1. Die Rechnung zeigt also, daß Dichteschwankungen [Gl. (4)] im V_v- und im H_h-Falle ein nahezu gleich starkes Interferenzmaximum liefern. Dagegen geben Orientierungsschwankungen nur im V_v-Falle [Gl. (2)], nicht aber im H_h-Falle ein Maximum. Für gleich große Schwankungsamplituden liefert im V_v-Falle die Orientierungsschwankung für nicht zu kleine Werte von n fast dieselbe Intensität wie die Dichteschwankung [Gln. (2) und (4)].

Im Falle 3, wo Dichte- und Orientierungsschwankungen überlagert sind, ergibt die Rechnung als Interferenzterm in der Amplitudengleichung die Summe

¹⁴ R. S. STEIN, The Scattering of Light by Spheres with radial Variations in Polarizability and Orientation, Technical Report No. 9 (1959), Contract: Nonr 2151(00), Project: NR 356-378.

¹⁵ VAN DER HULST, The Scattering of Light by Spherical Particles, John Wiley, New York 1957, Chap. 7.

der Interferenzterme der Gln. (2) bzw. (3) und (4). Die beiden Effekte addieren sich in erster Näherung in ihrer Wirkung.

Qualitativ dieselben Gln. (2) und (3) erhält man auch im 4. Falle, wo die Index-Ellipsoide nicht senkrecht zum Sphärolithradius stehen, sondern die c -Achse mit dem Radius den festen Winkel $(90^\circ - \delta)$ einschließt. Dann tritt nur an die Stelle der Polarisierbarkeiten α_c und α_a deren Projektionen auf die vertikale bzw. tangentielle Richtung. An die Stelle von $a_d = \alpha_c - \alpha_a$ tritt dann $a_d \cos \delta$. Auch dann ergibt die Lichtbeugung am Kreisgitter im H_h -Falle kein Interferenzmaximum.

Im Falle 5 werden die Gln. (2) und (3) für die Amplituden an der Interferenzstelle Θ_m etwas modifiziert. Im V_v -Falle wird

$$A_{V_v}(\Theta_m) = C \alpha_0 \frac{J_1(2\pi n)}{2\pi n} \left[1 + \frac{a_d}{\alpha_0} \left\{ \left(\frac{J_0(2\pi n)}{J_1(2\pi n)} \right) \cdot \frac{2\pi n}{3} + \frac{1}{3} \right\} \cos^2 \delta - \left(1 + \frac{1 - J_0(2\pi n)}{2\pi n J_1(2\pi n)} \right) \cos 2\delta \right] \quad (5)$$

und im H_h -Falle wird die Amplitude

$$A_{H_h}(\Theta_m) = C' \alpha_0 \frac{J_1(2\pi n)}{2\pi n} \cdot \left[1 + \frac{a_d}{\alpha_0} \left\{ \left(1 + \frac{1 - J_0(2\pi n)}{2\pi n J_1(2\pi n)} \right) \cos 2\delta + \left(\frac{J_0(2\pi n)}{J_1(2\pi n)} \right) \frac{2\pi n}{3} + \frac{1}{3} \right\} \sin^2 \delta \right] \quad (6)$$

Jetzt tritt auch im H_h -Falle (6) mit wachsendem Winkel δ ein Interferenzmaximum auf, dessen Amplitude proportional $\sin^2 \delta$ ist. Dieses erreicht für $\delta = 30^\circ$ und n -Werte um 20 etwa 15% der Amplitude im V_v -Falle Gl. (5).

Die Resultate der Modell-Berechnung zusammen mit den experimentellen Ergebnissen zeigen deutlich, daß die starken Interferenzmaxima, die bei der Lichtzerstreuung mit vertikal polarisiertem Licht an Sphärolithen mit Ringstruktur auftreten, *nur* von periodischen Schwankungen in der Orientierung der Kristallite herrühren.

Die schwachen Maxima im H_h -Falle bei Polyäthylenadipat könnten von der Orientierungsordnung zusätzlich überlagerten Dichteschwankungen derselben Periode herrühren, entsprechend Gl. (4). Beide Effekte können sich, wie die Rechnung ergibt, linear überlagern (Fall 3). Ferner könnten diese kleinen Maxima auch noch von Orientierungsschwankungen herrühren, wie sie im Falle 5 Gl. (6) gegeben sind.

Diese Maxima beruhen jedoch weder auf Orientierungs- noch auf Dichteschwankungen, sondern werden von *Dickenschwankungen* der Sphärolithoberfläche verursacht, die ein zusätzliches Phasengitter darstellen, und sich wie Dichteschwankungen gemäß Gl. (4) auswirken. Diese Maxima finden wir nämlich nur bei mit freier Oberfläche kristallisierten Sphärolithen von Polyäthylenadipat, und diese zeigen auch im Interferenzmikroskop von Ring zu Ring deutliche Dickenschwankungen der Oberfläche. Diese Dickenschwankungen an frei gewachsenen Polyäthylenadipat-Sphärolithen wurden von uns auch im Elektronenmikroskop beobachtet. Läßt man dagegen die Polyäthylenadipat-Sphärolithe zwischen zwei Objektträgern kristallisieren, so geht bei der Lichtzerstreuung die Intensität der Maxima im H_h -Falle fast auf Null zurück, wie bei den Intensitätskurven von Polyäthylen (Abb. 4 b), das auch bei Kristallisation mit freier Oberfläche keine Dickenschwankungen an der Oberfläche zeigt.

b) Wendel-Modell

Diese Ergebnisse lassen sich zwanglos durch das von FISCHER^{7, 16, 17} abgeänderte Wendel-Modell deuten. Danach sind die Sphärolithe mit Ringstruktur aus dicht gepackten, tordierten Lamellen aufgebaut, die parallel zum Sphärolithradius liegen und in denen die Molekülketten in Richtung der Lamellennormalen gelegen sind. Dadurch sind die Ketten im Sphärolithen immer tangential orientiert. Durch die Wendelung der Lamellen werden die Index-Ellipsoide der Kristallite längs des Sphärolithradius schraubenförmig periodisch um ihre b -Achse verdreht. Die gewendelten Lamellen müssen in demselben Sphärolithen die gleiche Steigung haben und in Phase sein. Abb. 9 zeigt einen elektronenmikroskopischen Oberflächenabdruck eines Filmes von Polyäthylenadipat. Dieser Ausschnitt zeigt deutlich eine Periode dieser ringförmigen Struktur, die durch die Torsion der Lamellen zustande kommt.

Kristallines Polyäthylen ist optisch anisotrop und hat annähernd ein zweiachsiges Brechungsindex-Ellipsoid. (c -Achse liegt parallel zu den Molekülketten.) In den ebenen Sphärolithen der dünnen Präparate steht die c -Achse immer senkrecht zum Sphärolithradius, verändert aber durch die Torsion der La-

¹⁶ R. EPPE, E. W. FISCHER u. H. A. STUART, J. Polym. Sci. **34**, 721 [1959].

¹⁷ H. A. STUART, Koll. Z. **165**, 3 [1959].

mellen ihre Lage längs eines Radius periodisch, vgl. Abb. 10. Sie zeigt eine schraubenförmig gewundene Lamelle und Abb. 10 a die Lage der zugehörigen Brechungsindex-Ellipsoide, in die Zeichenebene projiziert. Die Molekülketten stehen abwechselnd, von Ring zu Ring senkrecht zueinander und immer senk-

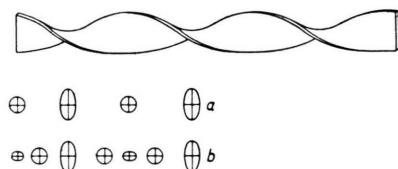


Abb. 10. Schematisierte Lamelle, die in radialer Richtung gleichmäßig tordiert ist. a) Lage der Indikatrix bei Polyäthylen und b) bei Polyäthylenadipat. Die Index-Ellipsoide rotieren gleichmäßig um ihre optischen Achsen (b -Achsen), die immer radiale Richtung besitzen.

recht zum Radius, oder abwechselnd senkrecht und parallel zur Präparatebene (vgl. Abb. 8). Die Sphärolithe haben also periodisch wechselnde Anisotropie oder periodisch wechselnde Polarisierbarkeit und wirken dadurch als optisches Gitter bei der Lichtzerstreuung. Wenn bei linear polarisiertem einfallendem Licht der E -Vektor senkrecht zur Meßebene steht, hat er in Richtung der Schnittlinie von Präparat und Meßebene (Abb. 6), die mit einem Sphärolithdurchmesser zusammenfällt, abwechselnd senkrechte und parallele Lage zu den Molekülketten, d. h. er liegt abwechselnd in Richtung der Polarisierbarkeiten α_a und α_c . Liegt der E -Vektor parallel zur Meßebene, so liegt er aber immer in Richtung von α_a (oder α_b). Für diese Polarisationsrichtung ist Polyäthylen homogen und isotrop und es treten keine Interferenzmaxima auf.

Auf die Gitterwirkung der Sphärolithe bei der Lichtzerstreuung hat das im Vergleich zum Polyäthylen doppelte Ringmuster beim Polyäthylenadipat keinen Einfluß, da nur die beiden Extremwerte der Polarisierbarkeit die Periode oder den Steigungswinkel der Lamellen festlegen. Aus der Lage der Interferenzmaxima kann der Steigungswinkel der Lamellen bestimmt werden. Nach der BRAGGSchen Beziehung erhält man Gitterperioden d , die bei den hier untersuchten Präparaten zwischen 1 und 6μ liegen. Die Lamellen sind auf dieser Länge um 180° verdreht.

Die Abhängigkeit der Interferenzwirkung von der Polarisationsrichtung des Lichtes entspricht der mikroskopischen Sichtbarkeit der Ringstruktur dieser Sphärolithe in linear polarisiertem Licht ohne Verwendung des Analysators^{7, 18}. Man sieht diese Ring-

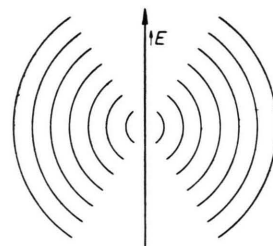


Abb. 11. Muster der Ringstruktur bei linear polarisiertem Licht ohne Analysator im Mikroskop. Man sieht die Ringe nur in Richtung parallel zum elektrischen Vektor.

struktur nur parallel zur Schwingungsrichtung des E -Vektors (Abb. 11), und das Muster rotiert als ganzes mit der Polarisationsrichtung bei Drehung des Polarisators. KEITH und PADDEN⁷ geben eine optische Erklärung für dieses Verhalten, welche jedoch nicht zwischen dem Wendel- oder Schalenmodell entscheiden kann.

Die experimentellen Ergebnisse der Lichtzerstreuung bestärken jedoch das Wendel-Modell und sprechen gegen das Schalenmodell. Ein von Ring zu Ring periodisch wechselnder Ordnungsgrad oder eine Dichteänderung können die Unterschiede in den Intensitätskurven im V_v - und im H_h -Falle nicht verursachen, wie auch die Modell-Rechnung des Kreisgitters zeigt. Hierfür ist vielmehr der durch das Wendel-Modell gegebene periodische Wechsel der Richtungen der Molekülketten verantwortlich.

Das Wendel-Modell vermag sowohl das unterschiedliche polarisationsmikroskopische als auch das gleichartige Verhalten bei der Lichtzerstreuung der Sphärolithe bei Niederdruck-Polyäthylen und bei Polyäthylenadipat gut zu erklären.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung des Bundeswirtschaftsministeriums ermöglicht, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

¹⁸ G. SCHUUR, J. Polym. Sci. **11**, 385 [1953] und Rubber-Stichting Comm. No. 276 [1955].