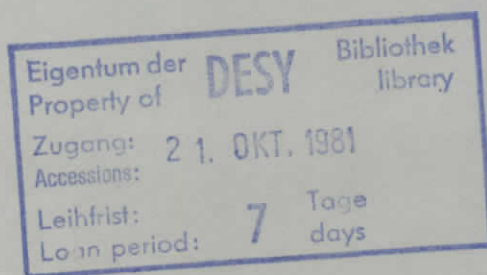


Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 81/10
Oktober 1981

Der Einfluß uniaxialer und biaxialer Orientierung
auf die Kristallisation und die morphologische Struktur
von Polyethylenterephthalat

von

Gerhard Elsner



DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

**“Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser“**

Der Einfluß uniaxialer und biaxialer Orientierung
auf die Kristallisation und die morphologische Struktur
von Polyethylenterephthalat

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Gerhard Elsner
aus Olsberg/Brilon

Hamburg
1 9 8 1

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. H.G. Danielmeyer
Prof. Dr. H.G. Zachmann

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. C. Kunz
Prof. Dr. H.G. Zachmann

Datum der Disputation: 28.9.81

Sprecher des
Fachbereichs Physik und
Vorsitzender des
Promotionsausschusses: Prof. Dr. P. Stähelin

Inhaltsverzeichnis

A. EINLEITUNG	1	C. EXPERIMENTELLE VERFAHREN	44
1. Allgemeines	1	1. Messungen mit der Synchrotronstrahlung	44
2. Thema der Arbeit	4	1.1. Die doppelt-fokussierende Röntgenkamera	44
B. THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND AUSWERTEMETHODEN	6	1.2. Die Detektorsysteme	46
1. Synchrotronstrahlung	6	1.2.1. Der lineare ortsempfindliche Proportionalzähler	47
1.1. Einleitung	6	1.2.2. Das SIT-Vidiconsystem	47
1.2. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung	6	2. Das Texturgoniometer	49
1.2.1. Abgestrahlte Leistung	8	3. Die Doppelbrechung	49
1.2.2. Winkel- und Spektralverteilung	9	4. Die Materialprüf- und Verstreckmaschine	49
1.2.3. Polarisation der Synchrotronstrahlung	16	5. Der Röntgenvakuumofen	50
1.2.4. Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung	18	D. CHARAKTERISIERUNG UND VORBEHANDLUNG DER PROBEN	52
1.3. Vergleich mit konventionellen Röntgenquellen	19	1. Dichtemessung	52
2. Streuung von Röntgenstrahlen	23	2. Molekulargewichtsbestimmung	52
2.1. Röntgenweitwinkelstreuung zur Textur- bestimmung	23	3. Uni- bzw. biaxiale Verstreckung und Temperung	52
2.1.1. Die Texturtypen	24	E. MESSERGEBNISSE	55
2.1.2. Stereographische Projektion	27	1. Isotherme Kristallisation von unorientiertem Polyethylenterephthalat	55
2.1.3. Charakterisierung der Textur durch Polfiguren und deren Messung	29	2. Isotherme Kristallisation von uniaxial orien- tiertem Polyethylenterephthalat	61
2.2. Röntgenkleinwinkelstreuung	34	3. Untersuchung möglicher Strahlenschäden an Polyethylenterephthalat	66
2.2.1. Winkelabhängigkeit	34	4. Biaxiale Verstreckung des amorphen Polyethylen- terephthalat	69
2.2.2. Der Guinier-Plot	36	4.1. Doppelbrechung in Abhängigkeit von den Verstreckbedingungen	69
2.2.3. Die Invariante	38	4.2. Röntgenstreuung in Abhängigkeit von den Verstreckbedingungen	75
3. Doppelbrechung	40	5. Kristallisation des biaxial verstreckten Poly- ethylenterephthalat	80
3.1. Physikalische Grundlagen	40	5.1. Änderung der Doppelbrechung als Folge der Kristallisation	80
3.2. Messung der Doppelbrechung	41	5.2. Röntgenweitwinkelstreuung der kristallisier- ten Proben	85

5.2.1. Flachkameraaufnahmen	85
5.2.2. Untersuchungen mit dem Zweikreis- goniometer	92
5.2.3. Untersuchungen mit dem Textur- goniometer	100
5.3. Röntgenkleinwinkelstreuung der kristalli- sierten Proben	107
6. Mechanische Eigenschaften des biaxial verstreck- ten und kristallisierten Polyethylenterephthalat	110
F. DISKUSSION	114
1. Kinetik der isothermen Kristallisation und Streu- kraft	114
2. Änderung der Langperiode während der Kristalli- sation	117
3. Einfluß der Verstreckbedingungen auf die Orientierung der Ketten	119
4. Änderung der Gesamtorientierung gemessen über die Doppelbrechung	123
5. Änderung der Orientierung der Ketten in den Kristallen des uniaxial verstreckten Materials	129
6. Orientierungsverteilung der Ketten im biaxial orientierten und kristallisierten Ma- terial	131
7. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von den Verstreckbedingungen	133
8. Strahlenschäden an Polyethylenterephthalat	134
G. ZUSAMMENFASSUNG	
H. LITERATUR	137

A. EINLEITUNG

1. Allgemeines

Die physikalischen Eigenschaften hochpolymerer Werkstoffe werden sowohl von ihrem chemischen Aufbau als auch von ihrer Morphologie her bestimmt. Die große Anisotropie der Bindungskräfte, die in Kettenrichtung um etwa zwei Größenordnungen stärker sind als senkrecht dazu, führt bei polymeren Festkörpern zu einer starken Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Orientierung der Molekülketten und von der Struktur. Deshalb ist es schon seit langer Zeit das Ziel zahlreicher Untersuchungen, einerseits die Morphologie des amorphen und des teilkristallinen Polymeren zu bestimmen und andererseits die Bedingungen, unter denen bestimmte Strukturen entstehen, systematisch zu erfassen. Es zeigte sich, daß einer der Hauptfaktoren, die für die Entstehung einer bestimmten Struktur verantwortlich sind, die Orientierung der Moleküle vor der Kristallisation ist.

Da Polyethylenterephthalat bereits im amorphen Zustand durch Verstrecken gut orientiert werden kann, stellt es eine geeignete Modellsubstanz dar, um allgemeine Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß einer Orientierung des amorphen Materials auf die nachfolgende Kristallisation abzuleiten. Das isotrope (unorientierte) Polyethylenterephthalat kristallisiert wie Keller ^{1,2)} und in neuerer Zeit Watkins und Hansen ³⁾ zeigten, unter Ausbildung von Sphärolithen, die aus tordierten Lamellen bestehen. An hochorientierten Polyethylenterephthalat-Fäden wurden vor allem von Bonart ⁴⁻⁶⁾, Güllemann ⁷⁾, Berg ⁸⁾ sowie Fakirov und Fischer ⁹⁾ röntgenographische Messungen durchgeführt. Es wurde gefolgert, daß hier ein uniaxial orientiertes, parakristallines Schichtgitter aus mosaikartig aufgebauten Lamellen vorliegt. Bei einer uniaxialen Orientierung von Folien wurde von Heffelfinger, Burton und Lippert ^{10,11)} mit zunehmendem Verstreckungsgrad ein Übergang von einer uniaxialen Orientierung zu einer uniplanar axialen Orientierung gefunden.

Biangardi und Zachmann ¹²⁾ haben die morphologische Struktur von uniaxial schwach und mittelstark orientiertem Polyethylenterephthalat aufgeklärt. Sie konnten zeigen, daß mit wachsender Orientierung kontinuierlich alle Strukturen von der Sphärolithstruktur im isotropen Material über Bündel aus tordierten Lamellen im schwach und mittelstark orientierten Material bis zum parakristallinen Schichtgitter aus Lamellen im hochorientierten Material auftreten. Insbesondere konnten Biangardi und Zachmann ¹³⁾ in uniaxial schwach orientierten Proben die Existenz einer sogenannten "a-Orientierung" nachweisen.

In neuerer Zeit gehen die Bestrebungen dahin, die Anordnung der Ketten in den nichtkristallinen Bereichen teilkristalliner Polymerer zu ermitteln. Anhand von Messungen mit der magnetischen Kernresonanz konnte gezeigt werden, daß im uniaxial verstreckten Polyethylenterephthalat mit zunehmender Orientierung der Anteil an Schlaufen abnimmt und der an verbindenden Molekülketten zunimmt ¹⁴⁾.

Die mechanischen Eigenschaften uniaxial verstreckter Polyethylenterephthalat-Proben wurden vor allem von Hadley, Pinnock und Ward ¹⁵⁾ untersucht. Dabei wurde unter anderem gezeigt, daß der Elastizitätsmodul in Verstreckrichtung bedeutend größer ist als senkrecht dazu.

Alle Untersuchungen hinsichtlich der gerade erläuterten Morphologie gingen immer vom Endzustand der Kristallisation aus. Für ein vollständiges Verständnis der Morphologie ist es jedoch wünschenswert, mehr über die zeitlichen Zwischenzustände zu erfahren. Die ersten Ansätze dazu wurden von einer Reihe von Autoren ¹⁶⁻¹⁸⁾ gelegt, die die isotherme Kristallisation von unorientiertem Polyethylenterephthalat untersuchten. Die Kristallisation von orientiertem Material wurde von Steward und Smith ¹⁹⁾ untersucht und in neuerer Zeit auch von Althen und Zachmann ²⁰⁾, sowie Alfonso, Verdona und Waslak ²¹⁾.

Speziell die zeitliche Entstehung der kristallinen Phase an unorientiertem Polyethylenterephthalat haben Zachmann und

Schmidt ²²⁾ anhand der Röntgenklein- und Röntgenweitwinkelstreuung untersucht, wobei sie den jeweiligen Kristallisationszustand durch Abschreckung einfroren. Diese "Einfrier-technik" liegt auch den Untersuchungen obiger Autoren ^{20,21)} zugrunde. Erst durch die Entwicklung von 1- und 2-dimensionalen Zählern ist es möglich geworden, in Verbindung mit einem Drehanodengenerator, an Polyethylen die isotherme Kristallisation anhand der Röntgenkleinwinkelstreuung zu verfolgen ²³⁾, ohne die Proben abschrecken zu müssen. Durch den Einsatz der Synchrotronstrahlung ist es in neuester Zeit möglich geworden, auch schwach streuende teilkristalline Polymere während der isothermen Kristallisation röntgenographisch zu verfolgen, um so das Verständnis über die Entstehung der kristallinen Bereiche zu vertiefen. Darüber hinaus lassen sich nun auch schnell ablaufende Relaxationsvorgänge und Phasenübergänge ^{24,25)} registrieren.

2. Thema der Arbeit

Orientiert man die Molekülketten einer Polyethylenterephthalat-Folie in eine Richtung (uniaxial), so zeigt sie eine sehr hohe mechanische Festigkeit bei Beanspruchung in dieser Richtung. Die Folie bricht aber verhältnismäßig leicht, wenn die beanspruchende Kraft senkrecht zu den Molekülketten angreift. Bei der Herstellung von Folien, die z.B. als Träger für Tonbänder dienen, verstreckt man diese daher biaxial, d.h. die Folie wird in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen orientiert. Dadurch wird erreicht, daß die Ketten alle möglichst gestreckt sind und in der Folienebene liegen, wobei sie aber innerhalb dieser Ebene alle Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit annehmen. Eine biaxiale Verstreckung in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen läßt sich entweder gleichzeitig durchführen ⁸⁵⁾ oder man verstreckt zunächst in eine Richtung und im Anschluß daran in die zweite Richtung (Stufenverstreckung). Dieser Prozeß der Stufenverstreckung ist von einigen Autoren ^{86,87)} benutzt worden, um die Erscheinung der Scherbänder in Polymeren zu untersuchen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an biaxial orientiertem Polyethylenterephthalat basieren ebenfalls auf dem Prozeß der Stufenverstreckung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ausgehend vom amorphen Polyethylenterephthalat durch Variation der Verstreckbedingungen sowohl durch uniaxiale als auch durch biaxiale Verstreckung verschiedene Orientierungszustände herzustellen. Die uniaxial orientierten Proben werden dann isotherm kristallisiert um Aussagen über die sich während der Kristallisation bildende morphologische Struktur zu erhalten. Diese wird einerseits mit der Struktur von ebenfalls isotherm kristallisiertem, nicht orientiertem Material und andererseits mit der bereits gut untersuchten Morphologie des kristallinen Endzustandes uniaxial orientierter Proben diskutiert. Darüber hinaus soll auch der Einfluß der Kristallisationstemperatur auf die entstehenden Strukturen bestimmt werden.

Bei dem biaxial orientierten Polyethylenterephthalat werden Untersuchungen darüber durchgeführt, wie die Orientierung von den Verstreckbedingungen abhängt und welchen Einfluß die Orientierung auf die morphologische Struktur hat, die nach einer anschließenden Kristallisation erhalten wird. Es soll insbesondere festgestellt werden, inwieweit die entstandenen Strukturen von der vor der Kristallisation vorliegenden Orientierung abhängen. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob sich die Vorstellungen über die Orientierungsmechanismen uniaxial verstreckter Proben auch auf das biaxial verstreckte Material übertragen lassen. Schließlich werden auch hier die Einflüsse der Kristallisationstemperatur auf die entstehenden Strukturen bestimmt.

Es werden hierzu folgende Untersuchungen durchgeführt: Amorphe Proben aus Polyethylenterephthalat werden unter verschiedenen Verstreckbedingungen uniaxial und biaxial orientiert. Der erhaltene Orientierungszustand wird durch Messungen der Doppelbrechung und der Röntgenklein- und Röntgenweitwinkelstreuung charakterisiert. Anschließend werden die biaxial verstreckten Proben unter festgehaltenen Enden kristallisiert und danach einer erneuten Strukturuntersuchung unterzogen, während die uniaxial verstreckten Proben während einer isothermen Kristallisation mit festen Enden anhand der Röntgenkleinwinkelstreuung zeitaufgelöst untersucht werden.

Die in dieser Arbeit zusammengefaßten Ergebnisse sind zum Teil bereits publiziert, wie die zeitaufgelöste Röntgenkleinwinkelstreuung an uniaxial orientiertem ²⁶⁾ und unorientiertem ²⁷⁾ Polyethylenterephthalat.

B. THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND AUSWERTEMETHODEN

1. Synchrotronstrahlung

1.1. Einleitung

Synchrotronstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung, die von hochenergetischen Elektronen oder Positronen auf gekrümmten makroskopischen Bahnen emittiert wird. Solche gekrümmten Bahnen liegen bei Synchrotronen und Speicherringen vor, wo geladene Teilchen durch starke Magnetfelder auf Kreisbahnen gehalten werden. Typische Radien dieser Bahnen sind von der Größenordnung Meter. Ursprünglich hatte die Synchrotronstrahlung nur Bedeutung für die Konstrukteure von Beschleunigern als unerwünschter Strahlungsverlust der Elektronen. Erst nach 1960 setzte eine systematische Ausnutzung der Synchrotronstrahlung auf den Gebieten der Atom-, Molekular- und Festkörperspektroskopie, sowie Oberflächenphysik, Strukturuntersuchung an Festkörpern, Röntgenmikroskopie und Röntgenlithographie ein²⁸⁾. Seit 1971 werden ebenfalls Strukturuntersuchungen an biologischen Objekten durchgeführt^{29,30)}. Die Zahl der Anwender nimmt weiterhin zu. Der Grund für das große Interesse an der Synchrotronstrahlung liegt an den hervorragenden Eigenschaften dieser Quelle, welche im folgenden Abschnitt näher beschrieben werden.

1.2. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung

Die für wissenschaftliche und technologische Anwendungen wichtigen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen^{28,31)}:

1. Sehr intensives kontinuierliches Spektrum, welches vom Infraroten bis zu den harten Röntgenstrahlen reicht.
2. Starke Kollimation in die momentane Flugrichtung des Elektrons bzw. Positrons (typisch: 0,1 mrad im Röntgenbereich).
3. Hoher Anteil polarisierter Strahlung deren elektrischer Feldvektor in der Bahnebene schwingt (linear polarisiert).
4. Elliptische Polarisation in den Ausläufern oberhalb und unterhalb der Bahnebene.
5. Gut definierte Zeitstruktur, die ein Abbild der Zeitstruktur des Elektronen- bzw. Positronenstrahles ist (Pulse sind kürzer als 100 psec).
6. Gute Berechenbarkeit aller Eigenschaften der Quelle, wenn die Parameter des Teilchenstrahles gegeben sind.

Gegenüber einem Synchrotron bietet ein Speicherring folgende zusätzliche Vorteile:

7. Im Speicherring läuft der Teilchenstrahl im Ultrahochvakuum ($< 10^{-8}$ Torr), so daß Experimente, die für Oberflächenuntersuchungen Ultrahochvakuum benötigen, direkt durchverbunden werden können. Im Synchrotron ist dagegen nur ein Vakuum von etwa 10^{-6} Torr notwendig, da der Strahl nach der Beschleunigungsphase von ca. 10 msec extrahiert wird.
8. Geringe Strahlausdehnung am Quellpunkt.
9. Hohe Stabilität der abgestrahlten Leistung über mehrere Stunden.

Eine weitere Eigenschaft der Synchrotronstrahlung ist noch zu erwähnen: die Strahlung ist inkohärent. D.h., die vom selben Tangentialpunkt emittierten Strahlungen zweier nacheinander folgender Pulse sind vollständig unabhängig. Bénard und Rousseau³²⁾ haben die statistischen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung berechnet und gezeigt, daß die Kohärenzlänge (maximaler Abstand zwischen korrelierten Abstrahlungs-

punkten) etwa 200λ beträgt, solange die abgestrahlte Wellenlänge λ kleiner als die Länge des Elektronenbunches (zur Erklärung eines "Bunches" siehe Abschnitt 1.2.4.) ist. Das hat zur Folge, daß die von N Elektronen ausgesandte Intensität einfach N mal der Intensität des einzelnen Elektrons ist.

1.2.1. Abgestrahlte Leistung

Für ein einzelnes, beschleunigtes Teilchen der Ladung e ist die auf der gesamten Umlaufbahn abgestrahlte Leistung im nichtrelativistischen Fall (d.h. $\frac{v}{c} \ll 1$, v: Teilchengeschwindigkeit, c: Lichtgeschwindigkeit) durch die Larmor-Gleichung ³³⁾ gegeben:

$$I = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \left| \frac{d\vec{v}}{dt} \right|^2 \quad (1)$$

Die Größe $\frac{d\vec{v}}{dt}$ ist die Beschleunigung des Teilchens. Für ein Teilchen der Masse m auf einer Kreisbahn mit dem Radius R, der Geschwindigkeit $\beta = \frac{v}{c}$ und der Energie E ist die relativistische Form der vorangegangenen Gleichung:

$$I = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R^2} \beta^4 \left(\frac{E}{mc^2} \right)^4 \quad (2)$$

Der Energieverlust pro Umlauf durch ein Teilchen ist dann:

$$\Delta E = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{R} \beta^3 \left(\frac{E}{mc^2} \right)^4 \quad (3)$$

Diese Gleichung zeigt, daß Protonensynchrotrone bzw. Speicherringe aufgrund der etwa 2000 mal schwereren Masse gegenüber der Elektronenmasse für die Emission von Synchrotronstrahlung bedeutungslos sind. Außerdem sieht man, daß sich ΔE pro Umlauf für Elektronen (oder Positronen) mit der 4-ten Potenz ihrer Energie ändert. Da der Bahnradius R umgekehrt proportional ein- geht, nimmt mit zunehmendem Radius der Energieverlust pro Umlauf ab.

1.2.2. Winkel- und Spektralverteilung

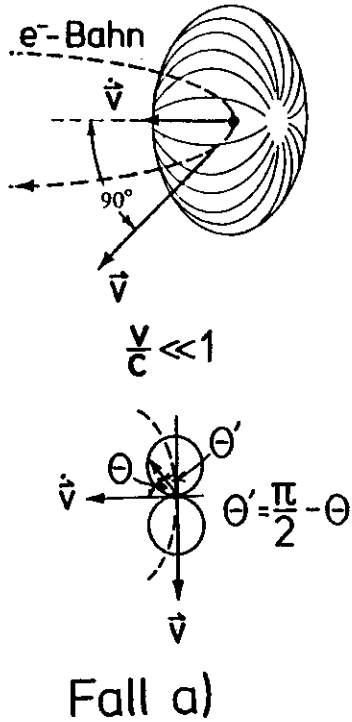
Betrachtet man zunächst ein auf einer Kreisbahn nichtrelativistisch (d.h.: $\frac{v}{c} \ll 1$) umlaufendes Elektron (oder Positron), so sieht ein sich im Schwerpunktsystem des geladenen Teilchens mitbewegter Beobachter die Abstrahlcharakteristik des Hertz'schen Dipols. Diese ist gegeben durch die abgestrahlte Leistung dI in den Raumwinkel $d\Omega$:

$$\frac{dI}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^3} \dot{v}^2 \sin^2 \theta \quad (4)$$

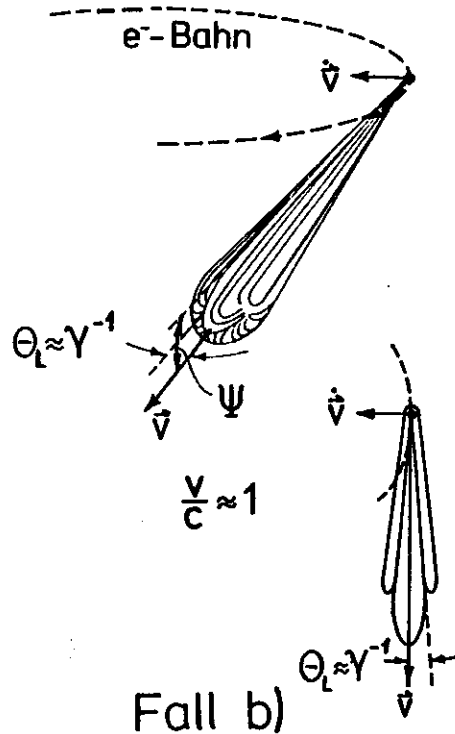
Der Winkel θ wird von der Größe $\frac{1}{v}$ (Abb. 1) aus gemessen. Die maximal abgestrahlte Leistung liegt in der Ebene tangential an der Kreisbahn und ist Null parallel zum Teilchenbahnradius (siehe Abb. 1., Fall a). Die Integration über den gesamten Raumwinkel ergibt gerade wieder die Larmor-Gleichung (1). Läuft nun das geladene Teilchen schneller auf der Kreisbahn um, so sieht ein Beobachter im Laborsystem eine mehr oder weniger in Flugrichtung gebündelte Abstrahlcharakteristik. Für ein mit nahezu Lichtgeschwindigkeit umlaufendes Teilchen (d.h. $\frac{v}{c} \approx 1$) sieht der Beobachter im Laborsystem in Flugrichtung des Teilchens einen sehr engen Kegel, in den die gesamte Leistung abgestrahlt wird (siehe Abb. 1., Fall b). Die Transformation des Winkels θ' , unter dem die Leistung abgestrahlt wird, vom Schwerpunktsystem des Teilchens in das Laborsystem ist gegeben durch ³³⁾:

$$\tan \theta_L = \frac{1}{\gamma} \frac{\sin \theta'}{\beta + \cos \theta'}, \quad \text{mit } \gamma = \frac{E}{mc^2} = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Für $\theta' = 90^\circ$ ist $\tan \theta_L = (\gamma \beta)^{-1}$, so daß für relativistische Teilchen (d.h.: $\beta \approx 1$) folgt: $\theta_L \approx \gamma^{-1}$. Somit ist γ^{-1} der halbe Öffnungswinkel des Kegels im Laborsystem, in den die gesamte Leistung abgestrahlt wird.



Fall a)



Fall b)

Abb. 1: Abstrahlcharakteristik eines Elektrons (oder Positrons) bei kreisförmiger Bewegung.

Fall a: nichtrelativistisch;

Fall b: relativistisch

Die unteren zwei Bilder zeigen die Intensitätsverteilung in der Fläche parallel zur Umlaufbahn.

Das emittierte Spektrum eines nichtrelativistischen auf einer Kreisbahn umlaufenden geladenen Teilchens beinhaltet im wesentlichen die Grundfrequenz $\omega_0 = \frac{v}{R}$. Bewegt sich nun das Teilchen relativistisch, so erwartet man zunächst wieder die Emission

der Grundfrequenz $\omega_0 \approx \frac{c}{R}$ (z.B. beim Speicherring DORIS mit $R = 12,12$ m: $\omega_0 \approx 2,5 \cdot 10^7$ Hz, also im Bereich der Radiowellen). Da sich die punktförmige Ladungsverteilung eines Elektrons (oder Positrons) durch eine δ -Funktion beschreiben läßt, sieht der im Laborsystem stehende Beobachter aufgrund des in Vorwärtsrichtung abgestrahlten engen Kegels, nur einen kurzen Lichtblitz. In diesem emittierten kurzen Wellenzug treten noch die höheren Fourierkomponenten (sog. Harmonische oder Oberwellen) der Grundfrequenz auf. Durch die zusätzlich auftretende Dopplerverschiebung wird die gesamte Abstrahlung zu den Oberwellen der Grundfrequenz ω_0 hin verschoben, so daß bei ω_0 je nach Teilchenenergie geringe oder keine Emission mehr stattfindet. Die Grenzfrequenz ω_c der höchsten noch merklich Intensität abgebenden Oberwelle ist

$$\omega_c = \frac{3}{2} \omega_0 \gamma^3 \quad (6)$$

Das bedeutet für den Speicherring DORIS, daß bei einer Teilchenenergie von $E = 4$ GeV die 10^{11} bis 10^{12} -te Oberwelle der Grundfrequenz ω_0 emittiert wird. Somit liegt die Grenzfrequenz ω_c im harten Röntgenbereich ($\lambda_c \approx 0,1 \text{ \AA}$).

Die Teilchenbahn im Speicherring muß stabil sein; deshalb haben die Magnetfelder einen Gradienten, der auf die Teilchen fokussierend wirkt, so daß die Teilchen, die nicht genau auf dem Gleichgewichtskreis liegen, stabile Schwingungen um diesen Gleichgewichtskreis ausführen, die sogenannten Betatronschwingungen. Außerdem verlieren die Teilchen durch die abgegebene Synchrotronstrahlung permanent Energie, die auf kurzen Beschleunigungsstrecken wieder zugeführt werden muß. Beide Effekte verhindern eine konstante Umlaufgeschwindigkeit, so daß die sehr dicht liegenden Oberwellen so stark verbreitert werden, daß das abgestrahlte Spektrum über den gesamten Frequenzbereich zu einem Kontinuum wird.

Die quantitative Form der Winkel- und Spektralverteilung wurde von Tomboulian und Hartmann³⁴⁾, basierend auf den Schwinger'schen Arbeiten³⁵⁾, hergeleitet. Für ein monoenergetisch geladenes Teilchen, das auf einer Kreisbahn mit dem Radius R umläuft, ist die abgegebene Strahlungsleistung pro Wellenlängenintervall dλ und pro Azimutwinkelintervall dψ (ψ: Winkel zwischen Emissionsrichtung und Bahnebene) als Funktion von ψ, λ und der Teilchenenergie E gegeben durch

$$I(\lambda, \psi) = \frac{8\pi}{3} \frac{R \cdot e^2 \cdot c}{(\gamma \cdot \lambda)^4} (1 + x^2)^2 \left\{ K_{2/3}^2(\xi) + \left(\frac{x^2}{1+x^2} \right) K_{1/3}^2(\xi) \right\} \quad (7)$$

mit $x = \gamma \cdot \psi$, $\gamma = \frac{E}{mc^2}$

und $\xi = \frac{2\pi}{3} \frac{R}{\gamma^3 \lambda} (1+x^2)^{3/2}$

Die Größen $K_{1/3}$ und $K_{2/3}$ sind die modifizierten Bessel-Funktionen der 2. Art³⁶⁾. Die Abbildung 2 zeigt die Winkelverteilung der Strahlung für das Synchrotron DESY³⁷⁾ mit R = 31,7 m und E = 6 GeV, die durch Gleichung (7) beschreibbar ist. Als Parameter treten verschiedene Wellenlängen λ auf. Die Darstellung zeigt, daß mit Abnahme der Wellenlänge die Bündelung stark zunimmt. Außerdem entnimmt man der Gleichung (7), daß die Verteilung bezüglich des Winkels ψ symmetrisch ist.

Integriert man Gleichung (7) über die Wellenlänge λ, dann ergibt sich für die Winkelverteilung der Strahlung

$$I(\psi) = \frac{7}{16} \frac{e^2 c}{R^2} \gamma^5 (1+x^2)^{-5/2} \left\{ 1 + \frac{5}{7} \frac{x^2}{1+x^2} \right\} \quad (8)$$

Als Beispiel zeigt Abb. 3 die Winkelverteilung der Strahlung für verschiedene Elektronenenergien gemäß Gleichung (8) für das Synchrotron DESY³⁷⁾.

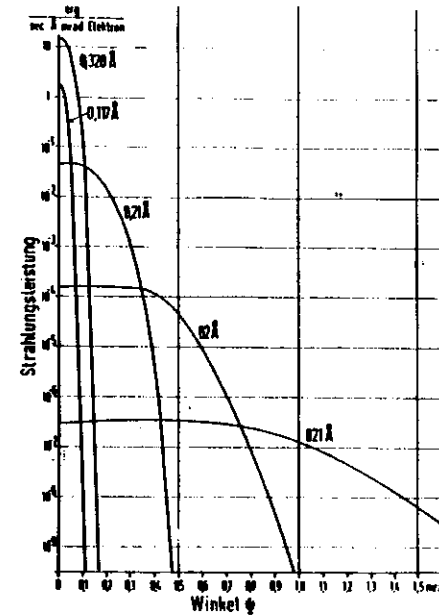


Abb. 2:
Abgestrahlte Leistung eines monoenergetischen 6 GeV-Elektrons für verschiedene Wellenlängen als Funktion des Azimutwinkels ψ (R = 31,7 m)

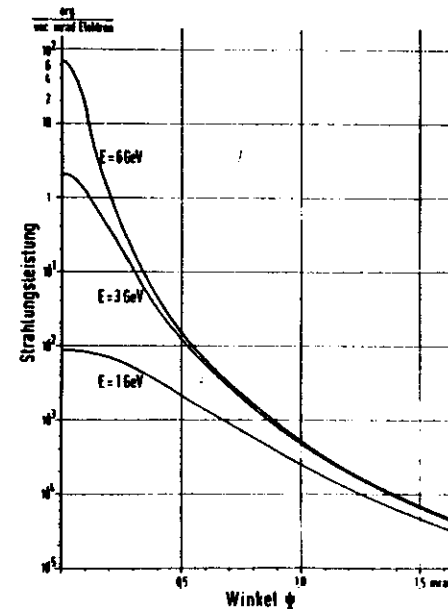


Abb. 3:
Abgestrahlte Leistung für ein monoenergetisches Elektron verschiedener Energien als Funktion des Azimutwinkels ψ (R = 31,7 m)

Die Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung erhält man nach Integration von $I(\lambda, \Psi)$, also Gleichung (7), über den Azimutwinkel Ψ :

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\lambda, \Psi) d\Psi = \frac{3^{5/2}}{16\pi^2} \frac{e^2 c}{R^3} \gamma^7 \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3 \int_{\lambda_c/\lambda}^{+\infty} K_{5/3}(\eta) d\eta \quad (9)$$

Die Funktion $K_{5/3}$ ist ebenfalls eine Besselfunktion 2. Art. Bei $\lambda = 0,42 \lambda_c$ liegt das Maximum der Spektralverteilung. Die Halbwertsbreite des Spektrums ist $\delta\lambda = 0,84 \cdot \lambda_c$. Die kritische Wellenlänge λ_c ist eine Größe, die die Breite der Spektralverteilung charakterisiert.

$$\lambda_c = \frac{4\pi}{3} R \cdot \gamma^{-3} \quad (10)$$

Sie steht mit der Grenzfrequenz ω_c der Gleichung (6) in Relation. Das spektrale Maximum ($\lambda = 0,42 \lambda_c$) verschiebt sich wie λ_c mit E^{-3} , wie das in Abb. 4 durch die eingezeichnete Gerade angedeutet ist. Um die verschiedenen Beschleuniger miteinander vergleichen zu können, läßt sich folgende Zahlenwertgleichung für λ_c angeben:

$$\lambda_c (\text{\AA}) = 5,59 R (\text{m}) \cdot E^{-3} (\text{GeV}) \quad (11)$$

Die Abb. 4 zeigt die Spektralverteilung berechnet nach Gleichung (9) für verschiedene Elektronenenergien für das Synchrotron DESY ³⁷⁾.

Die Integration der Gleichung (8) über Ψ oder Gleichung (9) über λ ergibt wieder die auf der gesamten Umlaufbahn abgestrahlte Leistung eines geladenen Teilchens, wie schon durch Gleichung (2) beschrieben.

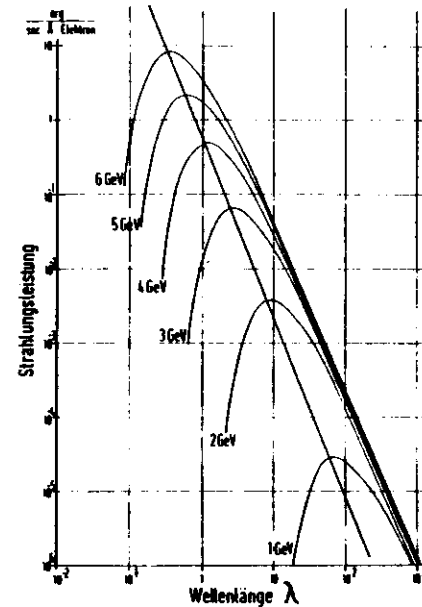


Abb. 4:

Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung eines monoenergetischen Elektrons verschiedener Energien ($R = 31,7 \text{ m}$)

Nun kreist in einem Synchrotron nicht nur ein einzelnes Elektron, sondern eine große Anzahl, die einen kreisenden Strom bilden. Alle bisher diskutierten Gleichungen für die abgestrahlte Leistung eines Elektrons (oder Positrons), (2), (7), (8) und (9) lassen sich auf die abgestrahlte Leistung pro Einheitsstrom umrechnen, in dem die obigen Gleichungen auf der rechten Seite mit dem Faktor $\frac{2\pi R}{ec}$ multipliziert werden ³¹⁾. Der Strom ist dann in elektrostatischen Einheiten einzusetzen. Wird der Strom in Ampere eingesetzt, so müssen die obigen Gleichungen mit dem Faktor $3 \cdot 10^9 \frac{2\pi R}{ec}$ multipliziert werden. Durch die Transformation der abgestrahlten Leistung pro Elektron in die abgestrahlte Leistung pro Einheitsstrom sind die Probleme der Abweichung von der idealen Kreisbahn an Synchrotronen und Speicherringen eliminiert. Außerdem ist die einzig interessante Größe, welche die zur Verfügung stehende Intensität bestimmt, der Strom, der durch die gekrümmten Abschnitte läuft.

1.2.3. Polarisation der Synchrotronstrahlung

Die Synchrotronstrahlung ist vorwiegend parallel zur Synchrotronebene polarisiert. Gleichung (7) beinhaltet auch diese Information. Der erste Term in den geschweiften Klammern beschreibt die Winkelverteilung der Komponente bei der der \vec{E} -Vektor parallel zur Bahnebene schwingt, der zweite Term die dazu senkrecht schwingende Komponente ³⁷⁾. Definiert man wie üblich den linearen Polarisationsgrad

$$P_L = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (12)$$

so ergibt sich:

$$P_L(\lambda, \psi) = \frac{K_{2/3}^2 - \frac{x^2}{1+x^2} K_{1/3}^2}{K_{2/3}^2 + \frac{x^2}{1+x^2} K_{1/3}^2} \quad (13)$$

Abb. 5 zeigt die auf jeweils 1 normierte Winkelverteilung der abgestrahlten Leistung I_{\parallel} und I_{\perp} für verschiedene Wellenlängen λ des Speicherrings DORIS ($R = 12,12$ m) für eine Teilchenenergie $E = 3,5$ GeV ²⁸⁾.

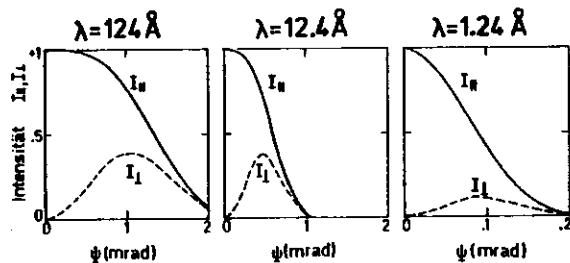


Abb. 5: Winkelverteilung der abgestrahlten Leistung für den Speicherring DORIS ($R = 12,12$ m) für $E = 3,5$ GeV

Die Abbildung zeigt, daß die Synchrotronstrahlung zu 100 % in der Ebene parallel zur Teilchenbahn ($\psi = 0$) polarisiert ist. Außerdem zeigt sich, daß im Röntgenbereich ($\lambda = 1,24 \text{ \AA}$) die parallel schwingende Komponente schon bei einem Azimutwinkel von $\psi = 0,1$ mrad auf die Hälfte abgefallen ist. Dort hat aber gerade die senkrecht schwingende Komponente ihr Maximum. Nun sind aber beide Komponenten um 90° phasenverschoben, so daß außerhalb der Teilchenbahnebene ($\psi < 0 < \psi$) elliptisch polarisierte Strahlung vorliegt. Zerlegt man die elliptisch polarisierte Welle in eine links- und rechtsdrehende Komponente, so läßt sich auch der zirkulare Polarisationsgrad über

$$P_Z = \frac{I_R - I_L}{I_R + I_L} \quad (14)$$

bestimmen. Hierin sind I_R und I_L die rechts- bzw. linksdrehenden Komponenten. Abb. 6 zeigt einmal den linearen und den zirkularen Polarisationsgrad als Funktion des Azimutwinkels ψ , mit den Parametern der Abb. 5 ²⁸⁾.

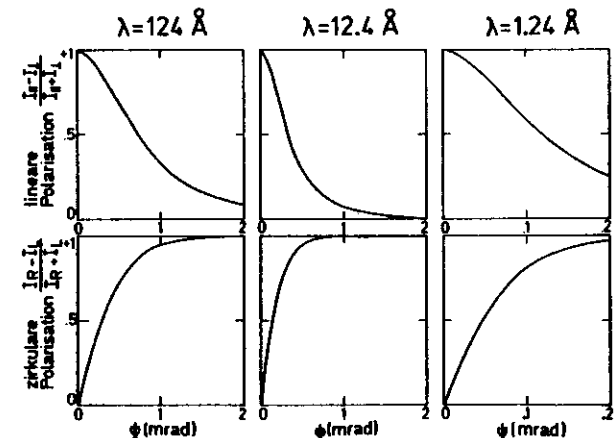


Abb. 6: Winkelverteilung des linearen und zirkularen Polarisationsgrades für den Speicherring DORIS ($R = 12,12$ m) für $E = 3,5$ GeV

Außerhalb der Bahnebene des kreisenden Teilchens liegt somit elliptisch polarisierte Strahlung vor.

1.2.4. Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung

Die Synchrotronstrahlung hat eine sehr gut definierbare und ausgeprägte Zeitstruktur. Diese ist eine Abbildung der Zeitstruktur der umlaufenden Elektronen- oder Positronenpakete ("Bunche"). Diese Bunche entstehen dadurch, daß es in den Hohlraumresonatoren der Beschleunigungsstrecken günstige und ungünstige Phasenlagen gibt. Aufgrund der Konstruktionsmerkmale des Synchrotrons DESY dauert ein Beschleunigungszyklus 20 msec (50 Hz). Allerdings hat ein bei niedriger Energie startender Bunch schon nach ca. 10 msec seine Endenergie von ungefähr 7,5 GeV. Es folgt dann eine Pause von etwa 10 msec in der der Bunch extrahiert wird und dann kann wieder ein neuer Bunch beschleunigt werden. Durch den Beschleunigungszyklus entsteht z.B. die Röntgenstrahlung erst nach etwa 7 msec. Füllt man den einen Bunch in den Speicherring DORIS ein, so läuft er dort stetig um und erzeugt jede Mikrosekunde ($\omega_0 \approx \frac{c}{R} \approx 1$ MHz) einen nur Bruchteile von Nanosekunden dauernden Lichtblitz ("single bunch" Betrieb). Nun kann man einen Speicherring oder ein Synchrotron zu etwa 3/4 seines Umfangs mit Paketen füllen ("multi bunch" Betrieb). Somit wird etwa zu einem 3/4 der Zeit, die für einen Umlaufzyklus von 1 μ sec benötigt wird, Intensität abgegeben (siehe Abb. 7, obere Reihe). Innerhalb dieser etwa 0,75 μ sec lang dauernden Emission von Strahlung tritt eine weitere Zeitstruktur auf. Diese ist festgelegt durch den Abstand zwischen den

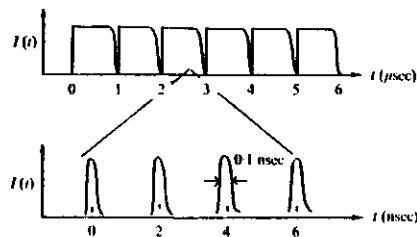


Abb. 7: Zeitstruktur der emittierten Synchrotronstrahlung. Die Zeitachse wurde jeweils vergrößert, um die immer kürzeren Strukturen sichtbar zu machen.

einzelnen Elektronenpaketen. Dieser minimale Abstand zwischen den Paketen beträgt bei DESY 2 nsec mit einer Länge von etwa 0,1 nsec (siehe Abb. 7, untere Reihe). Diese Zeitstruktur ist in Abb. 7 für den Speicherring DORIS²⁸⁾ dargestellt.

1.3. Vergleich mit konventionellen Röntgenquellen

Wie im Abschnitt B.1.1. erläutert, wird von einem Synchrotron bzw. einem Speicherring ein vom sichtbaren Bereich über den VUV-Bereich (VUV: Vakuum-Ultra-Violett) bis in den Bereich der harten Röntgenstrahlen reichendes kontinuierliches Spektrum abgestrahlt. Da bis jetzt für die Polymerphysik lediglich der Röntgenbereich mit λ zwischen 1 \AA bis etwa 2 \AA genutzt wird, soll auf einen Vergleich insbesondere des VUV-Bereichs mit anderen VUV-Quellen verzichtet werden. Erörterungen darüber findet man bei Kunz³¹⁾.

In der Polymerphysik werden üblicherweise für Röntgenkleinwinkel- bzw. Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen Röntgenröhren oder Drehanoden eingesetzt, die das Spektrum einer Cu-Anode emittieren. Dieses Spektrum besteht aus einem kontinuierlichen Bremsspektrum (weißes Spektrum) mit den überlagerten charakteristischen Linien der K_α - und K_β -Strahlung, von denen die K_α -Linie besonders intensitätsreich ist. Die Linienbreite der charakteristischen Linie liegt bei etwa 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$. Um nun Röntgenstrahlungsquellen miteinander vergleichen zu können, benutzt man zweckmäßigerweise die Leuchtdichte (Brightness). Sie gibt an, wieviel Photonen pro Zeit (sec) von einer Quellfläche (cm^2) in einen Raumwinkel (sterad) in ein Wellenlängenband (\AA) emittiert werden. Die Dimension der Leuchtdichte ist

$$\frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sterad} \cdot \text{\AA}}$$

Als Quellfläche, die die Photonen aussendet, ist die Querschnittsfläche des Elektronen- (oder Positronen-) Bunches einzusetzen. Diese beträgt momentan etwa $2 \cdot 3 \text{ mm}^2$ beim Speicherring DORIS. Verringert man die Querschnittsfläche der Bunche, so hat das eine Erhöhung der Leuchtdichte zur Folge. Der Photonenfluß (Photonen $\cdot \text{sec}^{-1}$) ändert sich dabei allerdings nicht. Der Vorteil einer Verringerung der Bunchquerschnittsfläche ist vielmehr darin zu sehen, daß bei einer 1:1-Abbildung des Quellpunktes der gleiche Photonenfluß in einem kleineren Fokus vorhanden ist. Das ist insbesondere für die Röntgenkleinwinkelstreuung an Hochpolymeren vorteilhaft, da eine höhere Strukturauflösung ohne Photonenflußverringering erreicht werden kann. Daher sollte beim Einsatz röntgenstrahlfokussierender Optiken zur Klein- und Weitwinkelstreuung an Polymeren die Leuchtdichte möglichst groß sein. Da Röntgenröhren und Drehanoden nahezu isotrope Strahler sind (die Intensität wird in den halben Raumwinkel abgestrahlt) tritt bei Erhöhung der Auflösung immer ein Verlust im Photonenfluß auf.

Bonse ³⁸⁾ hat einen Vergleich zwischen einer Röntgenröhre, einer Drehanode und dem Speicherring DORIS für die Mo-K_α-Linie durchgeführt und gefolgert, daß bei gleichen Quellflächen, gleichen Raumwinkeln und gleichen Wellenlängenbandbreiten vom Speicherring DORIS (bei E = 5 GeV, I = 100 mA) etwa $6 \cdot 10^3$ Photonen mehr emittiert werden, als von einer Drehanode. Aufgrund der geringeren thermischen Belastbarkeit liegt die Zahl der emittierten Mo-K_α-Photonen bei einer Röntgenröhre um etwa den Faktor 30 niedriger als bei einer Drehanode ³⁸⁾.

Harmsen et al. ³⁹⁾ haben ebenfalls eine Abschätzung, jedoch für die Cu-K_α-Linie ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) einer Drehanode und die Wellenlänge $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ des Speicherrings DORIS, durchgeführt. Diese Rechnungen ergaben, daß DORIS etwa $0,5 \cdot 10^3$ Photonen mehr emittiert (für E = 3 GeV und I = 200 mA) als die Drehanode unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen. Ebenfalls für die Cu-K_α-Linie wurden von Stuhmann ³⁰⁾ entsprechende Berechnungen durchgeführt. Als Resultat dieser Rechnungen ergab

sich, daß gegenüber einer 60 kW Drehanode der Speicherring DORIS (bei E = 3 GeV, I = 50 mA) etwa $0,3 \cdot 10^3$ Photonen mehr emittiert bei gleichen experimentellen Bedingungen.

Abb. 8 zeigt die Leuchtdichte als Funktion der Wellenlänge im Röntgenbereich für das Synchrotron DESY und den Speicherring DORIS. Zum Vergleich ist die Leuchtdichte der Cu-K_α-Linie und des Bremspektrums einer 60 kW Drehanode eingezeichnet ³⁰⁾.

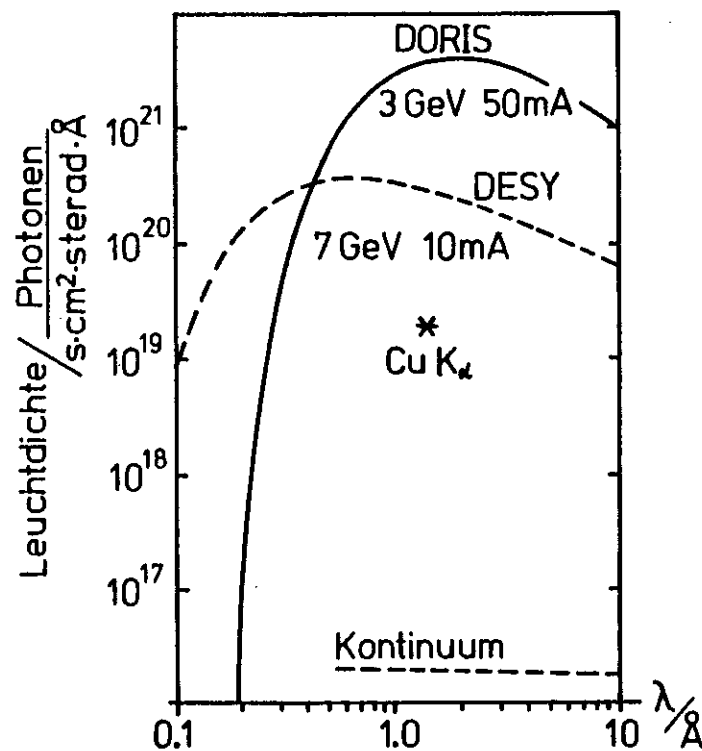


Abb. 8: Leuchtdichte (Brightness) der Synchrotronstrahlung von DORIS (angenommene Quellgröße $1 \cdot 10 \text{ mm}^2$) und von DESY (angenommene Quellgröße $3 \cdot 10 \text{ mm}^2$). Zum Vergleich ist die Leuchtdichte der Cu-K_α-Strahlung und die Bremsstrahlung einer 60 kW Drehanode eingezeichnet.

Zusammenfassend ist zu sagen:

- a) Die Leuchtdichte des Speicherringes DORIS ist im Röntgenbereich um etwa den Faktor $10^2 - 10^3$ größer als die bei den konventionellen Röntgenquellen (einschließlich der Drehanodengeneratoren) im charakteristischen Peak. In Relation zum Bremspektrum beträgt der Faktor sogar 10^5 .
- b) Die Synchrotronstrahlung wird innerhalb eines engen Raumwinkels abgestrahlt (Röntgenbereich $\Delta\psi \approx \pm 0,1$ mrad), während eine Röntgenröhre nahezu isotrop emittiert.
- c) Röntgenröhren geben fast die gesamte Intensität innerhalb eines schmalen Energiebandes ab ($\frac{\Delta E}{E} \approx 5 \cdot 10^{-4}$), während sich die Synchrotronstrahlung kontinuierlich über einen großen Energiebereich erstreckt.
- d) Die im Speicherring abgestrahlte Intensität zeigt eine gut definierte Zeitstruktur im Gegensatz zur Röntgenröhre.

Abb. 9 zeigt schematisch die Eigenschaften, die unter den Punkten b) bis d) zusammengefaßt sind.

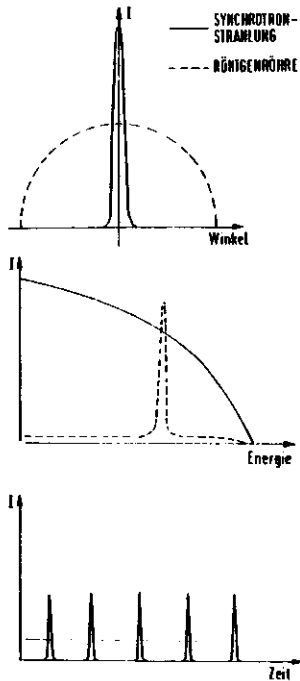


Abb. 9:

Schematischer Vergleich der Synchrotronstrahlung mit einer Röntgenröhre bezüglich ihrer Charakteristika im Winkel, in der Energie und in der Zeit.

2. Streuung von Röntgenstrahlen

Fällt ein Röntgenstrahl auf einen gasförmigen, flüssigen oder festen Stoff, so werden dessen Elektronen zu Schwingungen angeregt. Als Folge davon senden sie eine Streustrahlung aus, die die gleiche Wellenlänge wie der einfallende Strahl besitzt und mit diesem kohärent, d.h. interferenzfähig, ist. Die Abhängigkeit der Intensität dieser Strahlung vom Streuwinkel wird durch die Abstände der Elektronen und damit durch die im untersuchten Stoff vorhandenen Ordnungsstrukturen bestimmt. Die Röntgenstreuung ist daher das am häufigsten benutzte Hilfsmittel zur Untersuchung der Kristallstruktur, der Nahordnungserscheinungen in Flüssigkeiten sowie der Orientierung von Kettenmolekülen und der Anordnung der Kristallite in teilkristallinen Kunststoffen.

2.1. Röntgenweitwinkelstreuung zur Texturbestimmung

Bei Kettenorientierung sind viele Eigenschaften der Kunststoffe, insbesondere die mechanischen Eigenschaften, richtungsabhängig. Daher ist die Kenntnis der Orientierung der Kristalle in Bezug auf ein äußeres vorgegebenes Koordinatensystem wichtig. Wenn die zu untersuchenden Materialien in polykristalliner Form vorliegen, so können die Angaben über die Vielfalt der vorkommenden Kristallorientierungen nur statistischer Natur sein. Man bezeichnet die Gesamtheit der vorkommenden Orientierungen als Textur. Beschränkt sich die Aussage auf die Verteilung nur einer bestimmten Netzebenenschar (hkl), so spricht man von einer Polfigur.

Zur Bestimmung der Textur wird von der Reflexion monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ Gebrauch gemacht. Für eine bestimmte Netzebenenschar (hkl) mit dem Netzebenenabstand d tritt die Reflexion nach dem Bragg'schen Gesetz

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad (15)$$

nur unter einem ganz bestimmten Winkel, dem Glanzwinkel $\frac{\theta}{2}$, auf. Die Reflexintensität ist dann ein Maß für das jeweils in Reflexionsstellung befindliche Kristallvolumen. Es genügt daher, um die Orientierungsverteilung einer gewählten Netzebene der Kristallite einer Probe zu bestimmen, zuerst den Strahlengang (Strahlquelle - Probe - Strahlendetektor) durch ein Blendensystem entsprechend der Bragg'schen Beziehung festzulegen und dann die Probe in einem Goniometer systematisch so zu bewegen, daß eine repräsentative Folge aller Orientierungen durchlaufen wird, und die Reflexintensität zu registrieren. Die quantitative Beschreibung der Richtungen der Kristallite in der Probe geschieht durch die Polfigurdarstellung.

2.1.1. Die Texturtypen

Die Grundlagen einer qualitativen Klassifizierung der Orientierungsmöglichkeiten für Polymere wurden von Sisson ⁴⁰⁾ geschaffen und von Heffelfinger und Burton ¹¹⁾ erweitert. Die letztgenannten Autoren definierten sechs Texturtypen. Häufig liegen sowohl sehr komplexe als auch gemischte Typen vor, die sich jedoch im allgemeinen anhand einer Kombination der sechs Grundtypen beschreiben lassen. Irgendeine Art von Vorzugsorientierung läßt sich darstellen durch die Angabe der Orientierungsverteilung von bestimmten Kristallachsen oder Netzebenen bezüglich eines orthogonalen von außen an die Probe angelegten Bezugssystems. In Abb. 10 ist die Elementarzelle eines Kristalls mit den Zellkanten \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} und den Winkeln zwischen den Kanten α , β , γ in eine Polymerprobe mit dem äußeren orthogonalen Bezugssystem M, T, N eingezeichnet.

M: Maschinenrichtung
 T: Transverse Richtung
 N: Normalenrichtung

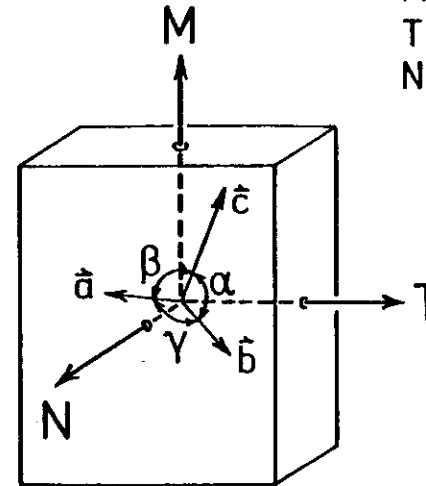


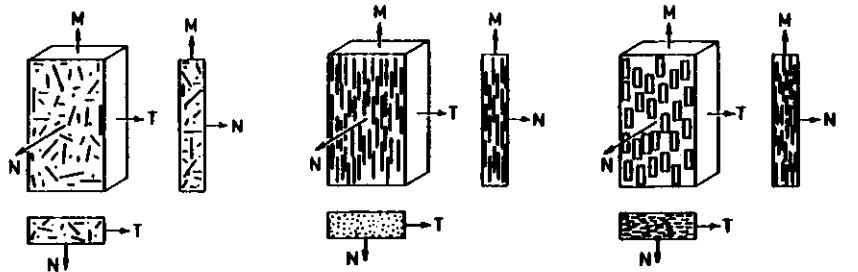
Abb. 10: Anordnung eines Kristalls innerhalb einer Polymerprobe mit dem probenfesten orthogonalen Bezugssystem M, T, N.

In den nachfolgenden graphischen Darstellungen ist die Systematik der sechs Orientierungsmöglichkeiten von Makromolekülen und Kristallen in der Nomenklatur nach Heffelfinger und Burton schematisch dargestellt. In Klammern ist jeweils noch die von Sisson eingeführte Bezeichnungsweise angegeben.

Die "statistische" Textur zeigt keinerlei Vorzugsorientierung und beschreibt somit den unorientierten Zustand (Teilbild a), die verkürzten Striche bzw. Punkte zeigen die Projektion der Ketten oder Kristallachsen in Blickrichtung.

Bei der "planaren" Textur liegt eine Kristallachse oder liegen die Molekülketten parallel zur MT-Ebene (Teilbild d)).

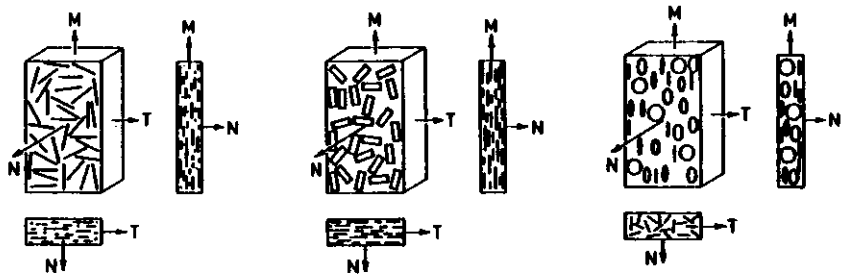
Die Parallelität einer bestimmten Netzebenenschar zur MT-Ebene bezeichnet man als "uniplanare" Textur (Teilbild e)).



a) statistisch

b) axial
(Sisson: uniaxial)

c) uniplanar-axial
(Sisson: selektiv uniaxial)



d) planar
(Sisson: uniplanar)

e) uniplanar

f) plan-axial

Abb. 11: Darstellung der sechs Orientierungsmöglichkeiten von Makromolekülen und Kristallen ⁴¹⁾

Bei der "axialen" Textur sind die Molekülketten oder die Mannigfaltigkeit einer bestimmten Kristallachse parallel zur M-Achse ausgerichtet (Teilbild b)).

Die "plan-axiale" Textur beschreibt die Parallelität einer ausgewählten Netzebenenchar zur M-Achse (Teilbild f)). Der Übersicht halber sind in der Darstellung keine rechteckigen Netzebenen benutzt worden sondern kreisförmige, da sonst die Textur nicht erkennbar ist.

Bei der "uniplanar-axialen" Textur liegt eine bestimmte Kristallachsenschar parallel zur M-Achse. Gleichzeitig liegen bestimmte Netzebenen parallel zur Referenzebene MT (Teilbild c)). Selbstverständlich lassen sich die Texturen auch auf andere Ebenen und Achsen als Referenzelemente beziehen.

2.1.2. Stereographische Projektion

Wie schon in Abschnitt 2.1. erwähnt, dient die Polfigur zur quantitativen Darstellung der Richtungen der Kristallite in einer Probe. Man denkt sich die Probe im Zentrum einer Kugel, der Lagekugel, so angeordnet, daß die Normale N der Probenoberfläche nach oben weist (siehe Abb. 12).

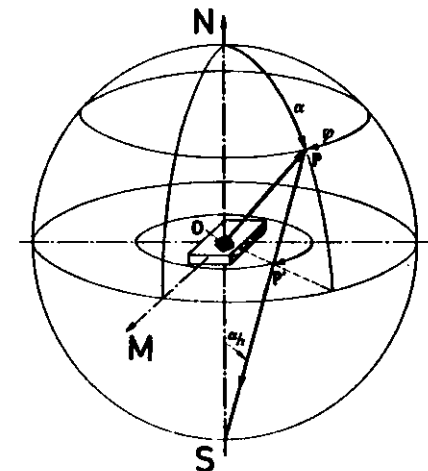


Abb. 12: Stereographische Projektion des Flächenpols P auf die Äquatorebene als Punkt P'.

Ein monochromatischer Röntgenstrahl \vec{b}_0 der Wellenlänge λ fällt parallel zur N-Richtung des äußeren Bezugssystems der Probe ein. Sind in einem Material die Polymerkriställchen räumlich statistisch orientiert, so treten auf dem Planfilm als Streubild Interferenzringe auf, die man über die Bragg'sche Gleichung (Gl. 15) bei Kenntnis der Elementarzellendaten jeweils einer bestimmten Netzebenenschar (hkl) zuordnen kann. Diese Interferenzringe kann man sich so entstanden denken, daß von den gleichmäßig dicht auf der Lagekugel liegenden Flächenpolen einer ausgewählten Netzebenenschar nur diejenigen in der Lage sein werden den einfallenden Strahl \vec{b}_0 abzubeugen, die der Bragg'schen Gleichung genügen, deren Normalen also mit dem Strahl \vec{b}_0 einen Winkel von $90^\circ - \theta/2$ bilden. Aufgrund der statistischen Verteilung dieser Netzebenen liegen deren Flächenpole gleichmäßig verteilt auf einem Kreis, dem sogenannten Reflexionskreis R, so daß das Beugungsbild dieser Netzebenenschar auf dem Film einen Interferenzring mit konstanter azimuthaler Intensität bildet. Liegen nun die Kriställchen mit ihren Netzebenen und somit auch die Netzebenenormalen in Form einer Fasertextur (punktierter Kreisring um die Achse M in Abb. 13) vor, so wird der einfallende Strahl \vec{b}_0 nur noch an den Netzebenen (hkl) gebeugt, deren Normalverteilung sich mit dem Reflexionskreis schneidet. Die azimuthale Intensitätsverteilung der Streustrahlung \vec{b} auf dem Planfilm entspricht dann der Dichteverteilung der Flächenpole auf dem Reflexionskreis R der Lagekugel. Die Planfilmmethode hat bei Texturbestimmungen einen wesentlichen Nachteil: Die azimuthale Intensitätsverteilung auf dem Debye-Kreis gibt nicht die Orientierungsverteilung entlang eines Großkreises wieder, sondern nur die Orientierungsverteilung auf dem Reflexionskreis R (siehe Abb. 13). Ist nun aber der Beugungswinkel θ sehr groß, so kann in einem relativ großen Bereich um die M-Achse die Orientierungsverteilung nicht mehr erfaßt werden. Man muß, um auch diesen Bereich der Lagekugel zu erfassen, dann die Probe um die T-Achse kippen und eine neuerliche Aufnahme herstellen. Die Bestimmung der Orientierungsverteilung von Reflexen mit großem Bragg'schen Beugungswinkel erfordert beim Planfilmver-

fahren mehrere Aufnahmen und ein relativ kompliziertes Auswerteverfahren.

Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, indem man die Orientierungsverteilung an einem Goniometer mißt, dessen Aufnahmegeometrie in Abb. 14 gezeigt ist.

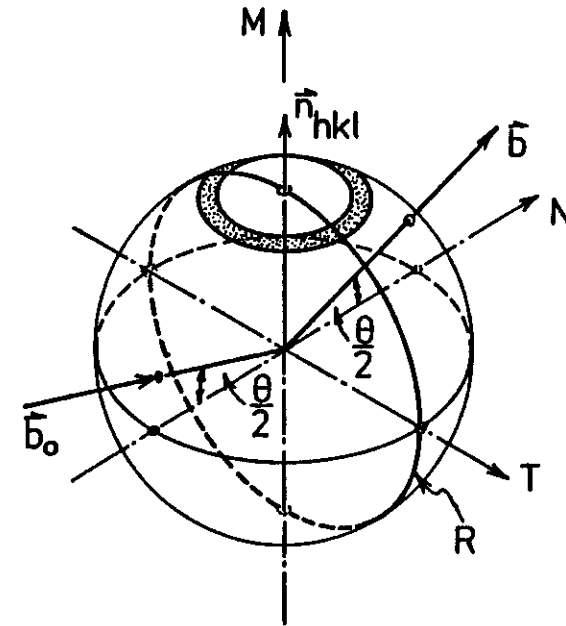


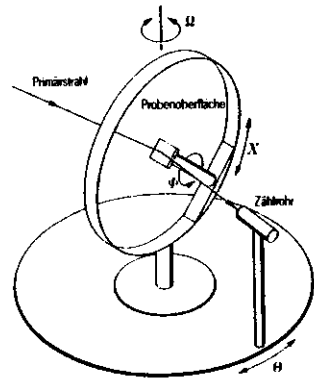
Abb. 14: Geometrische Anordnung beim Goniometer zur Registrierung der Röntgenweitwinkelstreuung: \vec{b}_0 einfallender Strahl; \vec{b} gebeugter Strahl. Aus der Netzebenenschar (hkl) kommen nur die Netzebenen in Reflexionsstellung, deren Normalen \vec{n}_{hkl} parallel zur M-Richtung liegen.

Beim Goniometer steht im Gegensatz zum Planfilmverfahren die Richtung des einfallenden Strahls \vec{b}_0 nicht senkrecht auf der M-Achse der Probe, sondern er schließt mit der M-Achse einen Winkel von $90^\circ - \frac{1}{2} \theta_{hkl}$ ein. Der Streustrahldetektor registriert nur die gebeugte Strahlung, die von Netzebenen stammt, deren

Normalen in der von \hat{b}_0 und \hat{b} definierten Ebene liegen. Dreht man während der Messung die Probe um die N-Achse des probeneigenen Bezugssystems, so wird die azimutale Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung proportional zur Netzebenenendichte auf dem Reflexionskreis R (der jetzt ein Großkreis ist) der Lagekugel sein. Falls keine Fasertextur vorliegt (siehe punktierter Kreisring in Abb. 14) kann durch Drehung um die M-Achse auch die Winkelabhängigkeit der Orientierungsverteilung bezüglich dieses Drehwinkels ermittelt werden.

Auf der Basis der gerade erläuterten geometrischen Anordnung beim Goniometer arbeitet auch das sogenannte Texturgoniometer. Dieses zeichnet sich dadurch aus, daß es simultan mit der Messung eine korrigierte, quantitative Polfigur in der stereo-

graphischen Projektion aufzeichnet. In Abb. 15 ist der Aufbau eines Texturgoniometers (schematisch) dargestellt. Die Abbildung zeigt, wie zu den bei jedem Goniometer vorhandenen θ - und Ω -Kreisen der Aufbau für die Probenneigung, beschrieben durch den Winkel α (X-Bewegung), und die Probenrotation, beschrieben durch den Winkel φ (ϕ -Bewegung), hinzugefügt ist. Die Verteilung der Netzebenenendichte (Poldichte) auf der Lagekugel wird elektronisch nach dem Verfahren der stereographischen Projektion (siehe Abschnitt B.2.1.2.) auf die Äquatorebene übertragen. Die Probendrehung ϕ bei Reflexionsmessung (Winkel φ in Abb. 12) entspricht dabei konzentrischen Kreisen, deren Polabstand von der Neigung X (Winkel α in Abb. 12) der Probe abhängt; die X-Bewegung



Reflexionsmessung
 Probenrotation durch ϕ -Bewegung
 Probenneigung durch X-Bewegung
 Einstellung $\Omega = \phi/2$

Abb. 15: Schematischer Aufbau eines Texturgoniometers in Reflexionsmessung

allein wird durch Gerade, die durch den Pol gehen, abgebildet. Bei texturfreien Proben wird man an allen Stellen der stereographischen Projektion eine gleiche Flächendichte der Netzebenenormalen vorfinden. Besteht jedoch eine gewisse Ordnung der Kristallite in der Probe, so entstehen die charakteristischen Formen der Polfiguren, die die Anisotropie der Probe vollständig und anschaulich kennzeichnen.

Für alle Texturaufnahmen an Polymeren ist die vollständige Netzebenenendichteverteilung nicht durch eine einzige Methode meßbar. Für die vollständige Polfigur muß ein Rückstrahl- (siehe Abb. 15) und ein Durchstrahlverfahren (siehe Abb. 16) verwendet werden. Das sogenannte Rückstrahl- oder Reflexionsverfahren wurde zuerst von Schulz ⁴²⁾ beschrieben. Es eignet sich besonders für Folien. Die Intensität des reflektierten Strahles nimmt aber aus geometrischen Gründen mit zunehmender Probenneigung X ab. Eine entsprechende Korrektur wird notwendig. Die Methode versagt bei großer Neigung nahe 90° , weil der einfallende Röntgenstrahl die Probe nur noch streifend trifft. Das Durchstrahl- oder Transmissionsverfahren nach Decker, Asp und Harker ⁴³⁾ ergänzt das Rückstrahlverfahren in idealer Weise. Es werden damit Netzebenen erfaßt, die auf dem Randbereich (Äquator der Lagekugel) der Polfigur liegen.

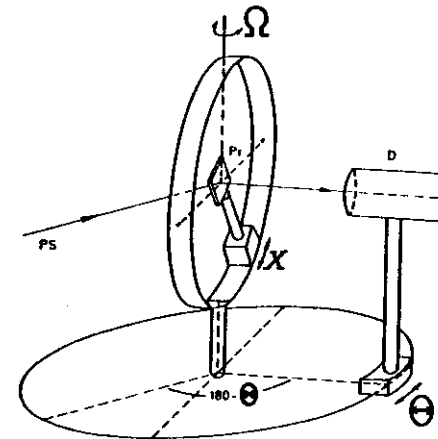


Abb. 16: Schematischer Aufbau eines Texturgoniometers in Transmissionsstellung

Der Wechsel vom Reflexions- in das Transmissionsverfahren wird bei $\alpha = 60^\circ$ vollzogen. Beim Durchstrahlverfahren übernimmt jetzt der X-Kreis die Rotation der Probe um den Winkel φ und der Ω -Kreis die Probenneigung um den Winkel α . Um in der Polfigur einen stetigen Übergang von der Reflexions- in die Transmissionsmessung zu erhalten, wird bei $\alpha = 60^\circ$ über die gemessene integrale Intensität eine Anpassung durchgeführt, die sowohl die Absorptions- als auch die Streuvolumenänderung berücksichtigt.

2.2. Röntgenkleinwinkelstreuung

Aus apparativen Gründen unterscheidet man zwischen der Streuung bei Winkeln von mehr als etwa einem Grad, der sogenannten Weitwinkelstreuung, und derjenigen bei geringeren Winkeln, der Kleinwinkelstreuung. Mit der Weitwinkelstreuung erhält man Information über Schwankungen der Elektronendichte mit einer Periode von einigen Angström bis zu etwa 20 Å. Sie eignet sich daher z.B. zur Bestimmung der Kristallgitterstruktur. Die Kleinwinkelstreuung stammt dagegen von Dichteschwankungen zwischen erheblich größeren Bereichen. Man verwendet sie unter anderem zur Bestimmung der Anordnung der Kristallite in teilkristallinen Kunststoffen sowie zur Untersuchung der Größe und Verteilung von Hohlräumen.

2.2.1. Winkelabhängigkeit

Bei der Untersuchung der Röntgenkleinwinkelstreuung von teilkristallinen Kunststoffen erhält man im allgemeinen eine kontinuierlich abfallende Streuung, auf der ein relativ breiter Reflex aufsitzt (siehe Abb. 17). Diese Streuung rührt daher, daß sich der Kunststoff aus kristallinen und nichtkristallinen Bereichen aufbaut (siehe Abb. 17). Bei völlig regelmäßigem Aufbau würden diese Schichten für den Röntgenstrahl wie ein Gitter wirken und man erhielte eine Reihe von scharfen Reflexen

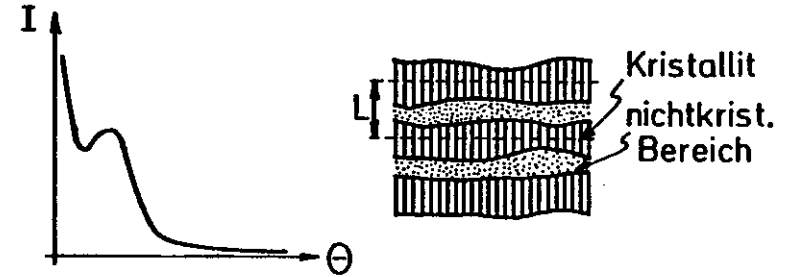


Abb. 17: Schematischer Verlauf der Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung als Funktion des Streuwinkels, wie sie näherungsweise von der nebenstehenden 2-phasen Struktur erzeugt werden kann.

ohne Untergrund. Da in Wirklichkeit die Dicke der Schichten schwankt, ergibt sich wie bei Flüssigkeiten nur ein einziger, relativ breiter Reflex (oder höchstens zwei Reflexe) und ein diffuser Untergrund.

Bei dem Streuwinkel $\theta = \theta_0$, bei dem der Reflex auftritt, läßt sich anhand des Bragg'schen Reflexionsgesetzes der mittlere Schwerpunktsabstand der Kristallite, die sogenannte Langperiode L berechnen:

$$L = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta_0/2} \quad (17)$$

mit λ : eingestrahlte Wellenlänge
 n : Ordnung der Reflexion

Da das Bragg'sche Reflexionsgesetz nur für streng regelmäßige Anordnung gilt, die Dicke der einzelnen kristallinen Schichten aber stark schwankt, erhält man auf diese Art bestenfalls eine Näherung für L. Zu weiterreichenden und verlässlicheren Ergeb-

nissen kommt man, wenn man aus der gesamten Streukurve die Korrelationsfunktion bestimmt. Diese gibt nicht nur über den mittleren Schwerpunktsabstand L Auskunft, sondern zusätzlich über die Breite der Abstandsverteilung ⁴⁴⁾.

2.2.2. Der Guinier-Plot

Bekanntlich liefert eine homogen mit Materie erfüllte Kugel kolloider Größe einen Intensitätsverlauf (Streukurve), der genau einer Gauß'schen Kurve entspricht. Guinier hat diese Erkenntnis dahingehend erweitert, daß man für alle korpuskularen, auch von der Kugelgestalt abweichende Teilchen in erster Näherung eine Gauß'sche Kurve für den Intensitätsverlauf ansetzen kann ⁴⁵⁾:

$$I(\theta) = I(0) \cdot e^{-KR^2\theta^2}, \quad K = \frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2 \quad (18)$$

mit λ : eingestrahlte Wellenlänge ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ für CuK_α)
und θ : Streuwinkel

Die Größe R ist der Trägheitsradius (Streumassenradius) und beschreibt das mittlere Abstandsquadrat der streuenden Elektronen vom Schwerpunkt. Diese Beziehung gilt jedoch nur für stark verdünnte und unorientierte Systeme, da sich bei diesen die von den einzelnen Partikeln gestreuten Intensitäten addieren. Die Gleichung (18) beschreibt den tatsächlichen Verlauf der Intensität um so genauer, je kleiner der Streuwinkel θ wird. Logarithmiert man Gleichung (18), so ergibt sich:

$$\log I(\theta) = \log I(0) - KR^2\theta^2 \quad (19)$$

Die graphische Auftragung $\log I(\theta)$ als Funktion von θ^2 heißt "Guinier-Plot" und dieser liefert aus der Steigung den Trägheitsradius R, sofern die Auftragung eine Gerade ergibt.

Weichen die streuenden Teilchen stark von der Kugelgestalt ab, versagt die Auswertung nach Guinier. Zwar ist auch dann noch Gleichung (18) als asymptotische Formel korrekt, der Gültigkeitsbereich liegt aber bei so kleinen Winkeln, daß er in die experimentell nicht mehr zugängliche Zone fällt. In diesem Extremfall läßt sich jedoch wieder eine einfache Auswertung zur Teilchenanalyse durchführen. Eine besonders wichtige Gruppe von Teilchen, die von der Kugelgestalt abweichen, sind die "stäbchenförmigen" Teilchen, die also in einer Dimension extrem ausgedehnt sind. Für diesen Teilchentyp läßt sich zeigen, daß die Streukurve in zwei Anteile aufgespalten werden kann ^{46,47)}:

$$I(\theta) = I_q \cdot I_l \quad (20)$$

in den sogenannten Querschnittsfaktor I_q und den Längenfaktor (Lorentzfaktor der Länge) I_l . Dieser Sachverhalt läßt sich folgendermaßen erklären: für extrem lange streuende Teilchen mit unendlich dünner Querschnittsfläche ist die gestreute Intensität proportional θ^{-1} ($I_l \sim \theta^{-1}$). Geht man zu Teilchen mit endlicher Querschnittsfläche über, so hat man die gestreute Intensität I_l mit dem Querschnittsfaktor I_q zu gewichten. Multipliziert man die Streukurve $I(\theta)$ mit θ , so ist der Längenfaktor eliminiert, so daß sich für den Querschnittsfaktor

$$I_q = I(\theta) \cdot \theta \quad (21)$$

ergibt. Man kann jetzt wie im Falle der kugelförmigen Teilchen auch für die Querschnittsfläche eine Art Guinier'sche Näherung durchführen:

$$\log (I(\theta) \cdot \theta) = \log (I(0) \cdot \theta) - K \cdot R_q^2 \theta^2, \quad (22)$$

$$K = 2 \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2$$

so daß sich für den Trägheitsradius des Querschnitts

$$R_q = \frac{\lambda}{\pi \sqrt{2}} \sqrt{\frac{\Delta[\log (I(\theta) \cdot \theta)]}{\Delta\theta^2}} \quad (23)$$

ergibt.

Eine weitere wichtige Gruppe von Teilchen sind die "lamellenförmigen" Teilchen. Das sind Quader, bei denen die Kanten der Grundflächen wesentlich größer als die Dicke ist. Für diesen Fall läßt sich die Streuintensität wiederum in zwei Anteile aufspalten ^{46,47}):

$$I(\theta) = I_d \cdot I_F \quad (24)$$

wobei I_d der Dickenfaktor und I_F der Flächenfaktor (Lorentzfaktor der Fläche) ist. Hier hat man die gestreute Intensität für unendlich dünne extrem ausgedehnte Platten I_F ($I_F \sim \theta^{-2}$) beim Übergang zu endlichen Dicken mit dem Dickenfaktor I_d zu gewichten. Die der Guinier'schen Näherung ähnliche Auswertung führt dann zu folgendem Ausdruck für die Intensität:

$$\log (I(\theta) \cdot \theta^2) = \log (I(0) \cdot \theta^2) - K \cdot R_d^2 \theta^2, \quad K = 4 \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2 \quad (25)$$

Aus der Steigung läßt sich dann der Trägheitsradius der Dicke R_d ermitteln

$$R_d = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\Delta[\log (I(\theta) \cdot \theta^2)]}{\Delta\theta^2}} \quad (26)$$

2.2.3. Die Invariante

In der allgemeinen Theorie der Röntgenkleinwinkelstreuung geht man von der Tatsache aus, daß für die Kleinwinkelstreuung nur die Schwankung der Elektronendichte maßgebend ist. Die gestreute Intensität ist bestimmt durch das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{\Delta\eta^2}$, das daher auch als Streukraft des Systems bezeichnet wird. Wenn ein System aus zwei Phasen mit den Volumenanteilen α und $(1-\alpha)$ besteht, die sich durch die Elektronendichtedifferenz $\Delta\eta$ unterscheiden, so gilt

$$\overline{\Delta\eta^2} = (\Delta\eta)^2 \alpha (1-\alpha) \quad (27)$$

Führt man anstelle der Elektronendichte η die Massendichte ρ ein, dann läßt sich Gleichung (27) überführen in

$$\overline{\Delta\rho^2} = (\Delta\rho)^2 \alpha (1-\alpha) \quad (28)$$

Anhand der Streukraft erhält man Auskunft über die "kristallinen" und "amorphen" Bereich sowie der Hohlräume in festen Hochpolymeren. Porod ⁴⁸) hat gezeigt, daß eine integrale Größe, die sogenannte Invariante Q existiert:

$$Q = \int_0^\infty I(b) b^2 db \quad (29)$$

die unabhängig von der Form und Größe der einzelnen Phasen immer den gleichen Wert ergibt. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\int_0^\infty I(b) b^2 db = C \cdot V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \alpha (1-\alpha) \quad (30)$$

mit $b = 4\pi/\lambda \cdot \sin \theta/2$

wobei C: apparative Konstante

V: Streuvolumen

θ : Streuwinkel

λ : eingestrahlte Wellenlänge

ist.

3. Doppelbrechung

3.1. Physikalische Grundlagen

Die Doppelbrechung wird bei Polymeren durch orientierte Anordnungen von anisotropen Strukturelementen (Kettensegmente, Kristallbereiche) verursacht. Sie kann aus der "Indikatrix" dieser Strukturelemente berechnet werden. Die Indikatrix ist ein Ellipsoid, dessen halbe Hauptachsen einerseits mit den ausgezeichneten Richtungen der Strukturelemente zusammenfallen und die andererseits die Brechungsindizes als Achsenlängen haben. Aufgrund der Dispersion gehört zu jeder Wellenlänge eine eigene Indikatrix, die zwar immer dieselbe Hauptachsenrichtung, jedoch unterschiedliche Brechungsindizes $n_x(\lambda)$, $n_y(\lambda)$ und $n_z(\lambda)$ hat.

Trifft nun ein polarisierter Lichtstrahl das Medium, so wird er in zwei aufeinander senkrecht stehende linear polarisierte Komponenten zerlegt. Die Polarisationsrichtungen sind dabei durch die Hauptachsen jener Ellipse gegeben, die durch den Schnitt der Normalebene der Fortpflanzungsrichtung des Lichts mit der Indikatrix entsteht. Der Brechungsindex für jede dieser linear polarisierten Komponenten stimmt mit der jeweiligen Länge der Halbachsen (n_1 bzw. n_2) der Ellipse überein. Nach dem Durchgang durch das Medium weisen diese beiden polarisierten Wellen einen Gangunterschied Γ auf, der umso größer ist, je dicker das Medium und je größer der Unterschied der Brechungsindizes ($n_1 - n_2$) ist.

Die Komponente, die in 1-Richtung schwingt, breitet sich im Medium mit der Geschwindigkeit $v_1 = c/n_1 = v \cdot \lambda_1$, die senkrecht dazu schwingende mit der Geschwindigkeit $v_2 = c/n_2 = v \cdot \lambda_2$ aus. Bei einem Lichtweg der Länge d im Medium ist die Wellenzahl der 1. Komponente d/λ_1 und der zweiten Komponente d/λ_2 . Nach Verlassen des Mediums liegt dann ein Gangunterschied

$$\Gamma = \left(\frac{d}{\lambda_1} - \frac{d}{\lambda_2} \right) \lambda = d \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} - \frac{\lambda}{\lambda_2} \right) = d \left(\frac{c}{v_1} - \frac{c}{v_2} \right) = d(n_1 - n_2)$$

$$\Gamma = \Delta n \cdot d \tag{31}$$

vor. Die Differenz Δn wird als Doppelbrechung des Mediums bezüglich einer bestimmten Durchstrahlungsrichtung bezeichnet.

3.2. Messung der Doppelbrechung

Die Messung der Doppelbrechung erfolgt im allgemeinen am Polarisationsmikroskop mit der sogenannten Kompensationsmethode. Polarisationsmikroskope unterscheiden sich von normalen Mikroskopen dadurch, daß die Linsensysteme spannungsfrei und damit frei von Eigendoppelbrechung sein müssen. Polarisator Pol und Analysator An sind aufeinander senkrecht eingestellt, so daß, so lange kein Präparat im Lichtweg liegt, Dunkelheit herrscht. Das Präparat wird nun auf maximale Helligkeit gedreht (praktisch geht man dabei so vor, daß man auf maximale Dunkelheit + 45° einstellt). Damit schließen die Hauptachsen der Ellipse, die die Schwingungsrichtung der beiden Komponenten angeben, in die das polarisierte Licht zerlegt wird, sowohl mit dem Polarisator Pol als auch mit dem Analysator An einen Winkel von 45° ein (siehe Abb. 18). Nach dem Durchgang des Lichtes durch die Probe liegt zwischen dem in NN' und MM' schwingenden Komponenten ein Gangunterschied $\Gamma = \Delta n \cdot d$ vor. Solange $\Gamma \neq 0$ ist, werden im Okular Helligkeit bzw. bei Verwendung von weißem Licht entsprechende Interferenzfarben beobachtet. Man kann nun diesen Gangunterschied dadurch kompensieren, indem man ein Medium in den Strahlengang bringt, das einen genau entgegengesetzten Gangunterschied erzeugt, so daß bei vollständiger Kompensation im Analysator Dunkelheit eintritt (siehe Abb. 18). Dazu werden üblicherweise Plättchen optisch einachsiger Kristalle ($n_x = n_y < n_z$) wie z.B. Kalkspat verwendet, die senkrecht zur optischen Achse (jene Achse, in der n_z liegt) geschnitten sind.

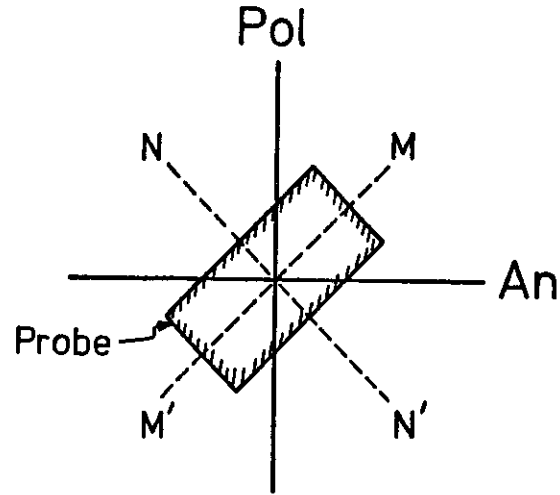


Abb. 18: Schwingungsebenen des Lichtes im Polarisationsmikroskop. Pol ist die Polarisationssebene, An die Analysatorebene, NN' die Hauptachsenrichtung n_1 und MM' die Hauptachsenrichtung n_2 der Probe

Fällt das Licht senkrecht auf das Plättchen, ist seine Doppelbrechung $\Delta n_x = n_x - n_y = 0$. Durch Kippung um eine in der Schnittebene liegende Achse (z.B. n_y) wird für den einfallenden Lichtstrahl n_x größer als n_y , d.h. $\Delta n > 0$.

Die praktische Messung erfolgt, indem man den Kompensator solange kippt, bis vollständige Kompensation, d.h. Dunkelheit im Okular erreicht wird. Danach kann man aus dem Kippwinkel des Kompensators den Gangunterschied berechnen. Da je nach Kompensator verschiedene Eichfaktoren zu berücksichtigen sind, soll hier nur auf die jedem Kompensator beiliegende Beschreibung verwiesen werden. Aus dem so bestimmten Gangunterschied Γ und der Dicke d des Präparates kann dann die Doppelbrechung aus der Gleichung

$$\Delta n = \frac{\Gamma}{d} \quad (32)$$

berechnet werden.

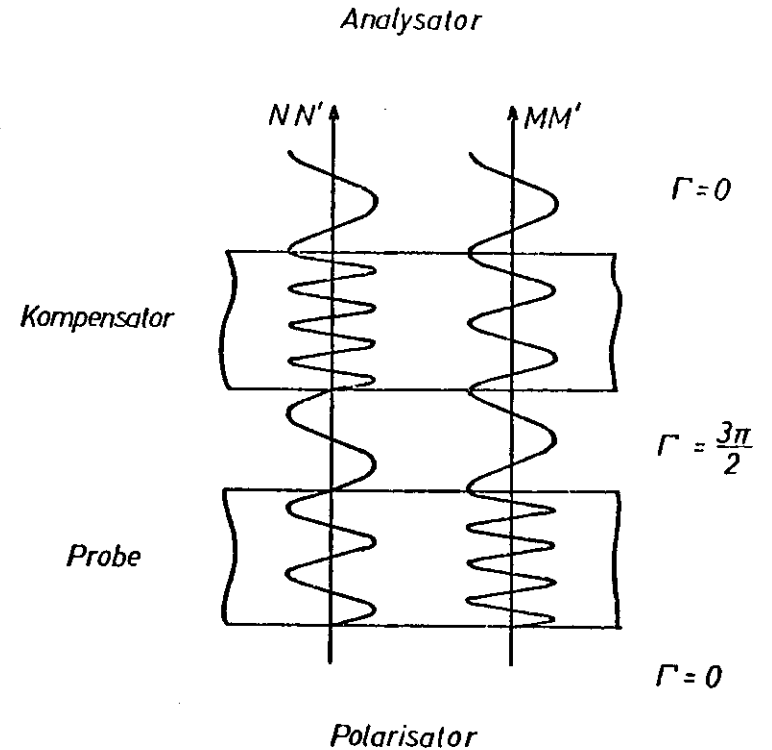


Abb. 19: Messung der Doppelbrechung nach der Kompensationsmethode. Der Gangunterschied Γ in der Probe wird durch den nachgeschalteten Kompensator beseitigt. NN' und MM' sind die aufeinander senkrecht stehenden Schwingungsebenen der beiden polarisierten Wellen ⁴⁹⁾.

Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethoden und der Grundlagen sind in den Büchern von Wahlstrom ⁴⁹⁾ und Kleber ⁵⁰⁾ zu finden.

C. EXPERIMENTELLE VERFAHREN

1. Messungen mit der Synchrotronstrahlung

1.1 Die doppelt-fokussierende Röntgenkamera

Die in dieser Arbeit beschriebene zeitaufgelösten Messungen an Polyethylenterephthalat wurden beim EMBL (European Molecular Biology Laboratory) durchgeführt, mit der dort installierten doppelt-fokussierenden Röntgenkamera⁵¹⁾. Die Kamera ist ausführlich bei Hendrix et al.⁵¹⁾ beschrieben, so daß hier nur kurz über die wesentlichen Eigenschaften des Systems berichtet werden soll.

Abb. 20 zeigt den schematischen Aufbau der Meßstrecke (Kamera).

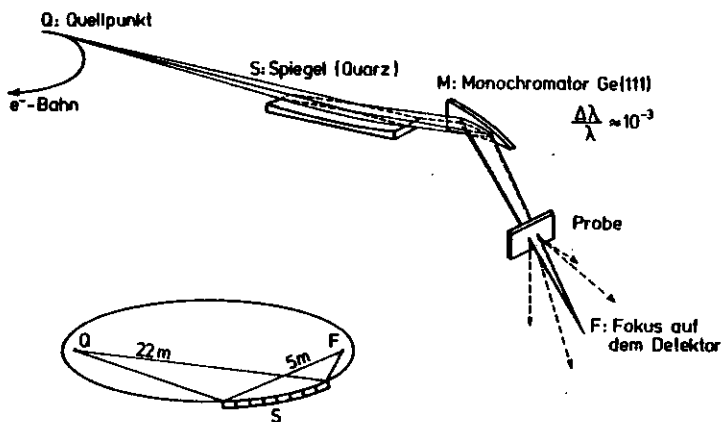


Abb. 20: Schematische Darstellung der doppelt-fokussierenden Röntgenkamera

Bild oben: Synchrotronstrahl mit Spiegel und Monochromator

Bild unten: Optische Geometrie

Der Synchrotronstrahl trifft hinter einer Aperturblende auf ein Spiegelsystem, das aus 8 segmentierten SiO₂-Platten besteht. Diese Spiegelanordnung befindet sich ca. 22 m vom Quellpunkt entfernt, so daß der Strahl bei einer Divergenz von $\Delta\psi = 0.2$ mrad eine Höhe von etwa 5 mm hat. An den Quarzspiegeln findet eine Reflexion des Strahles statt, wenn dieser unter genügend kleinen Winkeln, im Bereich von Winkelminuten, auftrifft (streifender Einfall). Als Folge der Krümmung der Spiegelsegmente wird der Strahl vertikal fokussiert. Gleich-

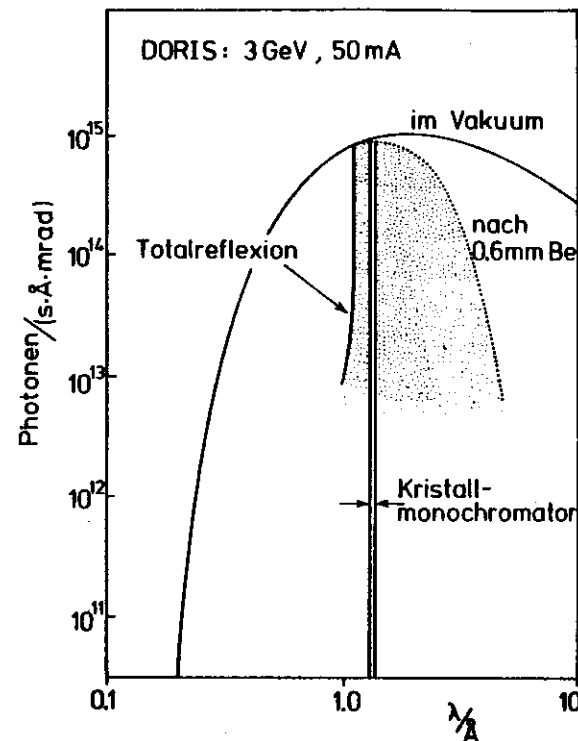


Abb. 21: Wellenlängenspektrum der Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS (3 GeV, 50 mA) im Vakuum (—) und nach Absorption durch ein Be-Fenster (....). Die Abschneidegrenze durch Totalreflexion an den Spiegeln ist ebenfalls eingezeichnet. Der Kristallmonochromator schneidet ein schmales Band der Breite $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$ aus dem Spektrum heraus³⁰⁾.

zeitig werden alle Wellenlängen, die der Totalreflexionsbedingung nicht genügen, nahezu unterdrückt. Der nachfolgende Germanium Monochromator reflektiert an der (111)-Ebene den vertikal fokussierten Strahl innerhalb eines Wellenlängenbandes $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$ (siehe Abb. 21). Gleichzeitig wird der Strahl bei der Monochromatisierung durch Verbiegung des dreieckförmigen Monochromators noch horizontal fokussiert. Außerdem ist bedingt durch die Raumgruppe des Ge(111) die Reflexion der 2. Ordnung verboten. Die 3. Ordnung liegt (bei einer ausgewählten Wellenlänge von $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$) erst bei $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$, die wiederum von den Spiegeln mit einer Reflektivität von weniger als 10^{-3} durchgelassen wird.

Es zeigt sich, daß der Photonenfluß bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ in einem Fokuss von etwa $2 \times 3 \text{ mm}^2$ in dem Bereich 10^{10} bis 10^{12} Photonen pro Sekunde liegt, je nach Elektronenenergie und Speicherringstrom.

1.2. Die Detektorsysteme

In der Röntgenbeugung werden üblicherweise Filme und Zählrohre (Proportionalzähler, Szintillationszähler) bzw. Halbleiterdetektoren eingesetzt. Zählrohre und Halbleiterdetektoren haben gegenüber einem Film den Vorteil, daß sie jedes einzelne Photon registrieren. Ein Film hat eine erheblich geringere Empfindlichkeit, ist aber dafür der klassische ortsempfindliche Flächendetektor mit der höchsten Ortsauflösung. In den letzten Jahren sind eine ganze Reihe neuer ortsempfindlicher Detektoren entwickelt worden. Das sind im wesentlichen lineare ortsempfindliche Proportionalzähler (eindimensionale Detektoren), Vieldrahtproportionalzählrohre (ortsempfindliche Flächenzähler) und Fernsehkamerasysteme, die ebenfalls ortsempfindliche Flächenzähler sind.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen zeitaufgelösten Röntgenstreuungsmessungen wurden ein lineares ortsempfindliches Proportionalzählrohr⁵²⁾ und ein Fernsehkamerasystem (SIT-Vidiconsystem)⁵³⁾ eingesetzt. Beide Zählersysteme sind ausführlich von Gabriel⁵²⁾ und Reynolds et al.⁵³⁾ beschrieben worden. Aus diesem Grunde werden nachfolgend nur kurz die Daten der Systeme, die für die Röntgenkleinwinkelstreuung an Polymeren charakteristisch sind, erläutert.

1.2.1. Der lineare ortsempfindliche Proportionalzähler

Die Funktionsweise des Zählers ist die eines üblichen Proportionalzählers. Die aktive Drahtlänge beträgt 60 mm. Als Füllgas wird ein Argon-CO₂-Gemisch (2:1) verwendet. Die längs einer externen Laufzeitkette (delay line) verursachte Laufzeitdifferenz beinhaltet die Ortsinformation. Die Spektren werden in einem Vielkanalanalysator akkumuliert und bei ausreichender Statistik in einem Rechner gespeichert. Der Zähler einschließlich der nachgeschalteten Ausleseelektronik kann Zählraten bis zu $5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ verarbeiten. Seine Ortsauflösung beträgt etwa 400 μm .

1.2.2. Das SIT-Vidiconsystem

Abb. 22 zeigt das Prinzip des Silicon Intensified Vidicons (SIT-Vidicon) mit der zugehörigen Datenauslese und deren Abspeicherung. Eine etwa 80 μm dicke ZnS(Ag)-Schicht ist auf eine Glasfaseroptikplatte aufgedampft, die wiederum mit der Glasfaseroptikplatte des eigentlichen Kamerakopfes optisch gekoppelt ist. Ein gestreutes Röntgenquant wird in der ZnS(Ag)-Schicht konvertiert und löst nach Durchgang beider Glaserfaseroptikplatten in einer Multialkalischicht ein Photoelektron aus (siehe Abb. 12). Das Photoelektron wird durch elektrostatische

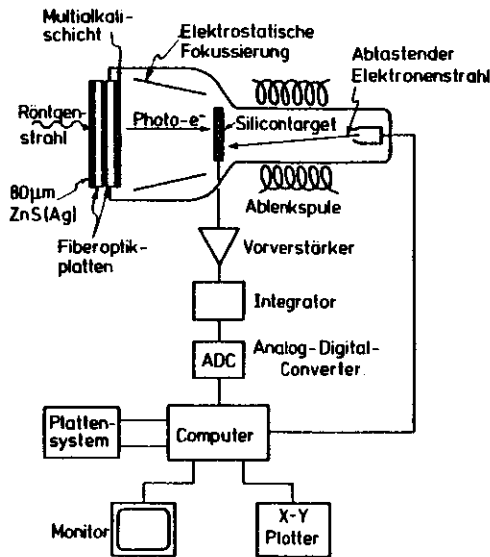


Abb. 22: Prinzip der SIT-Kameraröhre mit der Datenauslese und der Datenspeicherung

Fokussierung unter Beibehaltung der Ortsinformation auf ein Halbleitertarget abgebildet. Nach einer bestimmten Sammelzeit hat sich auf dem Halbleitertarget eine Ladungsverteilung gebildet, die ein Abbild des Röntgenstreubildes ist. Über einen rückwärtigen Elektronenstrahl wird das Halbleitertarget ausgelesen. Die Signale werden dann in digitalisierter Form dem Rechner zugeführt.

Die aktive Fläche der SIT-Kamera beträgt 40 mm im Durchmesser. Die Ortsauflösung liegt bei etwa 200 µm.

2. Das Texturgoniometer

Die Messungen der Polfiguren in stereographischer Projektion zur Charakterisierung des biaxial verstreckten Zustandes wurden mit dem Texturgoniometer nach Lücke der Firma Siemens durchgeführt, welches die $\text{Cu-K}\alpha$ -Linie ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) einer konventionellen Röntgenröhre emittiert. Die Messung der Röntgenweitwinkelstreuung erfolgte bis $\alpha = 60^\circ$ (X-Bewegung) in Reflexion (bei $\alpha = 60^\circ$ wurde die integrale Anpassung durchgeführt) und von $\alpha = 60^\circ + \frac{1}{3} 5^\circ$ bis $\alpha = 90^\circ$ in Transmission (Ω -Bewegung). Gleichzeitig während der Messung wurde das Ergebnis durch einen Polfigurenschreiber in einer ca. 200 mm großen Polfigur in stereographischer Projektion mit Intensitäten, die in 10 Farbstufen übersetzt sind, aufgezeichnet.

3. Die Doppelbrechung

Die Doppelbrechungsmessungen wurden an dem Polarisationsmikroskop "Ortholux" der Firma Leitz durchgeführt. Zur Kompensation des Gangunterschiedes stand einerseits ein Drehkompensator nach Ehringhaus mit Kalkspatplatten (zur Kompensation großer Gangunterschiede) und andererseits ein Drehkompensator nach Ehringhaus mit Quarzplatten (zur Kompensation kleiner Gangunterschiede) zur Verfügung. Da der Meßbereich der Kompensatoren beiderseits der Nullage liegt, wurde die Messung des Gangunterschiedes beiderseits der Nullage vorgenommen, um die Meßfehler möglichst gering zu halten.

4. Die Materialprüf- und Verstreckmaschine

Die Verstreckung der Polyethylenterephthalat-Proben sowie die Messung ihrer mechanischen Eigenschaften erfolgte an einer Materialprüfmaschine der Firma Instron, Modell 1196. Zur Verstreckung der Proben oberhalb des Glaspunktes ($T_g \approx 70^\circ \text{ C}$) stand eine Temperaturkammer mit Heißluftumwälzung zur Verfügung.

5. Der Röntgenvakuumofen

Für die zeitaufgelösten Messungen während der isothermen Kristallisation sowohl am unorientierten als auch am uniaxial orientierten Polyethylenterephthalat wurde ein heizbarer Vakuumofen gebaut. Als Abschluß des Vakuums gegen die Außenatmosphäre wurden 20 µm dicke Polyimid-Folien (Kapton) verwendet, da diese im Kleinwinkelbereich nur unwesentlich streuen. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß Kapton sehr strahlenbeständig ist, was für die hohe Leuchtdichte der Synchrotronstrahlung wünschenswert ist. Das anfänglich eingesetzte Zelloseacetat streut zwar im Kleinwinkelbereich auch nicht, hat aber den ganz entscheidenden Nachteil, daß es nach kurzer Meßzeit durch die intensive Synchrotronstrahlung zerstört wird.

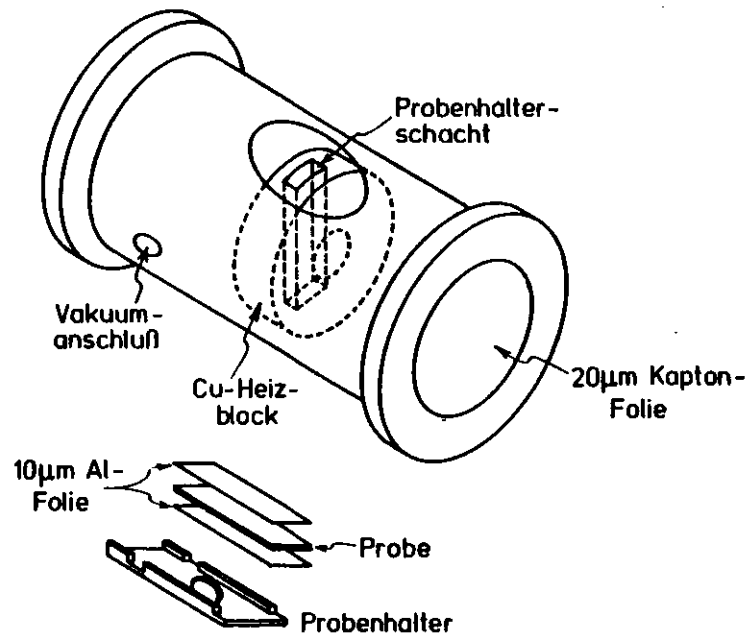


Abb. 23: Röntgenvakuumheizofen für die Kleinwinkelstreuung

Für die Heizung wurde ein Kupferblock angefertigt, der über sechs Heizpatronen zu je 50 Watt betrieben wurde. Abb. 23 zeigt den Röntgenvakuumheizofen für die Röntgenkleinwinkelstreuung.

D. CHARAKTERISIERUNG UND VORBEHANDLUNG DER PROBEN

1. Dichtemessung

Zur Untersuchung wurden Folien der Firma Kalle AG verwendet, die im amorphen, nichtorientierten Zustand vorlagen und die eine Dicke von 250 μm bzw. 330 μm aufwiesen.

Die Dichtemessung erfolgte mit einem Dichtegradienten in einem Gemisch aus n-Hexan und Tetrachlorkohlenstoff bei 30° C. Für die Dichte der eingesetzten Proben ergab sich ein Wert $\rho = 1.339 \text{ g/cm}^3$.

2. Molekulargewichtsbestimmung

Das Molekulargewicht wurde viskosimetrisch in einem Gemisch aus Phenol/1,1,2,2,-Tetrachlorethan im Gewichtsverhältnis 3:2 über die Beziehung

$$[\eta] = K \bar{M}_w^a \quad (33)$$

bestimmt. Die Konstanten in der Gleichung sind nach Moore ⁵⁴⁾ für Polyethylenterephthalat $K = 4.68 \cdot 10^{-4} \text{ dl/g}$ und $a = 0.68$. Das so bestimmte Molekulargewicht betrug $\bar{M}_w = 32\ 000$.

3. Uni- bzw. biaxiale Verstreckung und Temperung

Die uniaxiale Orientierung der 250 μm dicken amorphen Proben erfolgte bei einer Verstrecktemperatur von $T_v = 92^\circ \text{ C}$. Die erhaltene Doppelbrechung erstreckte sich über einen Bereich von $\Delta n_o = 9 \cdot 10^{-3}$ bis $\Delta n_o = 41 \cdot 10^{-3}$. Diese Proben sind als schwach verstreckt zu betrachten, da die maximal mögliche Doppelbrechung bei etwa $\Delta n_o = 200 \cdot 10^{-3}$ liegt. An diesen uniaxial orientierten Polyethylenterephthalat-Proben wurde die Röntgenkleinwinkelstreuung während einer isothermen Kristallisation, bei festgehaltenen Enden, zeitaufgelöst untersucht.

In Abb. 24 ist die in dieser Arbeit verwendete Methode der biaxialen Verstreckung zusammengefaßt. Als Ausgangsmaterial diente die 330 μm dicke, amorphe Polyethylenterephthalat-Folie (siehe Abschnitt D).

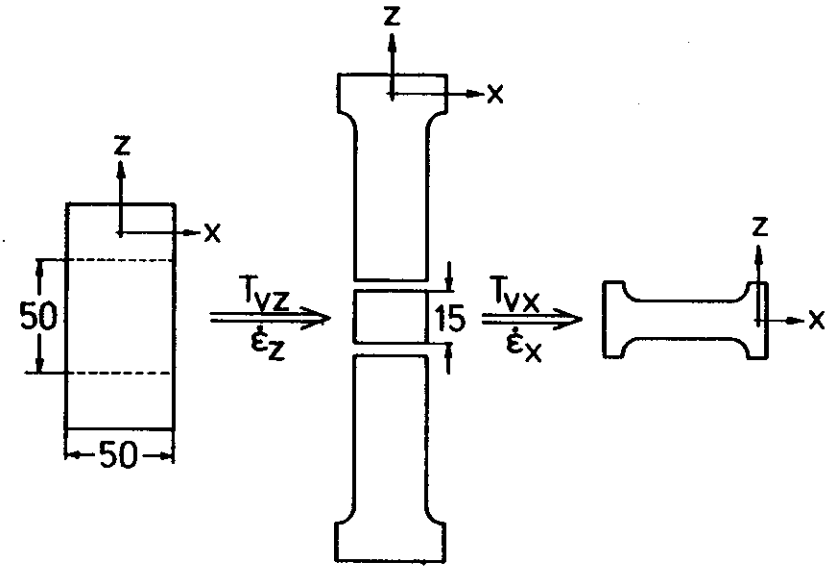


Abb. 24: Verfahren zur biaxialen Verstreckung von Polyethylenterephthalat-Folien.

Im 1. Schritt wurden von dieser Folie 50 mm breite Streifen mit einer Einspannlänge von 50 mm mit unterschiedlichen Verstreckgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_z$ bei verschiedenen Verstrecktemperaturen T_{vz} in z-Richtung verstreckt. Aus diesen uniaxial verstreckten Folien sind anschließend geeignete Streifen der Breite 15 mm herausgeschnitten worden, die dann senkrecht zur ursprünglichen Verstreckrichtung bei verschiedenen Temperaturen T_{vx} mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_x$ verstreckt wurden. Die zur z-Achse senkrechte Richtung wird hier mit dem Index x bezeichnet.

Zwischen dem Einspannen der Folie in der auf die Verstrecktemperatur vorgeheizten Temperaturkammer und dem Beginn des Verstreckvorganges lag eine Aufheizzeit von 15 min. Dieses war notwendig, um einerseits die Temperaturänderung, die durch das Öffnen der Kammer verursacht wurde, auszugleichen, andererseits aber auch, um sicherzustellen, daß sich das gesamte Probenvolumen auf der Verstrecktemperatur befand. Nach dem Aufheizen wurde die Folie mit den Verstreckgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_z$ bzw. $\dot{\epsilon}_x$ verstreckt und anschließend mit Preßluft auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Festlegung der Verstreckverhältnisse λ_z bzw. λ_x erfolgte dadurch, daß vor dem Verstrecken im 2 mm Abstand Markierungen mit einem Faserschreiber angebracht wurden.

Im 2. Schritt erfolgte eine 2-stündige Kristallisation der allseitig fixierten Proben bei einer Kristallisationstemperatur von $T_k = 240^\circ \text{C}$. Dazu wurden die Proben in den auf T_k vorgeheizten Vakuumofen eingebracht und nach dem Tempervorgang sofort in Preßluft abgeschreckt.

E. MESSERGEBNISSE

1. Isotherme Kristallisation von unorientiertem Polyethylenterephthalat

Für die Registrierung der Röntgenkleinwinkelstreuung während einer isothermen Kristallisation von unorientiertem Polyethylenterephthalat wurden amorphe 300 μm dicke Proben verwendet. Diese wurden in den auf die Kristallisationstemperatur T_k vorgeheizten Röntgenvakuumheizofen geschleust. Aus Vormessungen ergab sich, daß für einen statistischen Fehler der Zählrate von $\pm 5\%$ bei obiger Probendicke eine Sammelzeit von 10 sec pro Spektrum erforderlich war, bei einer Speicherringenergie von 3.5 GeV und einem Speicherringstrom von etwa 30 mA. Der für die isotherme Kristallisation ausgenutzte Temperaturbereich erstreckte sich von 117.5°C bis 145°C . Oberhalb von 145°C verläuft die Kristallisation so schnell, daß eine auswertbare Messung nicht mehr möglich ist. Für die Auswertung wurden alle Spektren stromnormiert, dann auf Absorption korrigiert und anschließend vom Untergrund befreit.

Ein typisches Röntgenkleinwinkelspektrum ist in Abb. 25 dargestellt. Die Punkte repräsentieren die Zählergebnisse, gemessen mit dem linearen ortsempfindlichen Proportionalzähler. Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis einer mittels Splinefunktion⁵⁵⁾ durchgeführten Glättung des Spektrums.

In Abb. 26 ist die relative Zählrate als Funktion des Streuwinkels während einer isothermen Kristallisation von Polyethylenterephthalat bei einer Kristallisationstemperatur von $T_k = 125^\circ \text{C}$ dargestellt. Die einzelnen Kurven zeigen den zeitlichen Verlauf der Kristallisation, dargestellt durch die Kristallisationszeit als Parameter. Am Anfang der Kristallisation zeigen die Kurven einen gleichmäßigen Abfall mit zunehmendem Streuwinkel. Im weiteren Verlauf bildet sich ein Maximum, das sich langsam zu höheren Streuwinkeln verschiebt. Gleichzeitig nimmt das Integral über die einzelnen Streukurven zu.

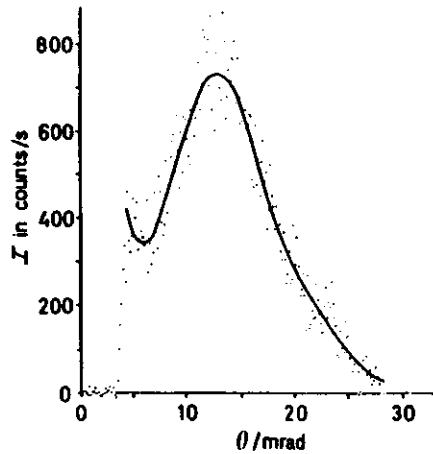


Abb. 25: Beispiel einer Kleinwinkelstreucurve von kristallisiertem Polyethylenterephthalat. Die Punkte zeigen die von einem linearen ortsempfindlichen Proportionalzähler gemessenen Ereignisse, während die durchgezogene Kurve die Glättung der Kurve mittels Spline-Funktionen darstellt.

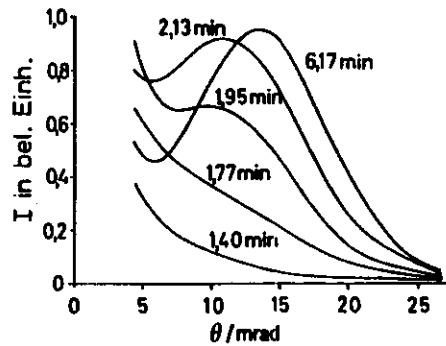


Abb. 26: Zeitliche Entwicklung der Streukurven von Polyethylenterephthalat während einer isothermen Kristallisation bei $T_k = 125^\circ \text{C}$.

Aus den im Computer abgespeicherten Spektren wurden, nach den oben angeführten Korrekturen, die Abstände zwischen den Intensitätsmaxima der Reflexe bestimmt. Aus diesen Abständen läßt sich gemäß der Beziehung $L = \lambda / (2 \cdot \sin(\theta_0/2))$ (θ_0 = Streuwinkel im Maximum, $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ verwendete Wellenlänge) der Schwerpunktsabstand L der Kristallite, die sogenannte Langperiode, bestimmen. In Abb. 27 ist die Langperiode L als Funktion der Kristallisationszeit t dargestellt. Der Parameter ist die Kristallisationstemperatur T_k . Mit zunehmender Kristallisationszeit nimmt die Langperiode monoton ab, wobei in dem hier untersuchten Temperaturbereich der Endwert von L unabhängig von der Kristallisationstemperatur ist.

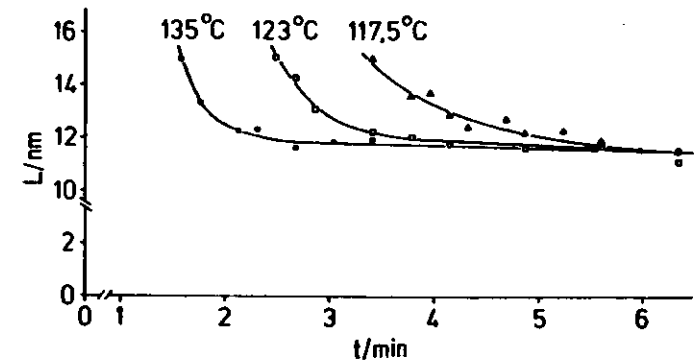


Abb. 27: Zeitlicher Verlauf der Langperiode während einer isothermen Kristallisation von unorientiertem Polyethylenterephthalat. Der Parameter ist die Kristallisationstemperatur T_k .

Die Integration über die einzelnen Kleinwinkelstreu曲ven (siehe Abb. 26) ist ein Maß für die Streukraft der Proben. Die Streukraft Q der Proben (siehe Abschnitt 8.2.2.3.) ergibt sich anhand der Beziehung $Q = \int I(b) b^2 db$ ($b = 4\pi/\lambda \sin \theta/2$, θ : Streuwinkel und $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ eingestrahlte Wellenlänge).

In Abb. 28 ist die Änderung von Q als Funktion der Kristallisationszeit bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen dargestellt.

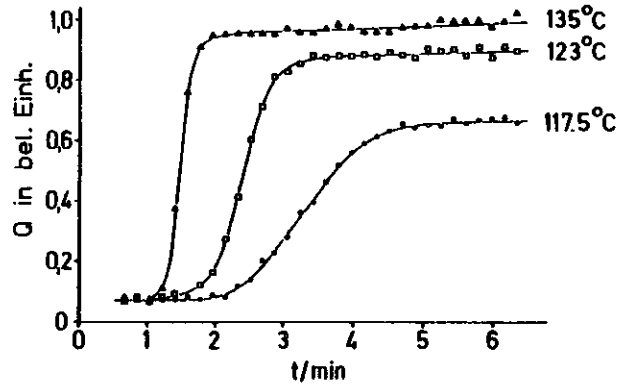


Abb. 28: Streukraft Q von unorientiertem Polyethylenterephthalat während einer isothermen Kristallisation als Funktion der Kristallisationszeit bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen.

Der zeitliche Verlauf von Q zeigt ein ähnliches Verhalten wie der zeitliche Verlauf des Kristallisationsgrades während einer isothermen Kristallisation.

Weiterhin läßt sich aus den Kurven für die Streukraft Q die Halbwertszeit τ bestimmen, die ein Maß dafür ist, nach welcher Zeit die Probe während einer isothermen Kristallisation die Hälfte ihrer Streukraft erreicht hat. Abb. 29 zeigt die Halbwertszeit τ als Funktion der Kristallisationstemperatur.

Aus dem Anfangsstadium der zeitlichen Entwicklung von Kleinwinkelstreukurven während einer isothermen Kristallisation lassen sich bei sehr kleinen Winkeln Aussagen über die Kristallitgrößen herleiten. Trägt man $\log(\theta^2 \cdot I(\theta))$ als Funktion von θ^2 auf, so ergibt sich eine monoton ansteigende Kurve mit zunehmendem Streuwinkel θ . Dieses liegt im Widerspruch zu den Ergebnissen von Schultz, Lin und Hendricks²³⁾. Daraus läßt sich folgern,

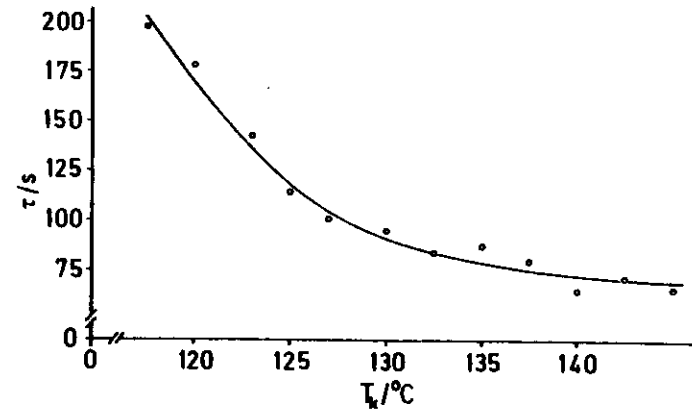


Abb. 29: Halbwertszeit τ als Funktion der Kristallisationstemperatur während einer isothermen Kristallisation von unorientiertem Polyethylenterephthalat.

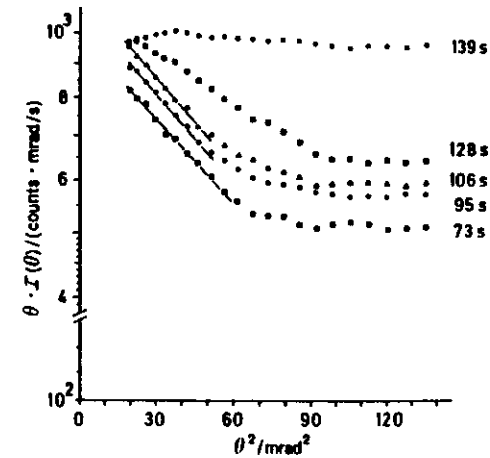


Abb. 30: Logarithmische Darstellung von $\theta \cdot I(\theta)$ als Funktion von θ^2 während einer isothermen Kristallisation von Polyethylenterephthalat zu verschiedenen Kristallisationszeiten bei $T_k = 117.5^\circ \text{C}$.

daß die streuenden Teilchen nicht von lamellarer Gestalt sind. Trägt man dagegen $\log (\theta \cdot I(\theta))$ gegen θ^2 auf, so ergibt sich bei kleinen Winkeln eine Gerade, die charakteristisch für stäbchenförmige Teilchen ist. Abb. 30 zeigt die logarithmische Darstellung von $\theta \cdot I(\theta)$ als Funktion des quadrierten Streuwinkels θ . Im Anfangsstadium der isothermen Kristallisation zeigt sich ein linearer Abfall der Kurven. Aus den Steigungen des linearen Teils der Kurven läßt sich der Trägheitsradius (siehe Abschnitt B.2.2.2.) der streuenden Teilchen bestimmen, der unabhängig von der Kristallisationszeit 3.5 nm beträgt.

2. Isotherme Kristallisation von uniaxial orientiertem Polyethylenterephthalat

Zur Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung während der isothermen Kristallisation wurden die uniaxial verstreckten Proben an den Enden fixiert und in den auf die Kristallisationstemperatur T_k vorgeheizten Röntgenvakuumheizöfen geschleust. Wie im Falle der isothermen Kristallisation von unorientiertem Polyethylenterephthalat wurde auch hier eine Sammelzeit von 10 sec pro Spektrum zu Grunde gelegt (Speicherringenergie 4.8 GeV, Speicherringstrom zwischen 10 mA und 20 mA). An den gemessenen Spektren erfolgte wiederum die Stromnormierung, die Absorptionskorrektur und der Abzug eines Untergrundes.

Die Abb. 31 zeigt in der oberen Reihe für drei Kristallisationszeiten t_k die Kleinwinkelstreubilder einer Probe mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 9 \cdot 10^{-3}$ während einer isothermen Kristallisation bei einer Kristallisationstemperatur $T_k = 105^\circ \text{C}$.

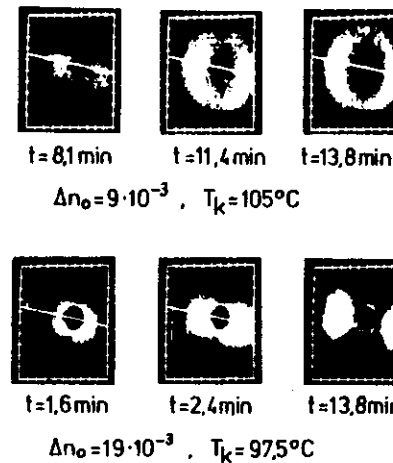


Abb. 31: Beispiele für die Änderung der Röntgenkleinwinkelstreubilder von orientiertem Polyethylenterephthalat während einer isothermen Kristallisation.

T_k : Kristallisationstemperatur

t_k : Kristallisationszeit

Δn_0 : Anfangsdoppelbrechung

Die untere Reihe zeigt die Kleinwinkelstreubilder für eine Probe mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 19 \cdot 10^{-3}$ bei einer Kristallisationstemperatur $T_k = 97.5^\circ \text{C}$.

Die Bilder der Abb. 31 sind Polaroidaufnahmen der vom Computer auf einem Monitor dargestellten Streubilder.

Aus den im Computer abgespeicherten Spektren wurden nach den oben angeführten Korrekturen einerseits die Abstände zwischen den Intensitätsmaxima und andererseits die azimutalen Halbwertsbreiten der Reflexe bestimmt. Aus den Abständen zwischen den Intensitätsmaxima läßt sich analog dem Verfahren, wie es bei der isothermen Kristallisation von unorientiertem Polyethylenterephthalat beschrieben wurde, auch für das uniaxial verstreckte Material die Langperiode bestimmen (hier betrug die eingestrahlte Wellenlänge $\lambda = 1.25 \text{ \AA}$). Eine mögliche Größe, die als Maß für die Orientierung herangezogen werden kann ist die azimutale Halbwertsbreite $\Delta\varphi$. Mit zunehmender Orientierung nimmt die Halbwertsbreite ab.

Die Abb. 32 zeigt die Langperiode als Funktion der Kristallisationszeit für Proben mit einer Anfangsdoppelbrechung bei $\Delta n_0 = 19 \cdot 10^{-3}$. Es zeigt sich, daß die Langperiode mit zunehmender Kristallisationszeit abnimmt. Der sich einstellende Endwert nach Beendigung der Kristallisationszeit nimmt mit steigender Kristallisationstemperatur ab.

Die Abb. 33 zeigt bei entsprechenden Werten die azimutale Halbwertsbreite der Reflexe als Funktion der Kristallisationszeit. Im allgemeinen nimmt die Halbwertsbreite mit zunehmender Kristallisationszeit ab, d.h. die Orientierung der Kristallflächen verbessert sich. Eine Ausnahme bildet die Probe, die bei $T_k = 108^\circ \text{C}$ kristallisiert. Die zugehörige Kurve zeigt ein Zwischenmaximum.

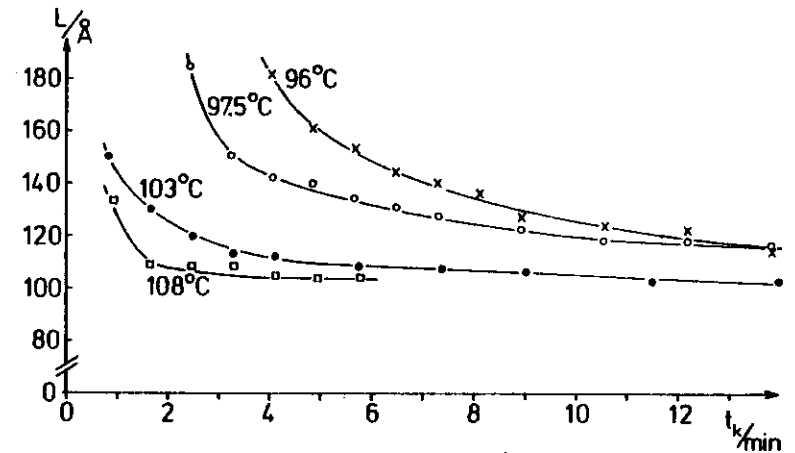


Abb. 32: Langperiode L als Funktion der Kristallisationszeit t_k für die Polyethylenterephthalat-Proben mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 19 \cdot 10^{-3}$. Die Kristallisationstemperatur ist der Parameter.

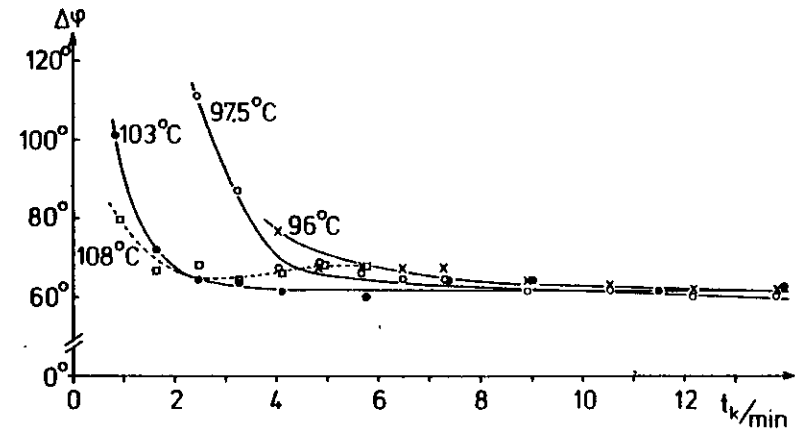


Abb. 33: Azimutale Halbwertsbreite $\Delta\varphi$ der Reflexe als Funktion der Kristallisationszeit t_k für die Polyethylenterephthalat-Proben mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 19 \cdot 10^{-3}$. Der Parameter ist die Kristallisationstemperatur.

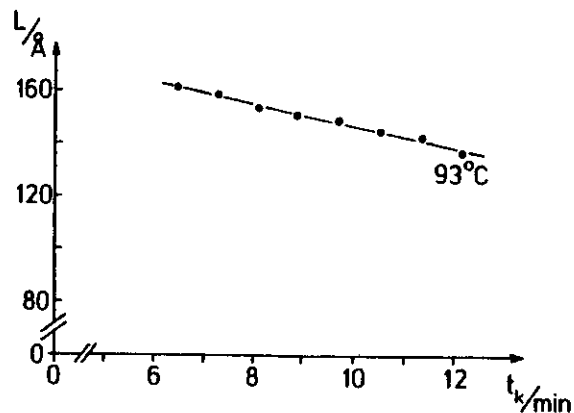


Abb. 34: Langperiode L als Funktion der Kristallisationszeit t_k für eine Polyethylenterephthalat-Probe mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 41 \cdot 10^{-3}$. Die Kristallisationstemperatur beträgt $T_k = 93^\circ \text{C}$.

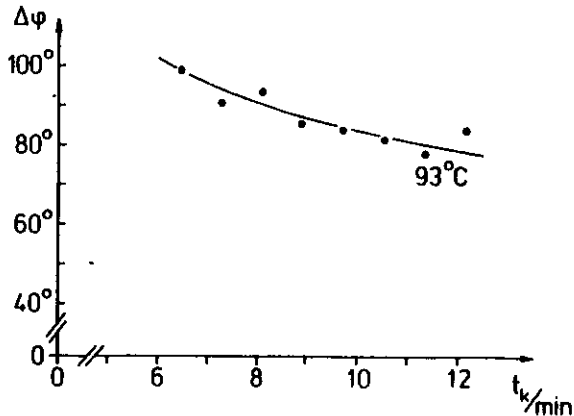


Abb. 35: Azimutale Halbwertsbreite $\Delta\varphi$ als Funktion der Kristallisationszeit t_k für eine Polyethylenterephthalat-Probe mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 41 \cdot 10^{-3}$. Die Kristallisationstemperatur beträgt $T_k = 93^\circ \text{C}$.

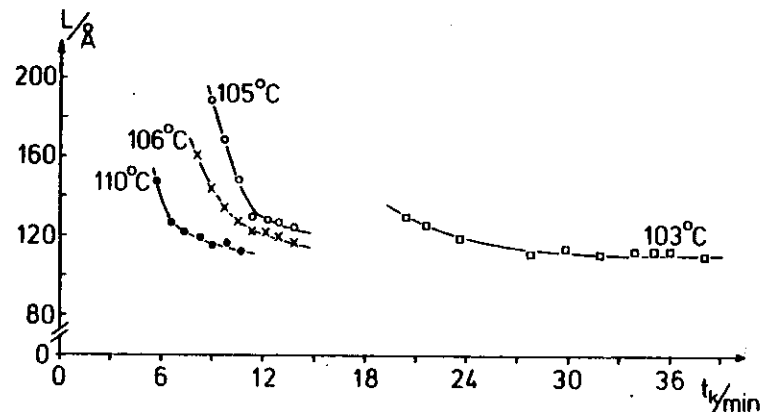


Abb. 36: Langperiode L als Funktion der Kristallisationszeit t_k für Polyethylenterephthalat-Proben mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 9 \cdot 10^{-3}$. Der Parameter ist die Kristallisationstemperatur T_k .

Die Abb. 34, 35 und 36 zeigen ähnliche Ergebnisse für Proben mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 41 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\Delta n_0 = 9 \cdot 10^{-3}$. Für die Proben mit einer Anfangsdoppelbrechung $\Delta n_0 = 9 \cdot 10^{-3}$ war es nicht möglich, reproduzierbare Ergebnisse für die Halbwertsbreite $\Delta\varphi$ zu erhalten, da die Orientierung der Proben zu gering ist.

Außerdem ließ sich feststellen, daß sich bei den hier untersuchten niedrig orientierten Proben im Rahmen des Meßfehlers die gesamte Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung auf einem Debye-Kreis verteilt. Dazu wurden radiale Intensitäts-schnitte bei jeweils konstanten Azimutwinkeln φ gelegt und daraus wiederum die Langperiode L bestimmt.

3. Untersuchung möglicher Strahlenschäden an Polyethylenterephthalat

Es ist bekannt, daß sich viele Hochpolymere während der Bestrahlung mit energiereicher Strahlung (z.B. Röntgenstrahlung) gelb oder braun färben. Um die Dosisleistung $\dot{D} = \frac{dD}{dt}$ in der bestrahlten Probe zu berechnen, geht man von der spezifischen Energieabsorption $\frac{dW}{dm}$ aus. Es gilt ⁵⁶⁾:

$$\frac{dW}{dm} = \frac{\mu}{\rho} \cdot E \cdot \phi \cdot t \quad (34)$$

wobei $\frac{\mu}{\rho}$ der Massenschwächungskoeffizient der Probe, E die Energie der einfallenden Strahlung, ϕ der Quantenfluß und t die Bestrahlungsdauer ist. Nun ist die zeitliche Änderung der spezifischen Energieabsorption gerade die Dosisleistung, so daß sich als grundlegende Beziehung zwischen Dosisleistung und Fluß

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} = \frac{\mu}{\rho} \cdot E \cdot \phi \quad (35)$$

ergibt. Üblicherweise wird \dot{D} in Mrad/h angegeben, so daß sich unter Berücksichtigung der Beziehungen $100 \text{ erg/g} = 1 \text{ rad}$ und $1 \text{ keV} = 1.602 \cdot 10^{-9} \text{ erg}$ die Zahlenwertgleichung

$$\dot{D} = 5.77 \cdot 10^{-8} \frac{\mu}{\rho} \cdot E \cdot \phi \quad (36)$$

ergibt. Hierin sind $\frac{\mu}{\rho}$ in cm^2/g , E in keV und ϕ in $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ einzusetzen.

Die vorher beschriebenen Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung an nichtorientiertem und orientiertem Polyethylenterephthalat wurden an den optischen Bänken X 11 und X 13 durchgeführt. Da beide Systeme hinsichtlich ihrer abbildenden Elemente (Spiegel, Monochromatoren und Blenden) symmetrisch sind, ist auch der Quantenfluß ϕ beider Meßstrecken gleich. Er beträgt für einen Fokus von 7.5 mm^2 und einer Zählrate von etwa $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ $\phi = 0.67 \cdot 10^{12} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Wellenlänge der

monochromatisierten Strahlung ist $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ (d.h.: E = 8.05 keV) und $\mu/\rho = 6.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ für PET, so daß sich für die Dosisleistung $\dot{D} = 1.5 \text{ Mrad/h}$ ergibt.

Eine adäquate Größe zur Charakterisierung von Strahlenschäden in Polyethylenterephthalat ist die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes aus der Viskositätsmessung (siehe Abschnitt D.2.). Dazu wurden mehrere Proben mit einer Dosisleistung $\dot{D} = 1.5 \text{ Mrad/h}$ bei Raumtemperatur $T = 22^\circ \text{ C}$ in Luft und ein weiterer Probensatz bei hoher Temperatur $T = 220^\circ \text{ C}$ im Vakuum bestrahlt. Durch Variation der Bestrahlungsdauer ergibt sich die von der Probe aufgenommene Dosis. Anschließend erfolgte die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes gemäß Gleichung (33). Abb. 37 zeigt das aus der Viskositätsmessung ermittelte mittlere Molekulargewicht als Funktion der Dosis.

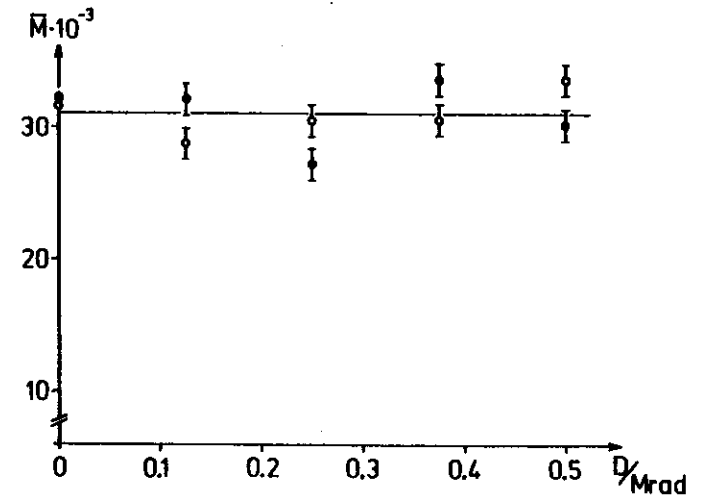


Abb. 37: Mittleres Molekulargewicht (aus der Viskositätsmessung) von Polyethylenterephthalat als Funktion der Dosis. (—○— T = 22° in Luft, —●— T = 220° C in Vakuum), $\dot{D} = 1.5 \text{ Mrad/h}$.

Die Kurven zeigen, daß keine Änderung des Molekulargewichtes auftritt. Somit läßt sich folgern, daß keine Strahlenschäden in den Proben bei in dieser Größenordnung liegenden Dosisleistungen auftritt. Diese Folgerung ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen anderer Autoren.

4. Biaxiale Verstreckung des amorphen Polyethylenterephthalat

4.1. Doppelbrechung in Abhängigkeit von den Verstreckbedingungen

Zur Untersuchung des Einflusses einer biaxialen Verstreckung auf die Doppelbrechung wurden zunächst Folien uniaxial (in z-Richtung) bei einer Verstrecktemperatur $T_{VZ} = 92^{\circ} \text{C}$ mit einer Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ mittelstark ($\lambda_z = 4.4$) orientiert, d.h. nach dem Verstreckvorgang zeigten die Folien eine Doppelbrechung von $\Delta n_{OZ} = 92 \cdot 10^{-3}$. Anschließend wurden die Proben in x-Richtung, also senkrecht zur z-Richtung, verstreckt. Abb. 38 zeigt die Doppelbrechung Δn_{OZ} als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x .

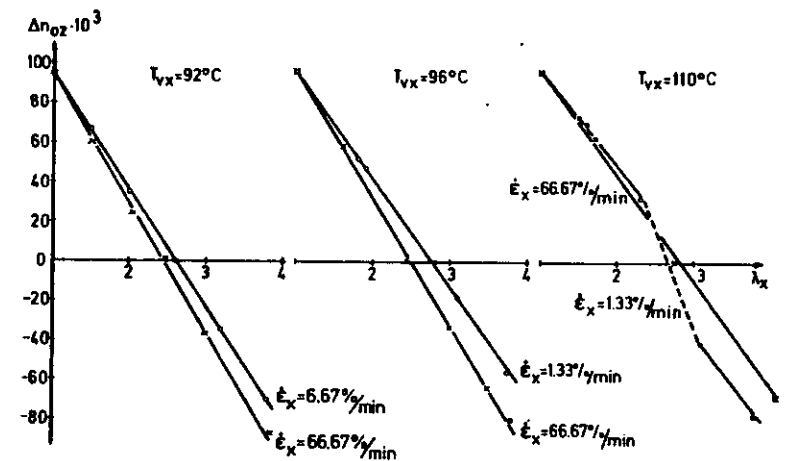


Abb. 38: Doppelbrechung Δn_{OZ} einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{OZ} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung.

1. Verstreckung: $T_{VZ} = 92^{\circ} \text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%}/\text{min}$, $\lambda_z = 4.4$

Der Parameter ist die Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_x$. Die drei Teilbilder unterscheiden sich außerdem durch die während der 2. Verstreckung eingestellte Verstrecktemperatur T_{vx} , die bei 92°C , 96°C und 110°C lag. Es zeigt sich, daß die Doppelbrechung linear mit λ_x abnimmt, durch $\Delta n_{Oz} = 0$ geht und schließlich negativ wird. Eine negative Doppelbrechung ist so zu verstehen, daß die Polymerketten jetzt bevorzugt in x-Richtung liegen. Außerdem entnimmt man der Abb. 38, daß die Doppelbrechung Δn_{Oz} und somit die erreichte Orientierung nur geringfügig von der Verstrecktemperatur und der Verstreckgeschwindigkeit abhängt.

Ähnliche Ergebnisse erhält man auch bei anderen Bedingungen für die Verstrecktemperatur T_{vz} , T_{vx} und Verstreckgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_z$, $\dot{\epsilon}_x$ für die erste und zweite Verstreckung. Die Abb. 39 und 40 zeigen die Resultate für den Fall, daß die Verstreckung

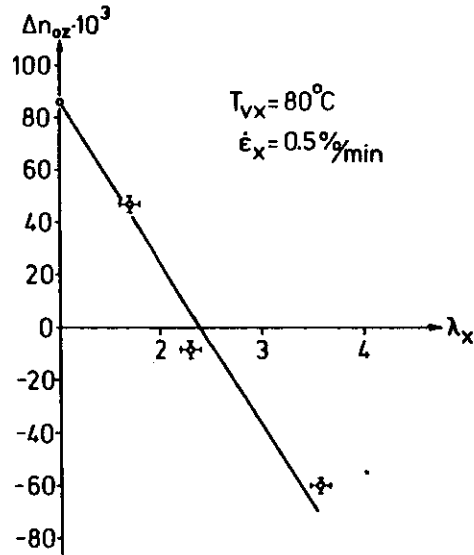


Abb. 39: Doppelbrechung Δn_{Oz} einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung.

1. Verstreckung: $T_{vz} = 80^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 1\ \%/min$, $\lambda_z = 4,4$

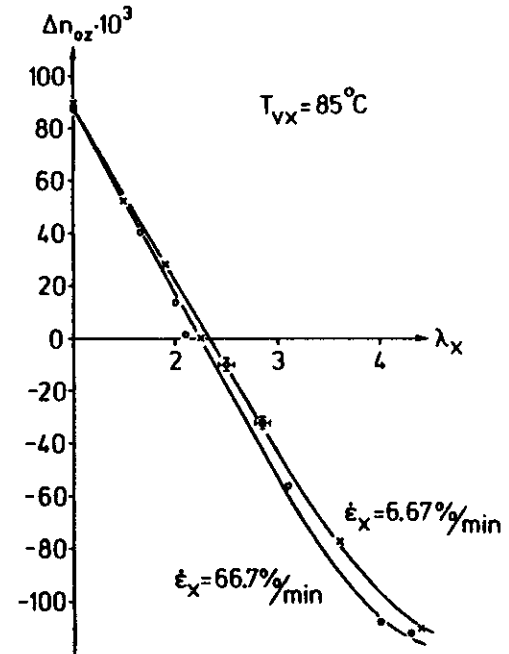


Abb. 40: Doppelbrechung Δn_{Oz} als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x bei zwei verschiedenen Verstreckgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_x$ für in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstrecktes Polyethylenterephthalat während der 2. Verstreckung.

1. Verstreckung: $T_{vz} = 85^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400\ \%/min$, $\lambda_z = 3.4$

in z-Richtung nur bei 80°C bzw. 85°C erfolgt und nicht bei 92°C . Entsprechend wurde bei $T_{vz} = 80^\circ\text{C}$ die Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_z$ verringert, um Schulter-Hals-Bildung zu vermeiden. Man findet auch hier den Nulldurchgang der Doppelbrechung Δn_{Oz} bei etwa $\lambda_x \approx 2.5$.

Es erhebt sich nun die Frage, welchen Einfluß das Ausmaß der Orientierung bei der 1. Verstreckung auf die anschließende 2. Verstreckung der Probe hat. Dazu wurden Folien uniaxial (in z-Richtung) bei einer Verstrecktemperatur $T_{vz} = 92^{\circ}\text{C}$ mit einer Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_z = 400\ \%/ \text{min}^{-1}$ schwach orientiert ($\lambda_z = 2.8$), so daß sie nach dem Verstreckvorgang eine Doppelbrechung $\Delta n_{Oz} = 30 \cdot 10^{-3}$ zeigten. Die Abb. 41 zeigt wieder den Einfluß der 2. Verstreckung auf die Doppelbrechung. Der Parameter ist wiederum die Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_x$.

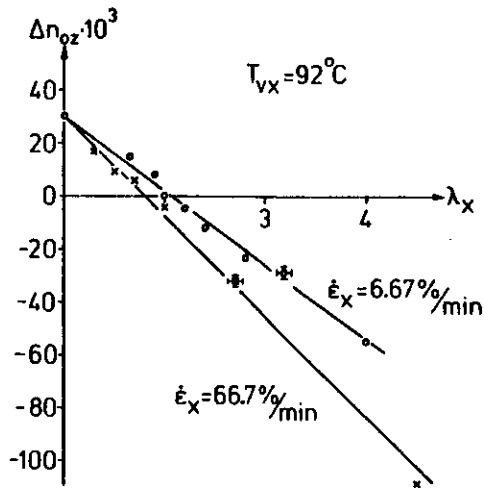


Abb. 41: Doppelbrechung Δn_{Oz} einer in z-Richtung schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung.
1. Verstreckung: $T_{vz} = 92^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400\ \%/ \text{min}$, $\lambda_z = 2.8$

Wie schon bei den durch die 1. Verstreckung mittelstark orientierten Proben zeigt sich auch hier eine nur geringfügige Abhängigkeit der Doppelbrechung Δn_{Oz} von der Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_x$. Jedoch verschiebt sich der Nulldurchgang zu einem niedrigeren Verstreckverhältnis $\lambda_x \approx 2$. Die Verschiebung des Null-

durchganges zu $\lambda_x \approx 2$ zeigt sich auch dann noch, wenn die Bedingungen für die 1. Verstreckung abgeändert werden. In der Abb. 42 ist das Ergebnis für den Fall wiedergegeben, daß die Verstreckung in z-Richtung bei $T_{vz} = 90^{\circ}\text{C}$ mit einer Verstreckgeschwindigkeit von nur $\dot{\epsilon}_z = 20\ \%/ \text{min}$ erfolgte.

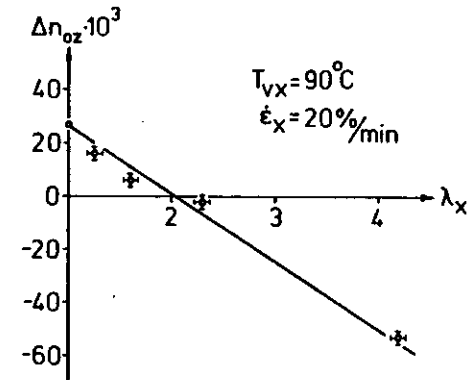


Abb. 42: Doppelbrechung Δn_{Oz} als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x für in z-Richtung schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) verstrecktes Polyethylenterephthalat während der 2. Verstreckung.
1. Verstreckung: $T_{vz} = 90^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 20\ \%/ \text{min}$, $\lambda_z = 7.4$

Bis jetzt wurde lediglich das Verhalten einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) und schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) orientierten Folie untersucht. Eine in z-Richtung hohe Orientierung läßt sich erzielen, wenn man wiederum bei der Verstrecktemperatur $T_{vz} = 92^{\circ}\text{C}$ und $\dot{\epsilon}_z = 400\ \%/ \text{min}$ verstreckt, jedoch jetzt auf das Verstreckverhältnis $\lambda_z = 6.1$. Die erhaltene Doppelbrechung liegt dann bei $\Delta n_{Oz} = 160 \cdot 10^{-3}$. Die anschließend durchgeführte 2. Verstreckung zeigt jedoch gegenüber den in z-Richtung schwach und mittelstark verstreckten Folien ein grundsätzlich anderes Verhalten.

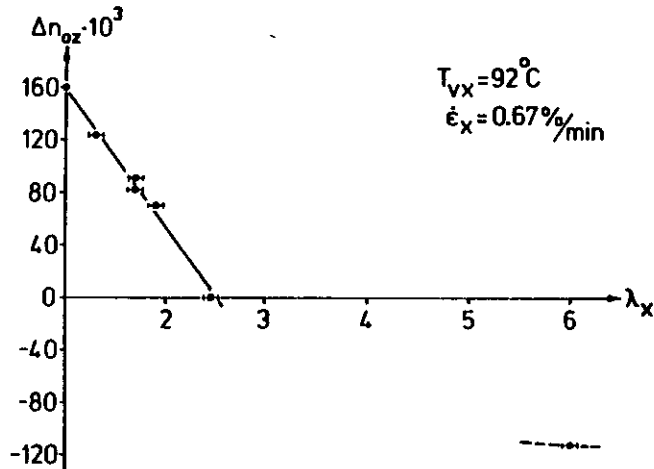


Abb. 43: Doppelbrechung Δn_{Oz} einer in z-Richtung stark ($\Delta n_{Oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung.
1. Verstreckung: $T_{Vz} = 92^{\circ}$, $\dot{\epsilon}_z = 400\%/min$, $\lambda_z = 6,1$.

Bei diesen Proben müssen extrem kleine Verstreckgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_x$ angewendet werden. Selbst dann ist es nicht möglich, eine Verstreckung bei $\Delta n_{Oz} \approx 0$ und bei negativen Werten der Doppelbrechung ohne Schulter-Hals-Bildung durchzuführen. Auch eine Steigerung der Verstrecktemperatur T_{Vx} führt zum gleichen Resultat. Die Schulter-Hals-Verstreckung führt zu einem natürlichen Verstreckverhältnis von $\lambda_x = 6$. In Abb. 43 ist aus diesen Gründen lediglich der durch die 2. Verstreckung erhaltene, homogene Bereich der Doppelbrechung Δn_{Oz} als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x dargestellt. Wie schon bei den in z-Richtung mittelstark orientierten Proben liegt auch hier der

Nulldurchgang bei $\lambda_x \approx 2,5$ (siehe Abb. 38, 39 und 40). Der bei $\lambda_x = 6$ eingezeichnete Meßpunkt ist zwar durch Schulter-Hals-Verstreckung entstanden, er wird aber trotzdem den angegebenen Parametern zugeordnet, da bei den in z-Richtung stark orientierten Proben keinerlei Abhängigkeit von der Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_x$ und der Verstrecktemperatur T_{Vx} festzustellen ist.

4.2. Röntgenstreuung in Abhängigkeit von den Verstreckbedingungen

Bereits früher fand eine Reihe von Autoren^{62,88,89)}, daß im Röntgenstreubild uniaxial verstreckter Polyethylenterephthalat-Proben ab einem Verstreckverhältnis von etwa $\lambda_z = 2$ diffuse Kristallreflexe auftreten. Diese sind der Streuung des amorphen Halos überlagert und nehmen bei weiterer Steigerung des Verstreckverhältnisses an Intensität zu.

Zur Untersuchung des Einflusses einer biaxialen Verstreckung von Polyethylenterephthalat auf die Röntgenweitwinkelstreuung wurden zunächst von den in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Proben und anschließend in x-Richtung orientierten Proben Flachkameraaufnahmen angefertigt. Die unterschiedliche Probendicke, verursacht durch die Verstreckvorgänge, wurde durch entsprechende Variation der Belichtungszeiten berücksichtigt.

In Abb. 44 sind die Röntgenweitwinkelstreubilder in senkrechter Durchstrahlung zur Probenoberfläche wiedergegeben. In Abb. 45 ist zur Verdeutlichung eine schematische Darstellung des Streubildes mit $\Delta n_{Oz} = 9,7 \cdot 10^{-2}$ bei $\lambda_x = 1$ dargestellt mit einer Indizierung der diffusen Kristallreflexe. Abb. 44 zeigt, daß der Hauptteil der Streuintensität vom amorphen Halo herrührt. Außerdem zeigen sich deutlich diffuse Reflexe, die durch die Streuung an stark gestörten Kristalliten verursacht werden. Insbesondere am Äquator ist der amorphe Halo von den Reflexen der (010)-, ($\bar{1}11$)-, ($\bar{1}10$)- und (100)-Netz-

ebenen überlagert. Der $(\bar{1}05)$ -Reflex liegt bei einem Streuwinkel $\theta = 43^\circ$ und ist in der Planfilmmethode im allgemeinen nicht sichtbar (zum Vergleich: der Streuwinkel der (100) -Netzebene liegt bei $\theta = 26,2^\circ$).

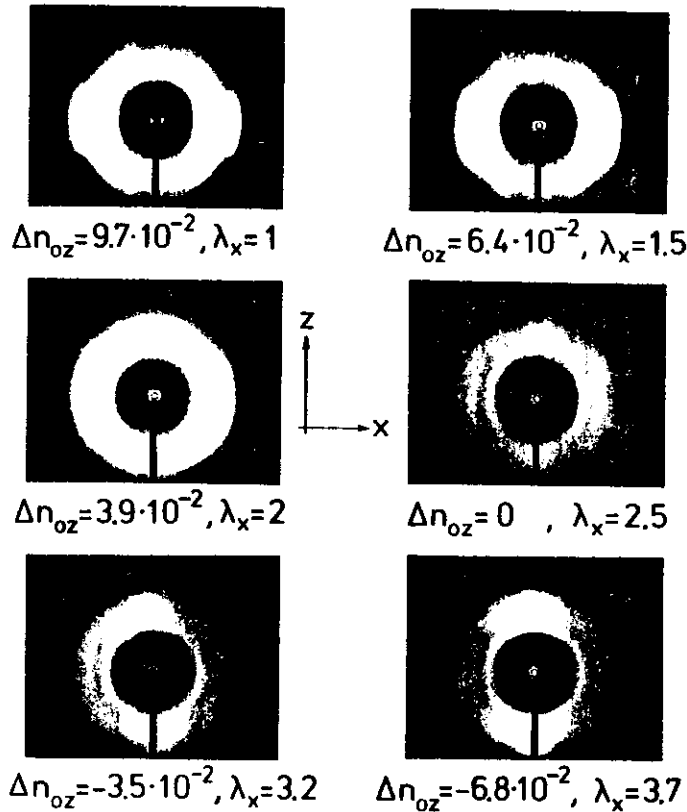


Abb. 44: Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie für verschiedene Werte der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung;

$T_{Vz} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%/min}, \lambda_z = 4,4;$
 $T_{Vx} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \%/min}, \text{Strahl} \perp \text{Oberfläche.}$

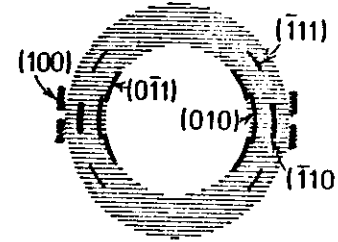


Abb. 45: Schematische Darstellung des Streubildes bei $\Delta n_{oz} = 9,7 \cdot 10^{-2}, \lambda_x = 1$ mit Reflexindizierung.

Mit zunehmender Verstreckung in x-Richtung bzw. abnehmender Doppelbrechung vergrößert sich die Halbwertsbreite der Reflexe. Beim Nulldurchgang der Doppelbrechung Δn_{oz} zeigen sich sowohl am Äquator die Reflexe mit sehr großer Halbwertsbreite als auch am Meridian diffuse Intensitätsverteilungen. Bei der größten negativen Doppelbrechung liegen die Reflexe bevorzugt am Meridian, jedoch gegenüber der in x-Richtung unverstreckten Probe mit geringerer azimuthaler Halbwertsbreite. Daraus läßt sich schließen, daß die Ketten jetzt in x-Richtung eine bessere Orientierung erhalten haben als vorher in z-Richtung.

Der Einfluß einer in z-Richtung nur schwach vorgegebenen Orientierung ($\Delta n_{oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) und der sich anschließenden 2. Verstreckung auf die Röntgenweitwinkelstreuung ist in der Bildfolge der Abb. 46 dargestellt. Hier zeigt sich bei der nur in z-Richtung orientierten Probe lediglich am Äquator eine geringfügige Erhöhung der Intensität des amorphen Halos. Die gegenüber den mittelstark verstreckten Proben schwache Intensität der Reflexe ist vermutlich auf die geringere Kristallisation zurückzuführen. Mit abnehmender Doppelbrechung Δn_{oz} treten wiederum schwache Reflexe mit sehr großer Halbwertsbreite auf. Bei der größten auftretenden negativen Doppelbrechung liegen die Reflexe wieder bevorzugt am Meridian, jedoch wesentlich schlechter orientiert als bei der in z-Richtung mittelstark verstreckten Probenserie.

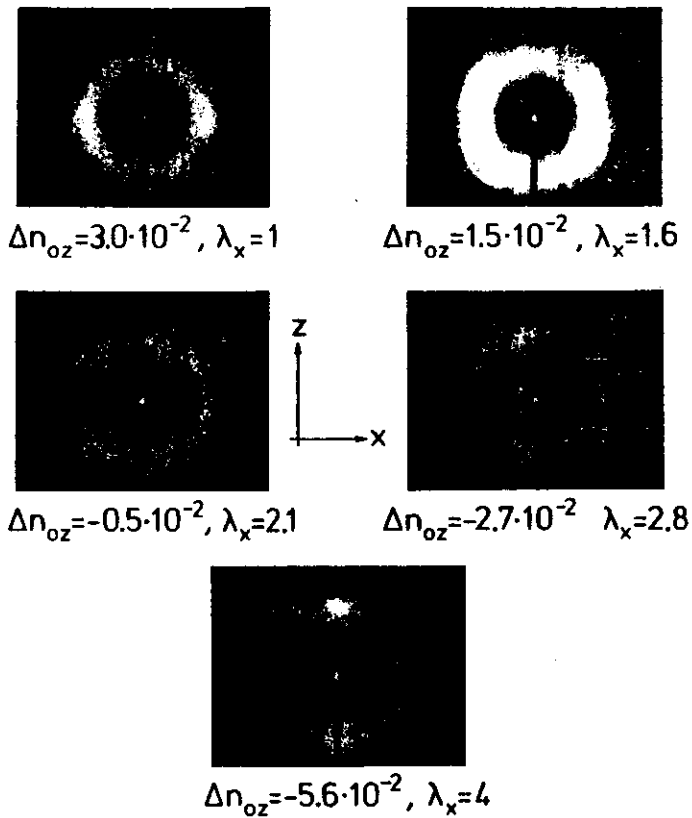


Abb. 46: Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung schwach ($\Delta n_{oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) verestreckten Polyethylenterephthalat-Folie für verschieden Werte der Doppelbrechung während der 2. Verestreckung;
 $T_{vz} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%}/\text{min}, \lambda_z = 2,8;$
 $T_{vx} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \%}/\text{min}, \text{ Strahl} \perp \text{ Oberfläche}$

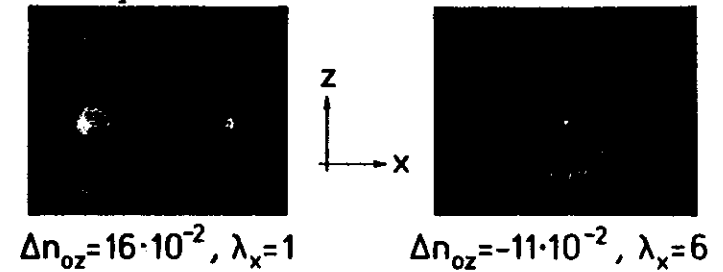


Abb. 47: Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung stark ($\Delta n_{oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) verestreckten Polyethylenterephthalat-Folie für den Anfangs- und Endwert der Doppelbrechung während der 2. Verestreckung;
 $T_{vz} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%}/\text{min}, \lambda_z = 6,1;$
 $T_{vx} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_x = 0,7 \text{ \%}/\text{min}, \text{ Strahl} \perp \text{ Oberfläche.}$

Geht man von einer in z-Richtung stark orientierten Probe ($\Delta n_{oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) aus, so zeigt das in x-Richtung unverestreckte Material gut getrennt die $(0\bar{1}1)$ -, (010) -, $(\bar{1}10)$ - und (100) -Reflexe, die dem amorphen Halo am Äquator überlagert sind. In Abb. 47 ist die Röntgenweitwinkelstreuung der in x-Richtung unverestreckten und höchstverestreckten Probe gezeigt, da insbesondere der Nulldurchgang der Doppelbrechung aufgrund der Schulter-Hals-Bildung nicht zu erzielen war. Die Probe mit der negativen Doppelbrechung zeigt einerseits wieder Reflexe bevorzugt am Meridian und andererseits schon einen hohen planaren Anteil an Ketten, was sich aus dem Fehlen der vorher noch am Äquator vorhandenen $(\bar{1}10)$ - und (100) -Reflexe schließen lässt.

5. Kristallisation des biaxial verstreckten Polyethylenterephthalats

5.1. Änderung der Doppelbrechung als Folge der Kristallisation

Um den Einfluß der Kristallisation auf die Doppelbrechung zu untersuchen wurden die biaxial verstreckten Proben bei festgehaltenen Enden 2 Stunden lang bei 240° C kristallisiert. Anschließend erfolgte wiederum die Messung der Doppelbrechung, die in gleicher Weise gegen das Verstreckverhältnis λ_x aufgetragen wurde, wie bei den Kurven vor der Kristallisation.

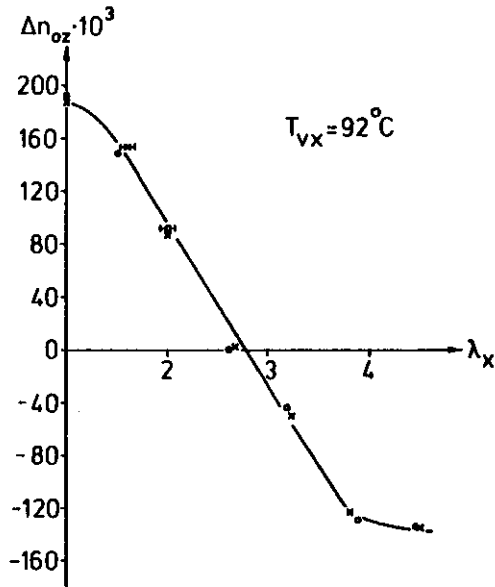


Abb. 48: Doppelbrechung Δn_{kz} einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung (—○— $\dot{\epsilon}_x = 6,67$ %/min, —x— $\dot{\epsilon}_x = 66,67$ %/min)
1. Verstreckung: $T_{Vz} = 92^\circ C$, $\dot{\epsilon}_z = 400$ %/min, $\lambda_z = 4,4$)

In Abb. 48 ist die Doppelbrechung Δn_{kz} einer in z-Richtung mittelstark verstreckten Probe ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x nach einer 2-stündigen Kristallisation bei 240° C dargestellt. Der Parameter sind unterschiedliche Verstreckgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_x$. Man sieht, daß nach der Kristallisation die in z-Richtung mittelstark orientierten Proben eine erhöhte Doppelbrechung sowohl im positiven als auch im negativen Bereich aufweisen. Der Nulldurchgang hat sich gegenüber der ungetemperten Probe nur unwesentlich zu einem größeren Verstreckverhältnis λ_x hin verschoben. Ab $\lambda_x \approx 4$ zeigt sich kaum noch eine Erhöhung der Doppelbrechung. Bezüglich der Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_x$ ist eine Abhängigkeit nicht mehr erkennbar.

Verändert man die Bedingungen für die Verstrecktemperaturen sowohl in z-Richtung als auch in x-Richtung, so ergeben sich ähnliche Resultate, insbesondere tritt wiederum keine Abhängigkeit von der Verstreckgeschwindigkeit auf. Abb. 49 zeigt dieses für den Fall, daß die Verstreckung in z-Richtung und x-Richtung nur bei 85° C erfolgte und nicht bei 92° C.

Kristallisiert man nun Proben, die in z-Richtung nur schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) orientiert wurden, so zeigt sich auch hier eine drastische Zunahme der Doppelbrechung sowohl im positiven als auch negativen Bereich von Δn_{kz} .

Abb. 50 zeigt die Doppelbrechung nach der Kristallisation Δn_{kz} einer in z-Richtung schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) orientierten Probe als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x . Im Gegensatz zu den in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) orientierten Proben verschiebt sich hier der Nulldurchgang geringfügig zu einem kleineren Verstreckverhältnis λ_x (siehe Abb. 41). Ab $\lambda_x \approx 3$ biegt die Kurve um, so daß sich die Zunahme der Doppelbrechung verringert. Gegenüber den in z-Richtung stark ($\Delta n_{Oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) und mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Proben tritt bei den schwach verstreckten Folien die Besonderheit auf, daß diese nach der 2-stündigen Temperung eine Längenzunahme in x-Richtung aufweisen. Das äußert sich darin, daß die vor der Kristallisation gespannten Proben nach Abschluß der

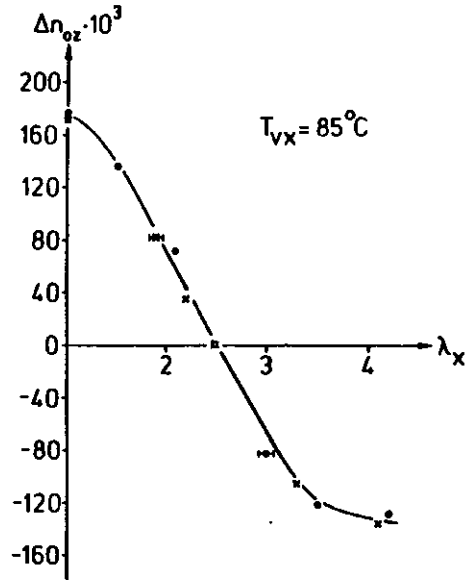


Abb. 49: Doppelbrechung Δn_{kz} einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung (—○— $\dot{\epsilon}_x = 6,67$ %/min, —x— $\dot{\epsilon}_x = 66,67$ %/min)
1. Verstreckung: $T_{VZ} = 85^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400$ %/min, $\lambda_z = 3,4$

Kristallisation stark gewellt sind. Die Wellung der Proben läßt sich verhindern, indem zwischen zwei dünnen Teflonplatten bei freien Enden getempert wird. Allerdings entstehen dann sehr unterschiedlich orientierte Bereiche, mit starken Schwankungen der Doppelbrechung.

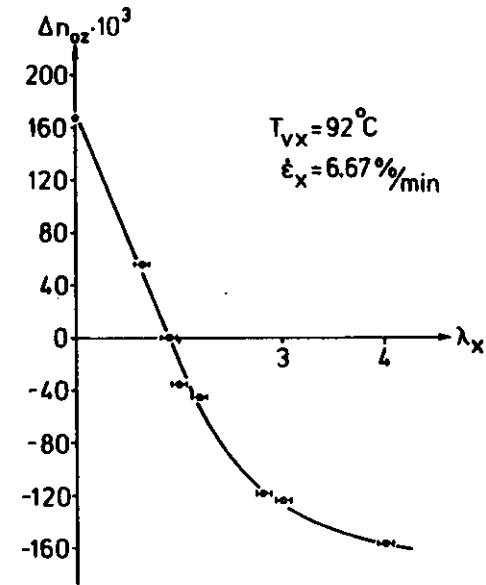


Abb. 50: Doppelbrechung Δn_{kz} einer in z-Richtung schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung.
1. Verstreckung: $T_{VZ} = 92^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400$ %/min, $\lambda_z = 2,8$

Der Kurvenverlauf der Doppelbrechung nach der Kristallisation Δn_{kz} für eine in z-Richtung stark verstreckte ($\Delta n_{Oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) Probe als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x ist in Abb. 51 dargestellt. Es zeigt sich, daß durch die Kristallisation aufgrund der schon vor der Temperung vorhandenen starken Orientierung die Zunahme der Doppelbrechung sowohl im positiven als auch im negativen Bereich nicht mehr in dem Maße stattfindet, wie bei den mittelstark und schwach orientierten Proben. Auch wenn aufgrund der Schulter-Hals-Bildung keine Meßpunkte in der Umgebung unterhalb des Nulldurchgangs zu erhalten sind, so deutet sich doch an, daß der Nulldurchgang bei einem Verstreckverhältnis $\lambda_x \approx 3$ zu erwarten ist.

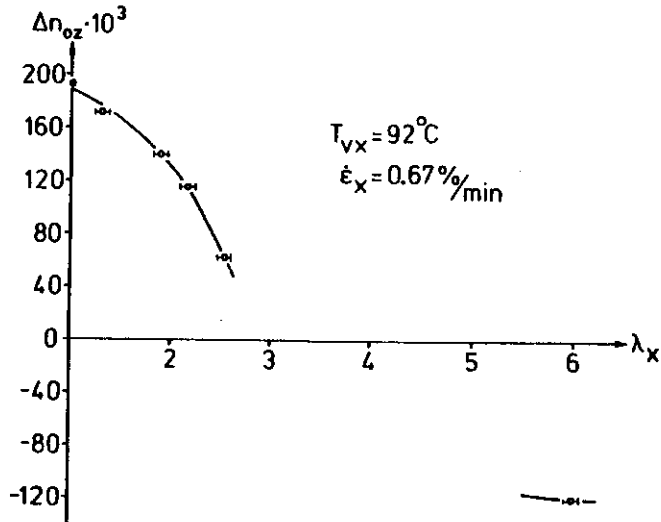


Abb. 51: Doppelbrechung n_{kz} einer in z-Richtung stark ($\Delta n_{Oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) orientierten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung.

1. Verstreckung: $T_{VZ} = 92^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%/min}$, $\lambda_z = 6,1$

Somit tritt gegenüber den in z-Richtung schwach und mittelstark orientierten Proben eine erhebliche Verschiebung des Nulldurchgangs zu einem größeren Verstreckverhältnis λ_x auf. Aufgrund der Argumentation in Abschnitt 4.1. wird auch wiederum der Meßpunkt bei $\lambda_x = 6$ mit einbezogen.

5.2. Röntgenweitwinkelstreuung der kristallisierten Proben

5.2.1. Flachkameraaufnahmen

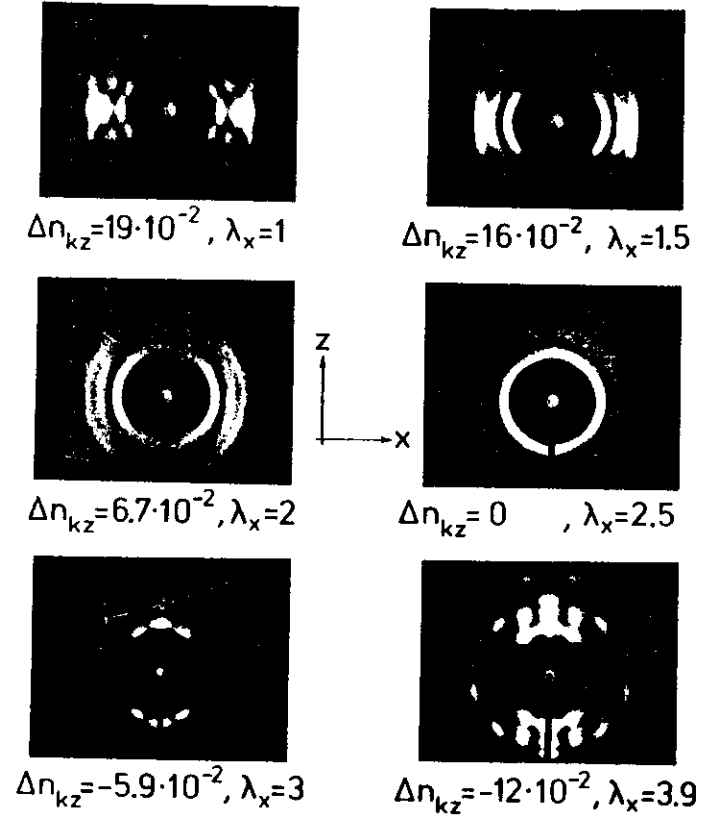


Abb. 52: Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation für verschiedene Werte der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung; $T_{VZ} = 92^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%/min}$, $\lambda_z = 4,4$; $T_{VX} = 92^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \%/min}$, Strahl \perp Oberfläche

Abb. 52 zeigt die Röntgenweitwinkelstreuung biaxial ver Streckter Proben nach einer Kristallisation bei $T_k = 240^\circ \text{C}$. Dabei wurde für die 2. Verstreckung (x-Richtung) wieder von den mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) orientierten Proben ausgegangen. In Abb. 53 ist zur Verdeutlichung eine schematische Darstellung des Streubildes mit $\Delta n_{kz} = 19 \cdot 10^{-2}$ bei $\lambda_x = 1$ gezeigt mit einer Indizierung der Kristallreflexe.

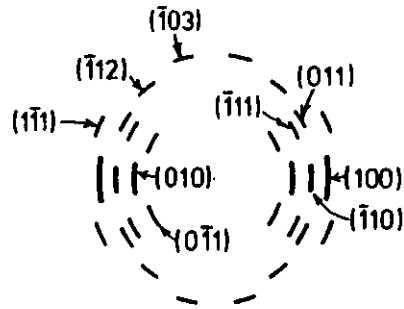


Abb. 53:
Schematische Darstellung des Streubildes der kristallisierten Probe bei $\Delta n_{kz} = 19 \cdot 10^{-2}$, $\lambda_x = 1$ mit Reflexindizierung.

Die durch den Temperungsprozeß gebildeten Kristalle zeigen die stärkste Streuung um den Äquator. Mit abnehmender Doppelbrechung wird die Orientierung der Kristallite abgebaut. Beim Nulldurchgang der Doppelbrechung zeigen sich zwei senkrecht aufeinanderstehende Orientierungen, deren eine Komponente am Äquator eine große Halbwertsbreite hat und deren andere Komponente am Meridian eine geringe Halbwertsbreite zeigt. Bei maximaler negativer Doppelbrechung treten die vorher am Äquator gelegenen Reflexe am Meridian auf. Außerdem zeigt sich, daß durch die 2. Verstreckung (in x-Richtung) der (011)- und (010)-Reflex erheblich an Intensität gewonnen haben, während der (110)- und (100)-Reflex intensitätsschwächer geworden sind. Diese Intensitätsänderungen der vier Reflexe haben ihre Ursache darin, daß der Anteil an uniplanaren Netzebenen mit zunehmender Verstreckung in x-Richtung ansteigt.



- a) $T_{Vz}=92^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_z=400\%/min$
 $T_{Vx}=85^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_x=67\%/min$
- b) $T_{Vz}=92^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_z=400\%/min$
 $T_{Vx}=92^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_x=6.7\%/min$
- c) $T_{Vz}=92^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_z=400\%/min$
 $T_{Vx}=96^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_x=1.3\%/min$
- d) $T_{Vz}=85^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_z=400\%/min$
 $T_{Vx}=85^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_x=6.7\%/min$



Abb. 54: Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) ver Streckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation für $\Delta n_{kz} = 0$. Parameter: Verstrecktemperatur T_{Vz} , T_{Vx} , Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_z$, $\dot{\epsilon}_x$
Strahl \perp Oberfläche

Interessant ist noch der Vergleich der Röntgenweitwinkelstreuung für Proben, deren Nulldurchgang der Doppelbrechung Δn_{kz} durch unterschiedliche Verstrecktemperaturen und Verstreckgeschwindigkeiten erzeugt wurde. In Abb. 54 sind die Röntgenweitwinkelstreuungen bei der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = 0$ dargestellt.

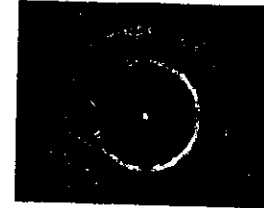
In den Teilbildern a), b) und c) wurden die Proben in z-Richtung bei $T_{vz} = 92^{\circ} \text{ C}$ mit $\dot{\epsilon} = 400 \text{ \%}/\text{min}$ verstreckt. Die 2. Verstreckung in x-Richtung erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen T_{vx} und Verstreckgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_x$. Die Verstreckung der Probe, deren Weitwinkelstreuung in Teilbild d) dargestellt ist, erfolgte in z-Richtung bei $T_{vz} = 85^{\circ} \text{ C}$ mit $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%}/\text{min}$ und dann in x-Richtung bei $T_{vx} = 85^{\circ}$ mit $\dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \%}/\text{min}$. Alle vier Streubilder zeigen die gleiche Intensitätsverteilung sowohl am Äquator als auch am Meridian. Daraus läßt sich schließen, daß in dem hier untersuchten Bereich bezüglich der Verstrecktemperatur und der Verstreckgeschwindigkeit immer die gleiche Röntgenstreuung auftritt, wenn die Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = 0$ ist.

Bevor mit der aufwendigen Methode einer Texturanalyse an orientierten Proben begonnen wird, ist es vorteilhaft zunächst noch die zwei übrigen Probenachsen zu durchstrahlen, um möglicherweise schon die einfachen Texturtypen (z.B. Fasertextur) zu erkennen. Dazu wurden von den in z-Richtung mittelstark verstreckten Proben zur x-Richtung parallele Streifen (1,5 mm breit) herausgeschnitten und übereinander geschichtet. Die Durchstrahlung dieser geschichteten Proben erfolgte dann in z-Richtung. In Abb. 55 sind die zugehörigen Röntgenweitwinkelaufnahmen dargestellt. In der linken Bildspalte der Abbildung wurde die Probe parallel zur z-Achse durchstrahlt und in der rechten Bildspalte parallel zur x-Achse.

Es zeigt sich, daß für die parallel zur z-Richtung durchstrahlten Probe mit $\lambda_x = 1$ schon eine geringfügige uniplanare Orientierung der (100)-Netzebenen vorliegt, was sich in einer Intensitätserhöhung am Meridian ausdrückt. Mit abnehmender Doppelbrechung tritt immer mehr die Reflexanordnung auf, wie bei zur Oberfläche senkrechter Durchstrahlung, nur liegen jetzt die Reflexe am Meridian und nicht mehr am Äquator.

Die Röntgenweitwinkelstreuung der Proben, die parallel zur x-Richtung durchstrahlt wurden zeigt die Reflexumkehr vom Äquator zum Meridian in genau umgekehrter Weise wie bei der parallel zur z-Richtung durchstrahlten Probe, jetzt aber mit dem Unter-

Strahl || z-Achse



$\Delta n_{kz} = 19 \cdot 10^{-2}, \lambda_x = 1$

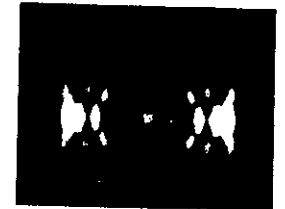


$\Delta n_{kz} = 0, \lambda_x = 2.5$



$\Delta n_{kz} = -13 \cdot 10^{-2}, \lambda_x = 3.9$

Strahl || x-Achse



$\Delta n_{kz} = 19 \cdot 10^{-2}, \lambda_x = 1$



$\Delta n_{kz} = 0, \lambda_x = 2.5$



$\Delta n_{kz} = -12 \cdot 10^{-2}, \lambda_x = 3.8$

Abb. 55: Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation für verschiedene Werte der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung.

$T_{vz} = 92^{\circ} \text{ C}, \dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%}/\text{min}, \lambda_z = 4,4$

$T_{vx} = 92^{\circ} \text{ C}, \dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \%}/\text{min}$

linke Spalte: Strahl || z-Achse

rechte Spalte: Strahl || x-Achse

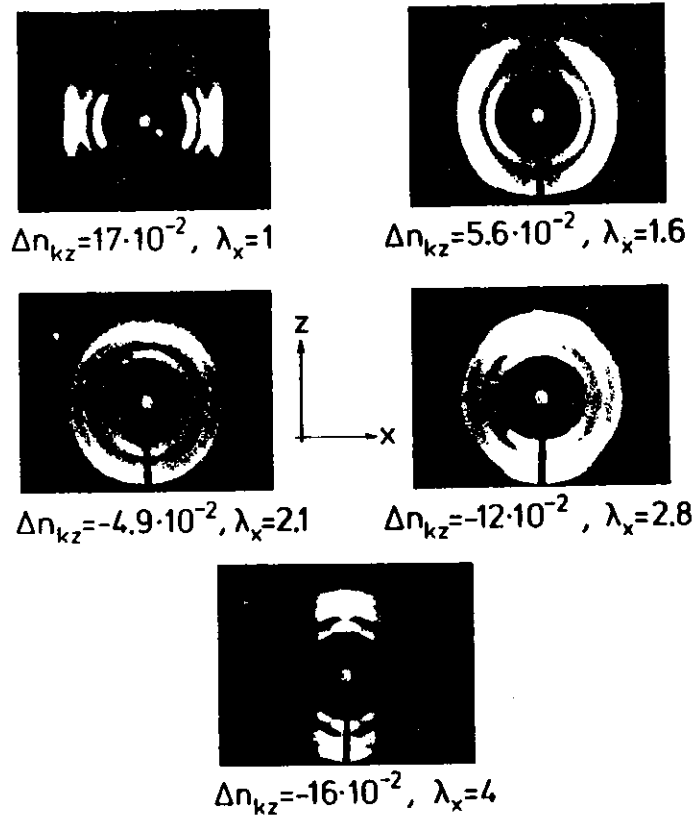


Abb. 56: Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation für verschiedene Werte der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung.

$T_{Vz} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \% / min}, \lambda_z = 2,8$

$T_{Vx} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \% / min}, \text{ Strahl } \perp \text{ Oberfläche}$

schied, daß eine drastische Zunahme an uniplanaren (z.B.: (100)-Reflex) Netzebenen stattgefunden hat. Dieser letzte Sachverhalt zeigt sich bei der Probe mit der größten negativen Doppelbrechung. Hier liegt die Intensität nicht mehr gleichmäßig auf den Debye-Kreisen, sondern teilweise um den Äquator und den Meridian konzentriert.

Abb. 56 zeigt die Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung nur schwach verstreckten Probe ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) bei senkrechter Druchstrahlung der Probenoberfläche. Bei der Aufnahme der in x-Richtung unverstreckten Probe ist zu sehen, daß alle Reflexe eine größere azimutale Halbwertsbreite haben als die der entsprechenden mittelstark orientierten Probe. Außerdem sind der (100)- und (010)-Reflex aufgespalten. Diese Aufspaltung und die damit verbundene Strukturveränderung sind von Biangardi¹²⁾ beschrieben worden. Beim Nulldurchgang der Doppelbrechung zeigt die Röntgenweitwinkelstreuung eine erheblich gleichmäßigere Intensitätsverteilung längs der Debye-Kreise als die Probe mit mittelstarker Orientierung. Bei der größten negativen Doppelbrechung zeigt sich wieder das gleiche Streubild wie bei der in x-Richtung unverstreckten Probe, jetzt jedoch mit nicht aufgespaltenen Reflexen. Die Intensitätsverteilung der einzelnen Reflexe ist nahezu gleich geblieben, so daß hier noch keine uniplanare Orientierung auftritt.

Wir betrachten nun eine in z-Richtung stark orientierte Probe ($\Delta n_{Oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$). In Abb. 57 zeigt die Röntgenweitwinkel Aufnahme der Probe mit der größten negativen Doppelbrechung eine starke uniplanare Orientierung. In Abb. 57 zeigt sich dieser Sachverhalt durch die Abwesenheit des (100)-Reflexes. Aufgrund der Schulter-Hals-Bildung sind nur die in x-Richtung unverstreckte Probe und die stärkste verstreckte Probe dargestellt.

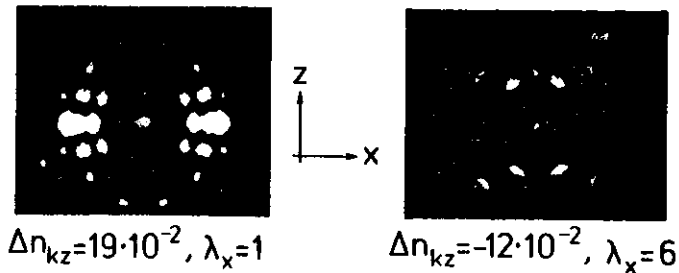


Abb. 57: Röntgenweitwinkelstreuung einer in z-Richtung stark ($\Delta n_{Oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation für den Anfangs- und Endwert der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung.
 $T_{vz} = 92^\circ \text{ C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%}/\text{min}$, $\lambda_z = 6,1$
 $T_{vx} = 92^\circ \text{ C}$, $\dot{\epsilon}_x = 0,7 \text{ \%}/\text{min}$, Strahl \perp Oberfläche

5.2.2. Untersuchungen mit dem Zweikreis-Goniometer

Auf den in Abschnitt 5.2.1. beschriebenen Flachkameraaufnahmen der Röntgenweitwinkelstreuung läßt sich qualitativ schon sehr gut erkennen, daß bei einer biaxialen Verstreckung starke Änderungen in der Orientierung auftreten. Ein Maß für die Orientierungsänderung ist die azimutale Halbwertsbreite der Weitwinkelreflexe. Eine quantitative Auswertung der Halbwertsbreiten anhand dieser Filmaufnahmen ist sehr aufwendig. Aus diesem Grunde wurde die quantitative Auswertung mit einem $2\theta/\omega$ -Diffraktometer (2-Kreisdiffraktometer) durchgeführt.

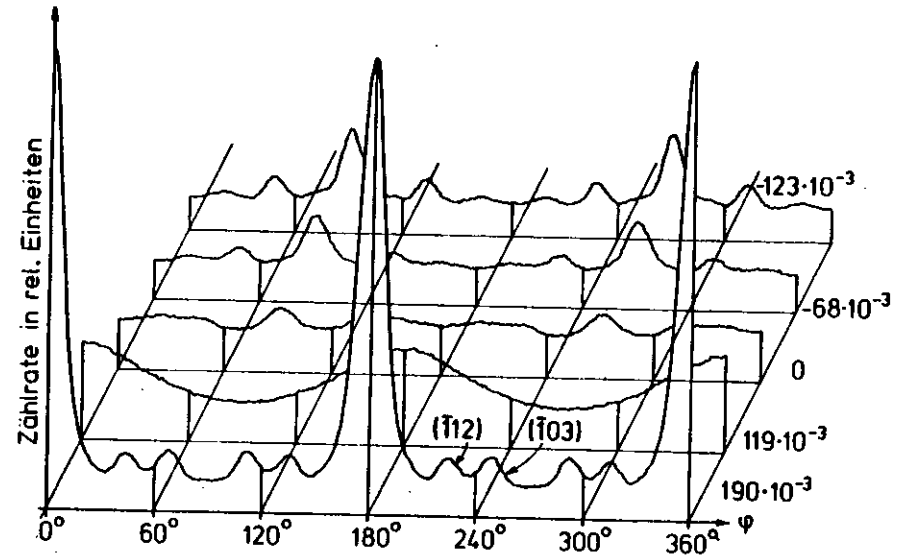


Abb. 58: Azimutale Intensitätsverteilung des (100)-Reflexes einer in z-Richtung mittelstark verstreckten ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) Polyethylenterephthalat-Probe. Der Parameter ist die Doppelbrechung Δn_{kz} nach der 2. Verstreckung.

In Abb. 58 ist die azimutale Intensitätsverteilung des (100)-Reflexes der mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) in z-Richtung orientierten Polyethylenterephthalat-Probe dargestellt. Der Parameter ist die Doppelbrechung Δn_{kz} nach der Verstreckung in x-Richtung. Der Azimutwinkelwert $\psi = 0$ entspricht dem Äquator bezüglich der z-Richtung. Bei der in x-Richtung noch unverstreckten Probe ($\Delta n_{kz} = 190 \cdot 10^{-3}$) liegt der stark streuende (100)-Reflex am Äquator. Die beiden benachbarten Reflexe sind der (112)- und der (103)-Reflex. Mit abnehmender Doppelbrechung verschwindet die Intensität am Äquator und erscheint wieder am

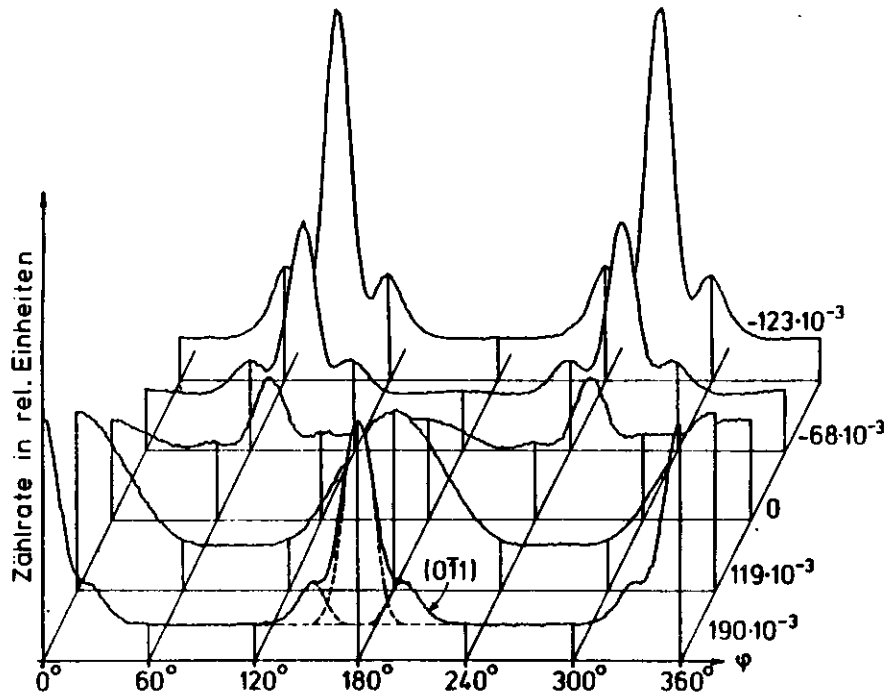


Abb. 59: Azimutale Intensitätsverteilung des (010)-Reflexes einer in z-Richtung mittelstark verstreckten ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) Polyethylenterephthalat-Probe. Der Parameter ist die Doppelbrechung Δn_{kz} nach der 2. Verstreckung.

Meridian ($\psi = \pm 90^\circ$), jedoch wesentlich intensitätsschwächer. Diese Intensitätsverringerung ist auf die Zunahme an planar orientierten (100)-Netzebenen zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten zeigen die azimutalen Intensitätsverteilungen der (010)- und $(\bar{1}10)$ -Reflexe (siehe Abb. 59 und 60). Bei diesen beiden letztgenannten Reflexen tritt noch die Besonderheit der Reflexüberlagerung auf. So ist der (010)-Reflex in den Flanken

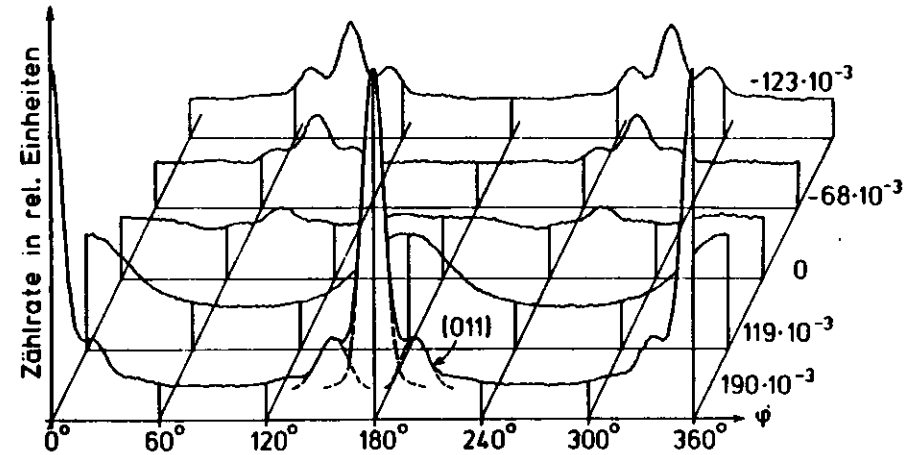


Abb. 60: Azimutale Intensitätsverteilung des $(\bar{1}10)$ -Reflexes einer in z-Richtung mittelstark verstreckten ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) Polyethylenterephthalat-Probe. Der Parameter ist die Doppelbrechung Δn_{kz} nach der 2. Verstreckung.

noch überlagert vom $(0\bar{1}1)$ -Reflex. Mit der Annahme, daß die Intensitätsmaxima durch Gauß-Funktionen⁶²⁾ beschreibbar sind, lassen sich die überlagerten Reflexe entfalten und dann daraus die Halbwertsbreiten bestimmen. In den Abb. 59 und 60 sind im vordersten Spektrum die entfaltenen Reflexe eingezeichnet.

In der Abb. 61 ist die azimutale Intensitätsverteilung des $(0\bar{1}1)$ -Reflexes dargestellt, der jedoch aufgespalten ist und der seine Maxima beim Azimutwinkel $\psi = +30^\circ$ und $\psi = -30^\circ$ hat. Die aufgespaltenen Reflexe sind von dem am Äquator liegenden (010)-Reflex überlagert. In der Abb. 61 ist wiederum die Reflextrennung eingezeichnet. Wie schon bei den vorher beschriebenen Reflexen beobachtet tritt auch der aufgespaltene $(0\bar{1}1)$ -Reflex bei der größten negativen Doppelbrechung am Meridian auf.

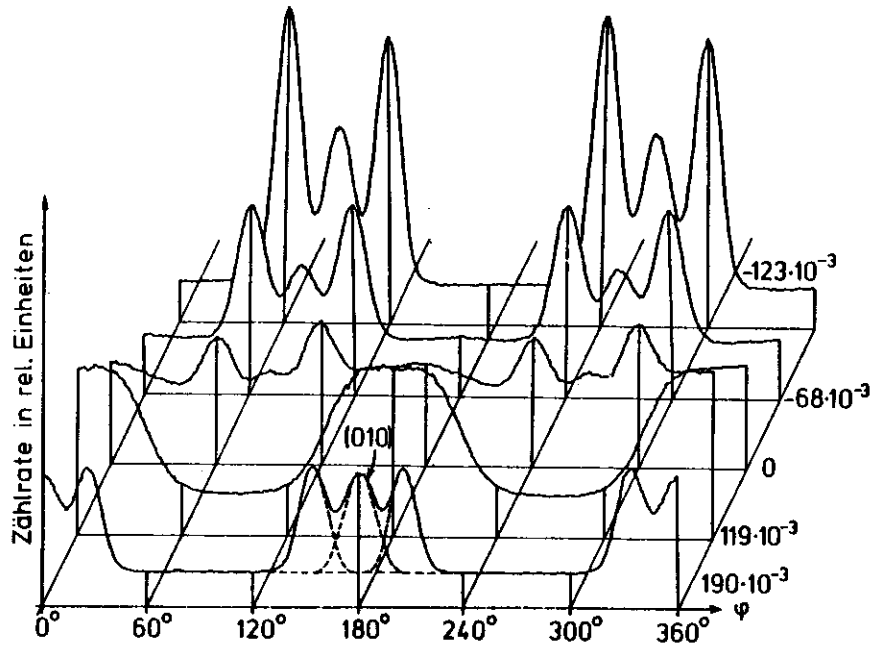


Abb. 61: Azimutale Intensitätsverteilung des $(0\bar{1}1)$ -Reflexes einer in z-Richtung mittelstark verstreckten ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) Polyethylenterephthalat-Probe. Der Parameter ist die Doppelbrechung Δn_{kz} nach der 2. Verstreckung.

Eine Sonderstellung nimmt der $(\bar{1}05)$ -Reflex ein. Die Netzebenennormale des $(\bar{1}05)$ -Reflexes schließt mit der c-Achse (Kettenrichtung) der Polyethylenterephthalat-Elementarzelle einen Winkel von etwa 10° ein. Aus diesem Grunde läßt sich über die Orientierungsverteilung des $(\bar{1}05)$ -Reflexes in guter Näherung die c-Achsenverteilung erhalten. Ein zusätzlicher Vorteil ist, daß der $(\bar{1}05)$ -Reflex nicht mehr von der Streuung des amorphen Halos überlagert ist, da diese oberhalb des Streuwinkels von 36° sehr klein ist, während der Reflex erst bei

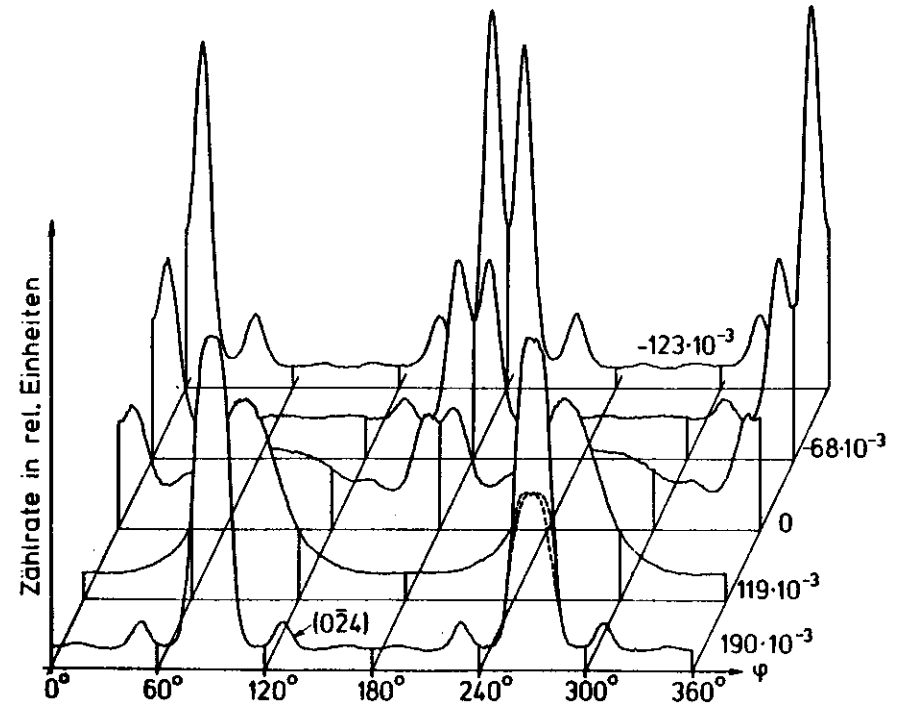


Abb. 62: Azimutale Intensitätsverteilung des $(\bar{1}05)$ -Reflexes einer in z-Richtung mittelstark verstreckten ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) Polyethylenterephthalat-Probe. Der Parameter ist die Doppelbrechung Δn_{kz} nach der 2. Verstreckung.

einem Streuwinkel von 43° auftritt. In Abb. 62 ist die azimutale Intensitätsverteilung des $(\bar{1}05)$ -Reflexes dargestellt. Der Reflex liegt bei der in x-Richtung noch unverstreckten Probe genau am Meridian. Die Aufspaltung des Reflexes aufgrund der 10° -Neigung der $(\bar{1}05)$ -Netzebenen ist noch nicht erkennbar, deutet sich aber durch das Plateau im Peakmaximum schon an. Mit zunehmender Verstreckung in x-Richtung nimmt

die Intensität ab und verlagert sich zum Äquator. Bei der größten negativen Doppelbrechung ist der Reflex in seine zwei Komponenten aufgespalten und liegt nun vollständig am Äquator ($\psi = 0^\circ$). Die unterschiedliche Höhe der Intensitätsmaxima am Äquator rührt von einer geringen Probenwellung her, die eine Kippung der Netzebenen auf einen benachbarten Azimutkreis verursacht. In das vorderste Spektrum sind wiederum die aufgelösten Komponenten des Reflexes eingezeichnet.

Um nun eine Änderung in der Orientierung während der 2. Verstreckung zu erfassen, wurden die Halbwertsbreiten $\Delta\psi$ aller Reflexe ausgewertet und als Funktion der Doppelbrechung Δn_{kz} in Abb. 63 aufgetragen.

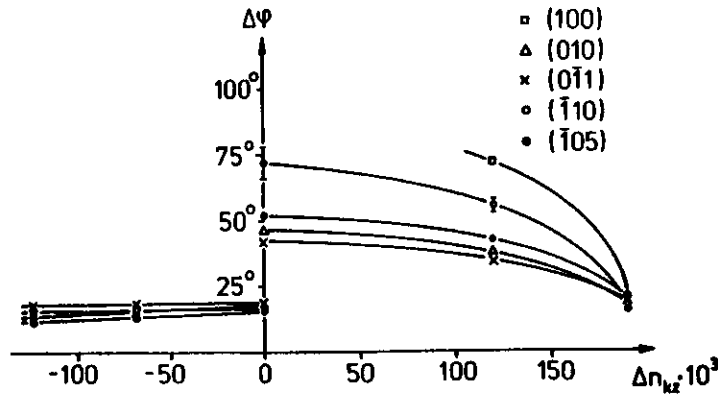


Abb. 63: Azimutale Halbwertsbreite einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Probe als Funktion der Doppelbrechung Δn_{kz} während der 2. Verstreckung für verschiedene Reflexe.

Allen gemessenen Reflexen gemeinsam ist, daß ihre Orientierung mit abnehmender Doppelbrechung schlechter wird. Bei der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = 0$ treten die schon in den Flachkameraaufnahmen (siehe Abschnitt 5.2.1.) sichtbaren zwei Komponenten nebeneinander auf, eine mit schlechter Orientierung und die zweite mit

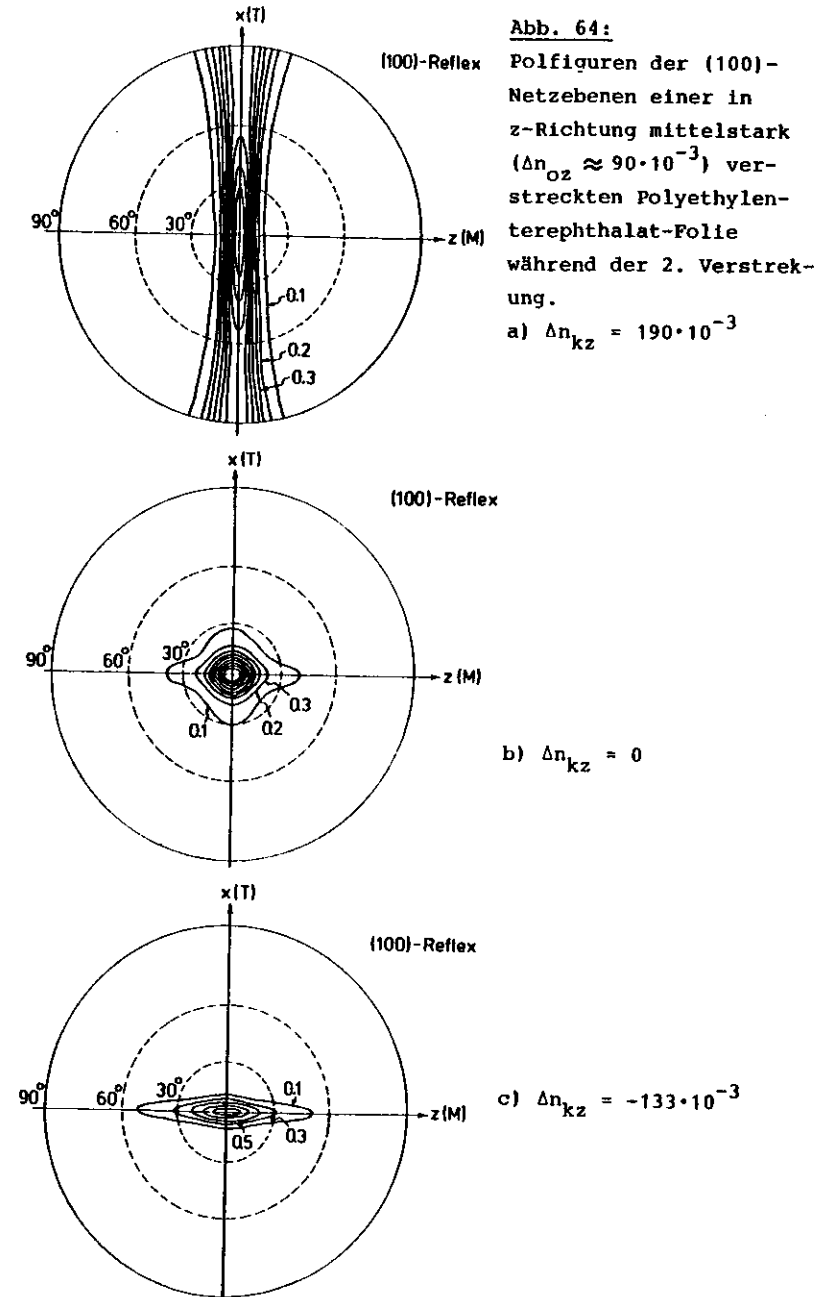
wesentlich besserer Orientierung. Mit weiter abnehmender Doppelbrechung wird die Orientierung nur noch geringfügig verbessert. Bei der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = 0$ läßt sich die Halbwertsbreite nur mit einem relativ großen Fehler auswerten, da einerseits die Entfaltung der Reflexe ungenau wird und andererseits die Grundlinie nicht mehr eindeutig festgelegt werden kann. Für den (100)-Reflex läßt sich für die Komponente mit der geringen Orientierung keine Halbwertsbreite mehr bestimmen.

Die azimutalen Halbwertsbreiten bei Durchstrahlung sowohl parallel zur z-Achse als auch parallel zur x-Achse wurden nicht vermessen. Für diese Untersuchungen ist es notwendig, die Proben in schmale Streifen zu zerlegen und anschließend aufeinander zu schichten. Wegen der geringen Probenmengen war die Aufschichtungsstärke gegenüber dem Röntgenstrahldurchmesser zu gering, so daß allein schon dadurch bei einer azimutalen Drehung Intensitätsschwankungen erzeugt werden, die eine quantitative Auswertung unmöglich machen.

5.2.3. Untersuchungen mit dem Texturgoniometer

Zur Charakterisierung der Orientierung der biaxial verreckten Polyethylenterephthalat-Folien wurde eine Reihe von Polfiguren angefertigt. Die in die Polfigur eingezeichneten Linien mit der Bezeichnung 0.1, 0.2, 0.3 usw. sind Kurven gleicher relativer Intensität (Isointensitäts-Linien), die auf 1 normiert sind.

In Abb. 64 sind die Polfiguren des (100)-Reflexes einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) orientierten Probe dargestellt. Teilbild a) zeigt die Netzebenenverteilung der in x-Richtung unverstreckten Folie, Teilbild b) die Verteilung bei der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = 0$ und Teilbild c) die Verteilung bei großer negativer Doppelbrechung. Der Polkreis bei 90° entspricht dem Äquator und das Zentrum bei 0° entspricht dem Pol, der die Normalenrichtung senkrecht zur Probenoberfläche festlegt. Bei der in x-Richtung (transverse Richtung) unverstreckten Probe (Teilbild a)) zeigt sich, daß die Netzebenen parallel zur z-Achse liegen und die Netzebenennormalen in alle Raumrichtungen weisen, wobei allerdings keine Gleichverteilung vorliegt; die Netzebenen liegen bevorzugt parallel zur z-x-Ebene. Läge eine Gleichverteilung vor, so hätte die Probe eine axiale Orientierung. Die elliptische Gestalt der Intensitätsverteilung im Zentrum (also am Pol) der Polfigur zeigt, daß schon ein uniplanar orientierter Anteil an Netzebenen vorhanden ist. Verursacht wird die uniplanare Orientierung durch die in der Polyethylenterephthalat-Kette eingebauten Benzolringe, die sich bei Verstreckvorgängen bevorzugt zur Probenoberfläche parallelisieren. Da die Benzolringebenen gerade parallel zu den (100)-Netzebenen liegen, bilden diese ein ausgezeichnetes Strukturelement zur Beschreibung der Benzolringorientierung. Außerdem entnimmt man der Polfigur, daß die Ketten in z-Richtung orientiert sind.



Mit abnehmender Doppelbrechung verschieben sich die Flächenpole der (100)-Netzebenen immer mehr zum Pol der Lagekugel. Läge keine planare Orientierung bei $\Delta n_{kz} = 0$ vor, so wären die Netzebenen sowohl parallel zur z-Achse als auch zur x-Achse ausgerichtet, so daß sich die Polfigur als Resultat einer Überlagerung zweier axialer Orientierungen zu einem Kreuz darstellt. Das aber eine planare Orientierung vorliegt, zeigt die Polfigur, die im Zentrum eine nahezu kreisförmige Intensitätsverteilung aufweist. Bei weiterer Steigerung der Orientierung in x-Richtung legen sich die Netzebenen parallel zur x-Achse (siehe Teilbild c)). Darüber hinaus zeigt sich, daß jetzt eine starke uniplanare Orientierung der Netzebenen vorliegt, da jetzt alle Linien gleicher Intensität in elliptischer Form vorliegen.

Allerdings ist es nicht möglich, allein anhand des (100)-Reflexes eine Aussage darüber zu erhalten, wie gut die Ketten in der Folienebene liegen. Zieht man noch einen weiteren Reflex hinzu, der nach Möglichkeit senkrecht auf dem (100)-Reflex steht, so läßt sich die Kettenrichtung eindeutig bestimmen. Ein geeigneter Reflex wird von der (010)-Netzebene erzeugt, deren Normale einen Winkel von 63° mit der Normalen der (100)-Netzebene bildet. In Abb. 65 sind die Polfiguren des (010)-Reflexes dargestellt. Die drei Teilbilder zeigen wiederum die durch zunehmende Verstreckung in x-Richtung erhaltenen Polfiguren mit den zugehörigen Doppelbrechungswerten. Für die in x-Richtung noch unverstreckte Probe (Teilbild a)) zeigt sich, daß, wie schon im Fall der Polfigur des (100)-Reflexes, die (010)-Netzebenen parallel zur z-Achse liegen. Auch hier liegen die Netzebenen etwas bevorzugt parallel zur z-x-Ebene, was auf einen geringen uniplanaren Anteil an (010)-Netzebenen zurückzuführen ist. Bei der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = 0$ (Teilbild b)) tritt eine Einschnürung der Isointensitätslinien auf, die zum Maximum auf dem Polkreis bei etwa 60° führt. Das Maximum im Zentrum der Polfigur rührt von der Überlagerung der Debye-Kreise des (010)-Reflexes und des (0 $\bar{1}$ 1)-Reflexes her. Teilbild c) zeigt, daß bei der höchsten Verstreckung in x-Richtung die Netzebenen jetzt parallel zur x-Achse der Probe liegen.

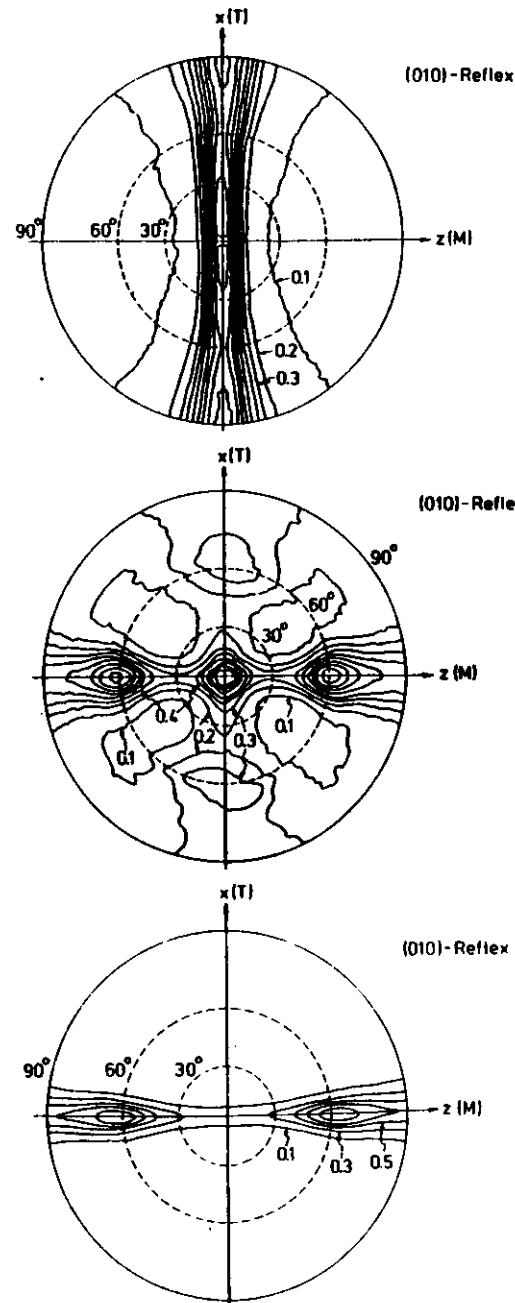


Abb. 65:
 Polfiguren der (010)-Netzebenen einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie während der 2. Verstreckung.
 a) $\Delta n_{kz} = 190 \cdot 10^{-3}$

b) $\Delta n_{kz} = 0$

c) $\Delta n_{kz} = -133 \cdot 10^{-3}$

Nun läßt sich auch unter Hinzuziehung der (100)-Polfiguren entscheiden, wie sich die Ketten in der x-z-Ebene verteilen. Insbesondere den Teilbildern c) der (100)- und (010)-Polfigur läßt sich entnehmen, daß die Ketten vollständig in x-Richtung liegen. Wäre das nicht der Fall, so würden die Flächenpole des (010)-Reflexes nicht symmetrisch zur z-Achse liegen. In analoger Weise ergibt sich für die Probe mit der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = 0$, daß hier die Ketten kreuzförmig und nicht rotationssymmetrisch in der x-z-Ebene angeordnet sind.

Bezieht man noch zusätzlich den $(\bar{1}10)$ -Reflex, dessen Netzebenen-normale mit der Normalen der (100)-Netzebene einen Winkel von 37° bildet, mit in diese Betrachtungen ein, so ergibt sich die gleiche Interpretation. Die Polfiguren des $(\bar{1}10)$ -Reflexes sind in Abb. 66 dargestellt.

Wie schon in Abschnitt 5.2.2. angedeutet, ist die Polfigur des $(\bar{1}05)$ -Reflexes näherungsweise geeignet, Aussagen über die Kettenverteilung in der x-z-Ebene zu erhalten. In Abb.67 sind die Polfiguren der $(\bar{1}05)$ -Netzebenen dargestellt. Bei der in x-Richtung unverstreckten Probe (Teilbild a)) liegen alle Ketten parallel zur 1. Verstreckrichtung (z-Achse) mit geringer Schwankung um die z-Achse. Teilbild b) ($\Delta n_{kz} = 0$) zeigt die kreuzförmige Anordnung der Ketten sowohl in z-Richtung als auch in x-Richtung, wobei die Verteilung in x-Richtung eine geringere Halbwertsbreite als die Verteilung in z-Richtung aufweist. Außerdem deutet sich schon die Aufspaltung in 2 Komponenten des $(\bar{1}05)$ -Reflexes in x-Richtung an. Bei der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = -133 \cdot 10^{-3}$ (Teilbild c)) liegen die Ketten parallisiert in x-Richtung. Hier zeigt sich auch die große Aufspaltung des Reflexes und der hohe uniplanare Anteil an $(\bar{1}05)$ -Netzebenen.

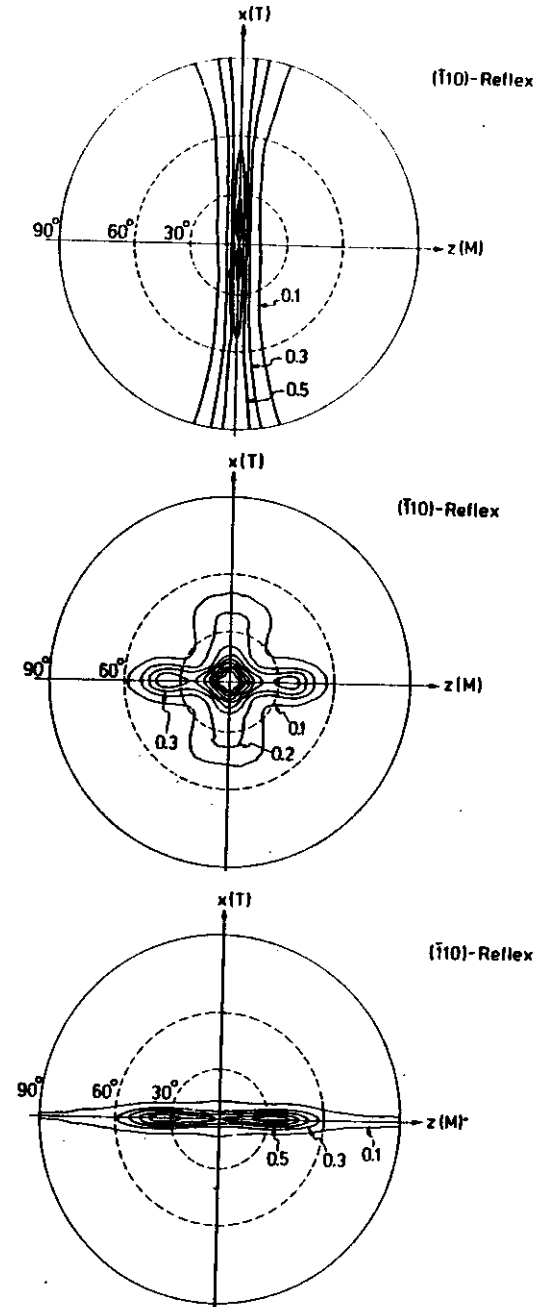


Abb. 66:
Polfiguren der $(\bar{1}10)$ -Netzebenen einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie während der 2. Verstreckung.
a) $\Delta n_{kz} = 190 \cdot 10^{-3}$

b) $\Delta n_{kz} = 0$

c) $\Delta n_{kz} = -133 \cdot 10^{-3}$

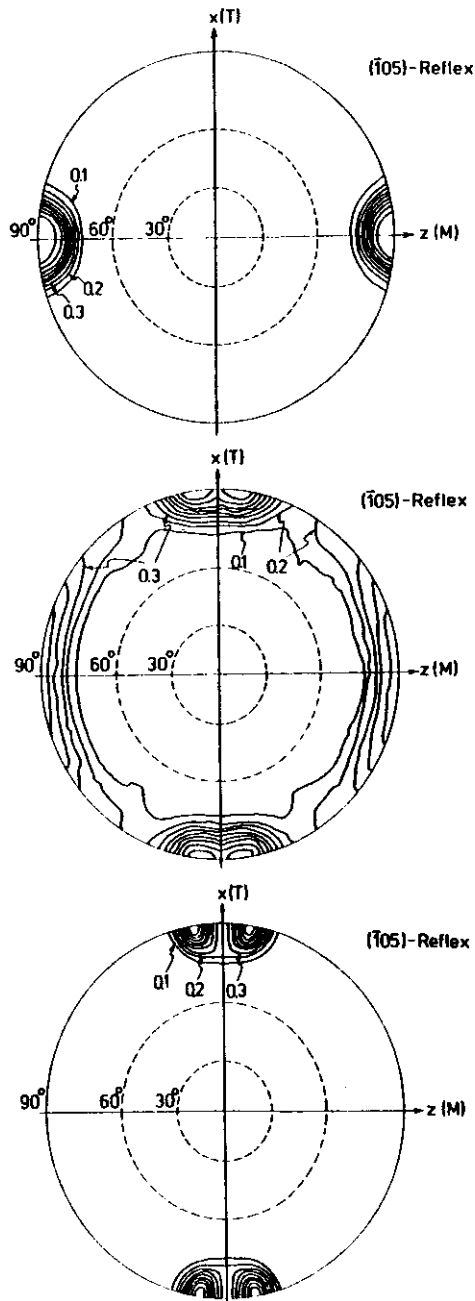


Abb. 67:
 Polfigur der $(\bar{1}05)$ -Netzebenen einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie während der 2. Verstreckung.
 a) $\Delta n_{kz} = 190 \cdot 10^{-3}$

b) $\Delta n_{kz} = 0$

c) $\Delta n_{kz} = -133 \cdot 10^{-3}$

5.3. Röntgenkleinwinkelstreuung der kristallisierten Proben

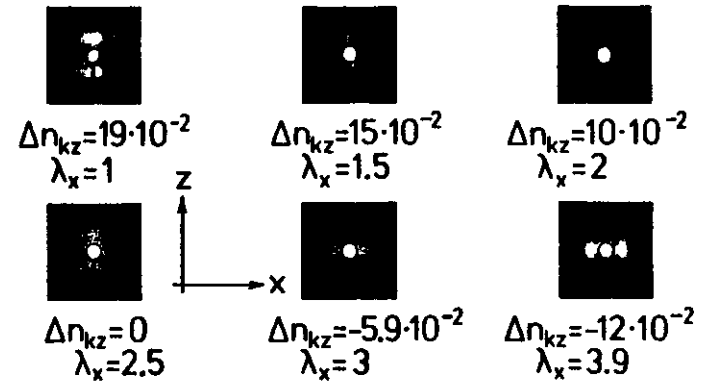


Abb. 68: Röntgenkleinwinkelstreuung einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation für verschiedene Werte der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung.

$T_{Vz} = 92^\circ \text{ C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \% / min}$, $\lambda_z = 4,4$

$T_{Vx} = 92^\circ \text{ C}$, $\dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \% / min}$, Strahl \perp Oberfläche

In Abb. 68 ist die Röntgenkleinwinkelstreuung der in z-Richtung mittelstark verstreckten ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) Proben nach einer Kristallisation bei 240° C bei senkrechter Durchstrahlung zur Probenoberfläche dargestellt. Die Probe mit der höchsten positiven Doppelbrechung zeigt die Intensitätsverteilung längs der Schichtlinien am Meridian. Mit Verringerung der Doppelbrechung geht die Intensitätsverteilung in Sichelform, auf dem Debye-Kreis liegend, über. Beim Nulldurchgang $\Delta n_{kz} = 0$ zeigt sich sowohl am Meridian als auch am Äquator eine Intensitätsverteilung. Bei der größten negativen Doppelbrechung ist die Intensität völlig auf den Äquator gewandert.

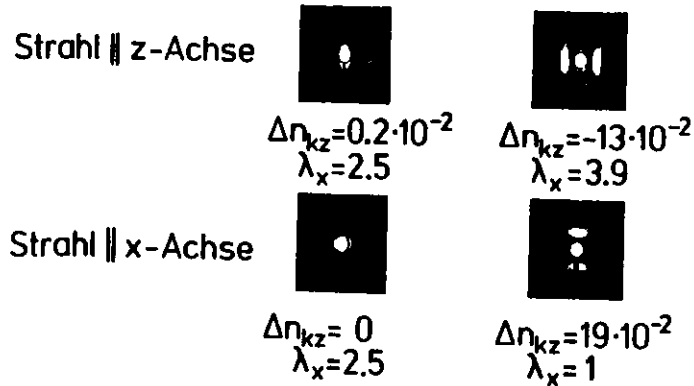


Abb. 69: Röntgenkleinwinkelstreuung einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation für verschiedene Werte der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung.

$T_{Vz} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \% / min}, \lambda_z = 4,4$

$T_{Vx} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \% / min},$

obere Reihe: Strahl || z-Richtung

untere Reihe: Strahl || x-Richtung

In der Abb. 69 ist die Röntgenkleinwinkelstreuung der parallel zur z-Richtung (obere Reihe) und parallel zur x-Richtung (untere Reihe) durchstrahlten Proben dargestellt. Bei der parallel zur z-Richtung durchstrahlten Probe zeigt sich bei der in die 2. Verstreckrichtung noch unverstreckten Probe keine Streuung, da sich hier die Netzebenen aufgrund ihrer Polverteilung um die z-Achse nicht in Reflexionsstellung befinden. Bei der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} \approx 0$ ist eine sehr geringe Streuung sichtbar, die mit zunehmender negativer Doppelbrechung intensiver wird. Den gerade umgekehrten Effekt beobachtet man bei Durchstrahlung parallel zur x-Richtung (untere Reihe). Allen in der Abb. 69 dargestellten Röntgenkleinwinkelstreubildern ist gemeinsam, daß sich die Intensität längs Schichtlinien verteilt.

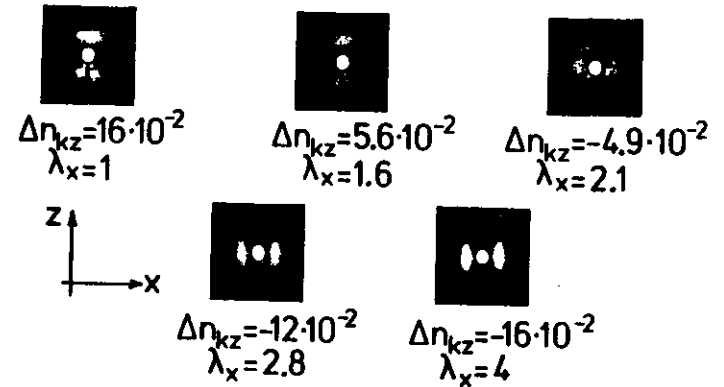


Abb. 70: Röntgenkleinwinkelstreuung einer in z-Richtung schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie nach der Kristallisation für verschiedene Werte der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung.

$T_{Vz} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \% / min}, \lambda_z = 2,8$

$T_{Vx} = 92^\circ \text{ C}, \dot{\epsilon}_x = 6,7 \text{ \% / min},$ Strahl \perp Oberfläche

Für eine in z-Richtung schwach verstreckte Probe ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) ist die Röntgenkleinwinkelstreuung bei senkrechter Durchstrahlung zur Probenoberfläche in Abb. 70 dargestellt. Die Röntgenkleinwinkelstreuung zeigt mit zunehmender Verstreckung in x-Richtung ähnliche Intensitätsverteilungen wie die in z-Richtung mittelstark orientierte Probe.

6. Mechanische Eigenschaften des biaxial verstreckten und kristallisierten Polyethylenterephthalats

Die mechanischen Eigenschaften von Polyethylenterephthalat, sowohl im isotropen ($\Delta n_{Oz} = 0$) als auch im uniaxial hochorientierten Zustand ($\Delta n_{Oz} = 180 \cdot 10^{-3}$), wurden bereits ausführlich von Slusallek und Zachmann^{63,64} untersucht. Blangardi und Zachmann¹⁴ haben darüber hinaus Aussagen über den Einfluß einer uniaxialen Orientierung vor der Kristallisation auf die mechanischen Eigenschaften gemacht. Es erhebt sich nun die Frage, welchen Einfluß eine biaxiale Orientierung vor der Kristallisation auf die mechanischen Eigenschaften hat. Dazu wurden der Elastizitätsmodul E, die Spannung $\tilde{\sigma}$ und die Dehnung $\tilde{\epsilon}$ an der Streckgrenze (Yield-Punkt) als Funktion der Doppelbrechung nach einer 2-stündigen Kristallisation bei $T_k = 240^\circ \text{C}$ gemessen (der Yield-Punkt ist der Punkt des ersten Maximums im Zug-Dehnungs-Diagramm).

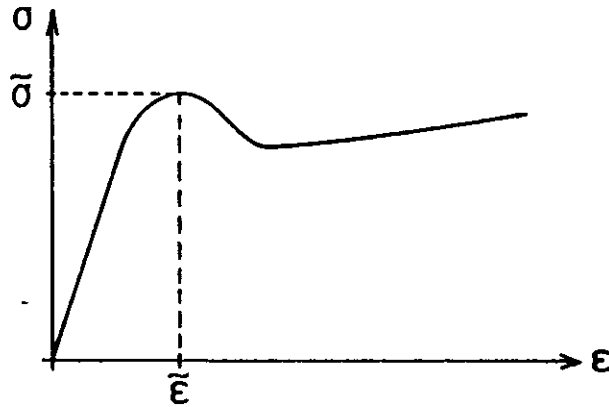


Abb. 71: Schematische Darstellung einer Spannungs-Dehnungs-Kurve

In den Abbildungen 72, 73 und 74 sind die Ergebnisse für eine in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) orientierten Probe dargestellt. Der Index z bezieht sich dabei auf die Beanspruchung in die Richtung der 1. Verstreckung (z-Richtung), der Index x auf die Richtung senkrecht dazu (x-Richtung) und der Index 45 auf eine Prüfung unter 45° . Allen drei Abbildungen gemeinsam ist, daß bei hoher positiver Doppelbrechung Δn_{kz} die Werte aller drei Meßgrößen in z-Richtung maximal und in x-Richtung minimal sind. Mit geringer werdender Doppelbrechung nehmen die Werte der Meßgrößen in z-Richtung ab, während sie in x-Richtung zunehmen. Beim Nulldurchgang der Doppelbrechung sind sie gleich und zeigen dann mit negativ werdendem Δn_{kz} ein umgekehrtes Verhalten. Die Spannung $\tilde{\sigma}_{45}$ und Dehnung $\tilde{\epsilon}_{45}$ am Yield-Punkt unter 45° gemessen sind über den gesamten Bereich der Doppelbrechung konstant und stimmen im Rahmen des Meßfehlers an der Stelle $\Delta n_{kz} = 0$ mit den Meßpunkten der z- und x-Richtung überein.

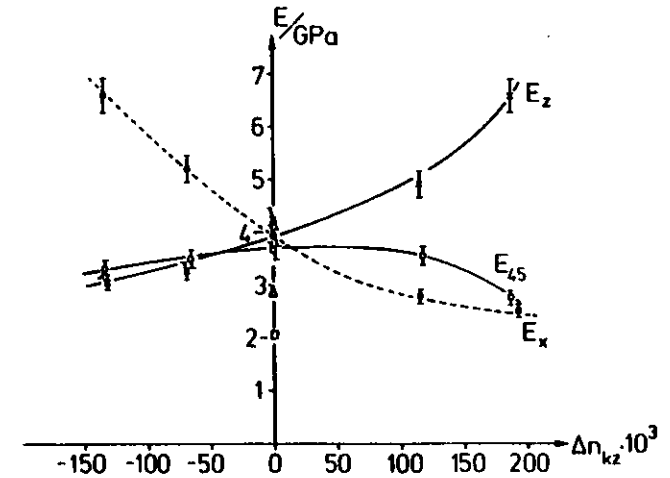


Abb. 72: Elastizitätsmodul E von in z-Richtung mittelstark orientiertem ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) und danach in x-Richtung verstrecktem Polyethylenterephthalat als Funktion der Doppelbrechung Δn_{kz} nach der Kristallisation bei 240°C . (—x— parallel zur z-Richtung, ---•--- senkrecht zur z-Richtung, —o— unter 45° ; □: amorph, Δ: unverstreckt kristallin)

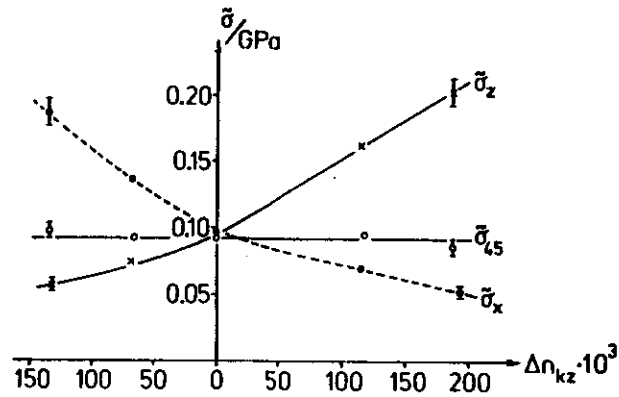


Abb. 73: Spannung am Yield-Punkt $\tilde{\sigma}$ von in z-Richtung mittelstark orientiertem ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) und danach in x-Richtung verstrecktem Polyethylenterephthalat als Funktion der Doppelbrechung Δn_{kz} nach einer Kristallisation bei 240°C (—x— parallel zur z-Richtung, ---●--- senkrecht zur z-Richtung, —○— unter 45° ; □: amorph, Δ: unverstreckt kristallin)

Für den unter 45° gemessenen E-Modul (siehe Abb. 72) zeigt sich, daß dieser mit den Werten in z-Richtung und x-Richtung beim Nulldurchgang nahezu übereinstimmt und auch dort sein Maximum hat. Zum Vergleich ist in Abb. 72 auch der E-Modul einer amorphen und bei 240°C kristallisierten Probe eingezeichnet. Gegenüber der amorphen Probe hat sich der E-Modul der biaxial verstreckten Probe verdoppelt.

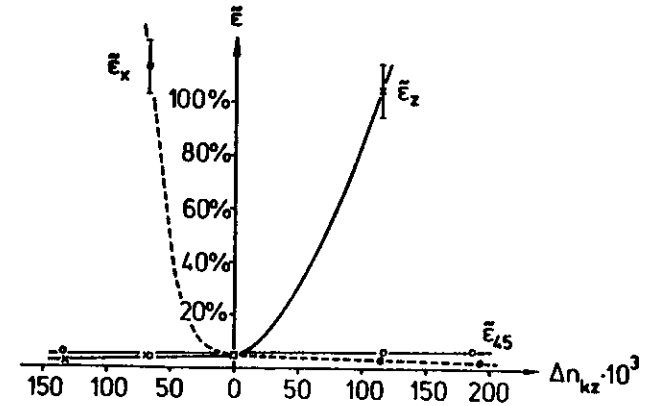


Abb. 74: Dehnung am Yield-Punkt $\tilde{\epsilon}$ von in z-Richtung mittelstark orientiertem ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) und danach in x-Richtung verstrecktem Polyethylenterephthalat als Funktion der Doppelbrechung Δn_{kz} nach einer Kristallisation bei 240°C (—x— parallel zur z-Richtung, ---●--- senkrecht zur z-Richtung, —○— unter 45°)

F. DISKUSSION

1. Kinetik der isothermen Kristallisation und Streukraft

Wir nehmen an, daß während der isothermen Kristallisation von Polyethylenterephthalat die wachsenden Sphärolithe durch ein 2-phasen System dargestellt werden können, nämlich aus der kristallinen Phase und der dazwischenliegenden nichtkristallinen Phase. Zwischen diesen beiden Phasen existiert ein Dichteunterschied $\Delta\rho$. Die Streukraft der Probe, welche in Gleichung (30) definiert wurde, ist dann gegeben durch

$$Q = C \cdot V \cdot \Delta\rho^2 \cdot \alpha_s(1-\alpha_s) \quad (37)$$

wobei C eine Apparate- und Geometriekonstante ist. Die Größe α_s ist der Volumenanteil der Kristallite innerhalb der Sphärolithe und V das Gesamtvolumen der an der Streuung beteiligten Sphärolithe.

Definiert man nun den Kristallisationsgrad der gesamten Probe während einer isothermen Kristallisation als $\alpha(t)$, so ist der Volumenanteil an entstandenen Sphärolithen zur Kristallisationszeit t gegeben durch die Beziehung

$$x(t) = \alpha/\alpha_s(t) \quad (38)$$

Bezeichnet man noch das vom Röntgenstrahl getroffene Volumen mit V_0 , so ergibt sich letztendlich für das Volumen der streuenden Sphärolithe in Gl. (37):

$$V(t) = V_0 \cdot x(t) \quad (39)$$

und daraus folgend:

$$x(t) = \frac{Q(t)}{C \cdot V_0 \cdot \Delta\rho^2 \cdot \alpha_s(1-\alpha_s)} \quad (40)$$

Offensichtlich ist die Streukraft $Q(t)$ direkt proportional dem Volumenanteil der Sphärolithe $x(t)$, wenn sowohl die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen den kristallinen und den nichtkristallinen Bereichen als auch der Kristallisationsgrad innerhalb der Sphärolithe α_s während der gesamten isothermen Kristallisation konstant bleibt. Dann läßt sich die Avrami-Theorie zur Interpretation der Kurven in Abb. 28 heranziehen. Diese Kurven sind dann gerade Kristallisationsisotherme.

Allerdings ist es auch möglich, daß $\Delta\rho$ und α_s nicht konstant sind. Im Rahmen einer sogenannten "Nachkristallisation" ⁶⁵⁾ kann der Kristallisationsgrad innerhalb der Sphärolithe im Laufe der Zeit etwas ansteigen. Ein solcher Anstieg von α_s ist aber vor allem bei bedeutend höheren Kristallisationstemperaturen zu erwarten; bei den hier verwendeten Temperaturen, die knapp oberhalb der Einfriertemperatur liegen, dürfte die Zunahme von α_s nur gering sein. Außerdem ist eine Änderung von α_s nur von geringer Bedeutung auf das Resultat, da diese Größe in Form von $\alpha_s(1-\alpha_s)$ eingeht. Wenn sich z.B. α_s von 0,4 auf 0,5 erhöht, so ändert sich das Produkt nur von 0,24 auf 0,25, also um 1 %. Von wesentlich größerer Bedeutung ist dagegen eine Änderung der Dichtedifferenz $\Delta\rho$. Eine solche Änderung ist leicht vorstellbar. Man könnte einmal annehmen, daß die Kristallite zunächst fehlerhaft gebaut sind und daher eine geringere Dichte aufweisen als am Ende der Kristallisation. Es wäre außerdem möglich, daß die nichtkristallinen Bereiche zu Beginn der Kristallisation aus weitgehend verspannten Ketten und dicht nebeneinander liegenden Ketten bestehen und erst während der Kristallisation zu verknäulten Ketten relaxieren. Auch in diesem Fall wäre zu Beginn der Kristallisation der Dichteunterschied zwischen den Kristallen und den nichtkristallinen Bereichen kleiner als am Ende der Kristallisation. Ein Teil der Zunahme an integraler Intensität während des Kristallisationsprozesses wäre dann auf ein Anwachsen von $\Delta\rho$ zurückzuführen.

Basierend auf der vorangegangenen Diskussion wurden die Kurven der Abb. 28 nach der Theorie von Avrami anhand der Avrami-Plots⁶⁶⁾ ausgewertet. Die Exponenten, die sich ergaben, lagen im Bereich $n = 5$ bis $n = 7$. Zum Vergleich wurde an denselben Proben die Kristallisation mit einem Dilatometer durchgeführt. Da jedoch mit einem Dilatometer die Kristallisationsvorgänge nicht so schnell verfolgt werden können wie bei den hier beschriebenen Streuexperimenten, mußten die dilatometrischen Messungen bei etwas niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind deshalb nicht unmittelbar vergleichbar. Es ist jedoch interessant, daß die Dilatometermessungen ebenfalls Avrami-Exponenten zwischen $n = 6$ und $n = 7$ ergaben.

Wie gerade dargelegt, ist die zeitliche Zunahme der Streukraft Q nicht direkt dem Anstieg des sphärolitisch kristallisierten Anteils $x(t)$ proportional, sondern dem Produkt $\Delta\rho^2 \cdot x(t)$. Von großem Interesse wäre es daher auch, den Volumenanteil der Sphärolithe $x(t)$ während der Kristallisation unabhängig von der Streukraft Q zu messen, um so aus beiden Größen über Gleichung (40) die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ als Funktion der Zeit während einer isothermen Kristallisation berechnen zu können. Es wäre möglich, daß die verhältnismäßig hohen Avrami-Exponenten dadurch zustande kommen, daß sich während der Kristallisation die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ ändert und diese Änderung aber nicht linear mit der Zeit verläuft. Messungen des Volumenanteils der Sphärolithe $x(t)$, die parallel zu den röntgenographischen Messungen an anderen Proben durchgeführt werden, scheiden aus, da die Kristallisationsgeschwindigkeit eine starke Abhängigkeit von der Temperatur zeigt und es kaum möglich sein würde, eine genügend genaue Übereinstimmung beider Temperaturen zu erreichen. Eine andere Möglichkeit wäre aber simultan die Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung zu registrieren. Aus der Röntgenweitwinkelstreuung läßt sich dann der Kristallisationsgrad der gesamten Probe α bestimmen, woraus sich dann anhand der Gleichung (38) die gesuchte Größe $x(t)$ ermitteln läßt.

2. Änderung der Langperiode während der Kristallisation

Vergleicht man die Langperiode der unorientierten und der uniaxial orientierten Proben als Funktion der Kristallisationszeit, dargestellt in den Abb. 27, 32 und 36, so zeigt sich, daß sowohl die Kristallisationstemperatur T_k , als auch die Orientierung Δn_0 einen Einfluß auf die Änderungsgeschwindigkeit der Langperiode haben. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Messungen der Kristallisationskinetik an uniaxial orientiertem Polyethylenterephthalat von Althen, Zachmann²⁰⁾ und Alfonso, Verdone, Wasiake²¹⁾, die andere Meßmethoden benutzten.

Eine Abnahme der Langperiode von Polyethylenterephthalat während der Kristallisation wurde bereits schon von Zachmann und Schmidt²²⁾ an unorientierten Proben beobachtet. Die Autoren verwendeten allerdings Proben, deren Kristallisationszustand durch Abschreckung auf Raumtemperatur fixiert war. Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse zeigen, daß die Langperiodenabnahme sowohl bei unorientierten als auch bei uniaxial orientierten Proben auftritt und somit kein künstlicher Effekt ist, verursacht durch den Abschreckprozeß, da die Röntgenkleinwinkelstreuung ohne Unterbrechung des Kristallisationsprozesses registriert wurde.

Bei den meisten Polymeren wird gerade das umgekehrte Phänomen beobachtet, d.h. die Langperiode nimmt bei der Kristallisation zu. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß die Dicke der kristallinen Bereiche anwächst⁶⁷⁾. Eine Abnahme der Langperiode ist dagegen nicht so einfach zu erklären. Sie läßt sich jedoch auf die Tatsache zurückführen, daß die anfänglich gebildeten Lamellen eine breite Dickenverteilung aufweisen, die mit zunehmender Kristallisationszeit kleiner wird. Fischer und Fakirov⁶⁸⁾ haben ebenfalls die Langperiode von uniaxial orientiertem Polyethylenterephthalat während der Kristallisation gemessen, indem sie die Proben auf Raumtemperatur abgeschreckt haben. Eine Abnahme der Langperiode als Funktion der Kristallisationszeit wurde von den Autoren nicht beobachtet. Da die

Kristallisation bei wesentlich höheren Temperaturen durchgeführt wurde, liegt die Vermutung nahe, daß die bei diesen hohen Temperaturen sehr schnell ablaufende Kristallisation schon abgeschlossen war, bevor die erste Messung erfolgte.

Neben dem gerade diskutierten Mechanismus einer Verringerung der Dickenverteilung der Lamellen können auch laterales Wachstum und eine Abnahme von Gitterdefekten in den kristallinen Bereichen eine Rolle spielen, da nach der Theorie des Parakristalls von Hosemann⁶⁹⁾ das Maximum des Gitterfaktors durch Überlagerung mit dem Strukturfaktor in sehr kleinen und stark gestörten Kristallen verschoben werden kann. Dieses wurde durch Rechnungen von Reinhold, Fischer und Peterlin⁷⁰⁾ und Jungnickel⁷¹⁾ bestätigt.

Den Abb. 32 und 36 läßt sich weiterhin entnehmen, daß der Endwert der Langperiode bei den uniaxial orientierten Proben kleiner wird mit zunehmender Kristallisationstemperatur. Innerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Kristallisationstemperaturbereichs wurde dieses Verhalten auch von Arnold⁷²⁾ und Dumbleton⁷³⁾ beobachtet. Bei Kristallisationstemperaturen oberhalb $T_k = 130^\circ \text{C}$ nimmt die Langperiode wieder zu, wie üblicherweise bei Polymeren²²⁾.

3. Einfluß der Verstreckbedingungen auf die Orientierung der Ketten

Wie schon beim uniaxial verstreckten Polyethylterephthalat^{12,74)}, wird auch in dieser Arbeit für die Untersuchung am biaxial verstreckten Material die Doppelbrechung als Maß für die erhaltene Orientierung herangezogen. Von anderen Autoren^{75,76)} wird gewöhnlich das Verstreckverhältnis λ genommen.

Beim uniaxial verstreckten Polyethylterephthalat wurde festgestellt, daß die erzielte Doppelbrechung von den Verstreckbedingungen abhängt. Beim biaxial verstreckten Material ist diese Abhängigkeit während der 2. Verstreckung nur noch schwach ausgeprägt.

Verstreckt man eine Probe in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$), so ist sowohl der Einfluß der Verstrecktemperatur T_{vx} als auch der Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_x$ während der anschließend in x-Richtung durchgeführten Verstreckung von geringem Einfluß, wie die Abb. 38 bis 40 zeigen. Dieses Resultat ist so zu erklären, daß nach Abschluß der Verstreckung in z-Richtung einerseits permanente Kettenverschlaufungen und andererseits sogenannte "verstreckinduzierte Kristallite" vorliegen. Diese permanenten physikalischen Netzpunkte stabilisieren das Netzwerk der Polymerketten und somit die Orientierung. Bei der sich anschließenden Verstreckung in x-Richtung wirken insbesondere die Kristallite wieder als permanente Netzpunkte, die dann das Netzwerk in x-Richtung deformieren. Die Kettenverschlaufungen spielen während des Verstreckprozesses in x-Richtung eine nur untergeordnete Rolle. Die Anzahl der durch uniaxiale Verstreckung in z-Richtung gebildeten Kristallite läßt sich durch den Kristallisationsgrad α charakterisieren. In Abb. 75 ist der Kristallisationsgrad α als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_z für verschiedene Verstrecktemperaturen und Verstreckgeschwindigkeiten dargestellt.

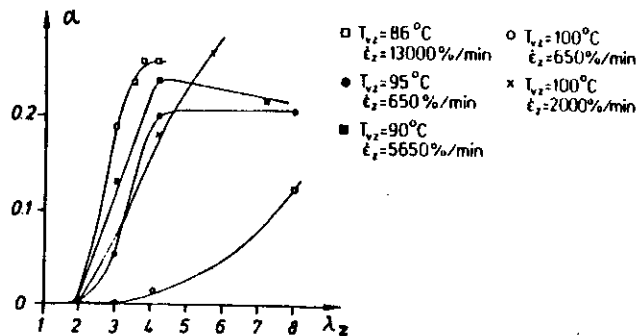


Abb. 75: Kristallisationsgrad α als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_z für uniaxiale Verstreckung 77)

Die Abbildung zeigt, daß mit Ausnahme der Kurve —○— die Proben ab einem Verstreckverhältnis $\lambda_z = 2$ zu kristallisieren beginnen und diese Kristallisation ab $\lambda_z = 4$ nicht mehr zunimmt. Außerdem ist festzustellen, daß der Kristallisationsgrad in dem untersuchten Bereich nahezu unabhängig von den Verstreckbedingungen ist. Dieses Ergebnis ist auch in Übereinstimmung mit den Dichtemessungen von De Vries, Bonnebat und Beautemps⁸¹⁾ an uniaxial orientiertem Polyethylenterephthalat. Für die auf ein Verstreckverhältnis von $\lambda_z = 4,4$ uniaxial vorverstreckten Proben ist deshalb zu erwarten, daß bei der anschließenden 2. Verstreckung die Verstrecktemperatur T_{vx} und die Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_x$ ebenfalls einen nur geringen Einfluß auf die Doppelbrechung haben. Auch wenn für die 1. Verstreckung die Verstreckbedingungen variiert werden, so ist ihr Einfluß auf die 2. Verstreckung ebenfalls gering, da der Kristallisationsgrad α ebenso von diesen Größen unbeeinflußt bleibt (siehe Abb. 40).

Einen weiteren Hinweis des starken Einflusses der durch Verstreckung gebildeten Kristallite auf die Doppelbrechung läßt sich der Abb. 42 entnehmen. Der dort gezeigte Kurvenverlauf ist an einer Probe gemessen, die sowohl in z-Richtung als auch in x-Richtung mit denselben Bedingungen verstreckt wurde. Das nach der 1. Verstreckung erhaltene Verstreckverhältnis beträgt $\lambda_x = 7,4$ und die entsprechende Doppelbrechung $\Delta n_{Oz} = 25 \cdot 10^{-3}$. Bei dieser geringen Doppelbrechung liegt eine geringe Zahl von Kristalliten als Netzpunkte vor, wie man aus Abb. 75 ersehen kann. Würde sich diese geringe Zahl von Kristalliten während der 2. Verstreckung nicht ändern, so wäre der Punkt an dem die Doppelbrechung den Wert Null annimmt zumindest in der Nähe von $\lambda_x = 7,4$ zu erwarten. Nun tritt aber schon der Nulldurchgang bei $\lambda_x = 2$ auf, also erheblich unterhalb von $\lambda_x = 7,4$, was wiederum auf eine Zunahme an Netzpunkten in Form von Kristalliten zurückzuführen ist. Das bedeutet nicht, daß bei $\Delta n_{Oz} = 0$ auch die morphologische Struktur die gleiche ist, wie bei der unverstreckten Probe, wie es später im Zusammenhang mit der Röntgenweitwinkelstreuung noch diskutiert werden wird.

Geht man von in z-Richtung mittelstark verstreckten Proben auf in z-Richtung schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) verstreckte Proben über, so zeigt sich eine gegenüber den mittelstark verstreckten Proben größere Abhängigkeit der Doppelbrechung während der 2. Verstreckung von den Verstreckbedingungen. Abb. 41 zeigt, daß eine Erhöhung der Verstreckgeschwindigkeit auch eine schnellere Abnahme der Doppelbrechung Δn_{Oz} verursacht. Das ist auch zu erwarten, wie Abb. 75 zeigt, da bei diesen Proben der Kristallisationsgrad α noch sehr gering ist. Bei dieser geringen Doppelbrechung sind auch noch die Kettenverhakungen an der Orientierung beteiligt, so daß bei einer Erhöhung der Verstreckgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_x$ die Relaxation der Verhakungen geringer wird und zusätzlich noch eine weitere Kristallisation möglich ist.

Für Proben, die in z-Richtung stark ($\Delta n_{Oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) verstreckt wurden, tritt keinerlei Abhängigkeit der Doppelbrechung von den Verstreckbedingungen bei der 2. Verstreckung auf. Jegliche Variation führte in der Umgebung des Nulldurchgangs und bei negativen Werten der Doppelbrechung zu einer Schulter-Hals-Bildung. In Abb. 43 ist deshalb nur die Doppelbrechung Δn_{Oz} als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung für eine extrem kleine Verstreckgeschwindigkeit dargestellt. Bei den mittelstark verstreckten Proben ist die durch die 1. Verstreckung verursachte Kristallisation schon soweit fortgeschritten, daß die Doppelbrechung nur noch eine geringe Abhängigkeit von den Verstreckbedingungen während der 2. Verstreckung zeigt. Offenbar ist bei den hochorientierten Proben eine höhere bzw. die maximal mögliche Anzahl von verstreckinduzierten Kristalliten erreicht (Sättigungswert für α in Abb. 75), so daß der Einfluß der Verstreckbedingungen aufgehoben ist.

Bei den Proben, die durch die 1. Verstreckung hochorientiert waren, hatte sich gezeigt, daß eine Variation der Verstreckbedingungen unmöglich ist. Auch bei den mittelstark vororientierten Proben gibt es gewisse Einschränkungen. Verstreckt man zu schnell, so tritt auch hier inhomogene Verstreckung in Form einer Schulter-Hals-Bildung auf. Dem läßt sich im allgemeinen begegnen durch Erhöhung der Verstrecktemperatur T_{vx} , jedoch nur soweit, daß keine Kristallisation durch Temperung während der 2. Verstreckung einsetzt. In Abb. 38, Teilbild c), zeigt die Kurve für $\dot{\epsilon}_x = 1,33 \text{ \%}/\text{min}$ einen Sprung kurz vor dem Nulldurchgang bezüglich der Doppelbrechung, der durch den während der 2. Verstreckung einsetzenden Temperprozeß und der damit verbundenen Verbesserung der Orientierung in x-Richtung verursacht wird.

4. Änderung der Gesamtorientierung gemessen über die Doppelbrechung

Nach einer 2-stündigen Kristallisation bei einer Temperatur von 240°C , wobei die Probenenden allseitig fixiert waren, weist das Material sowohl bei sehr kleinen Verstreckgraden λ_x als auch bei sehr großem λ_x eine wesentlich höhere Doppelbrechung auf als unmittelbar nach dem Verstrecken. Der besseren Übersicht halber sind in den Abb. 76, 77 und 78 die Kurven der ungetemperten und der getemperten Proben für in z-Richtung schwach, mittelstark und stark verstrecktes Polyethylterephthalat gleichzeitig dargestellt, um diesen Effekt hervorzuheben.

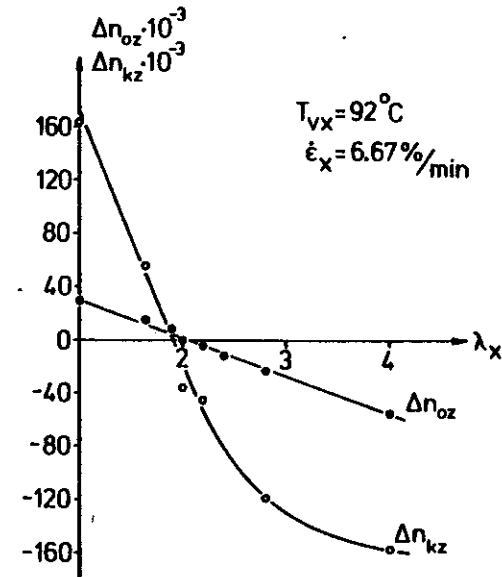


Abb. 76: Doppelbrechung vor und nach der Kristallisation einer in z-Richtung schwach ($\Delta n_{Oz} \approx 30 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylterephthalat-Folie als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung. 1. Verstreckung: $T_{vz} = 92^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%}/\text{min}$, $\lambda_z = 2,8$

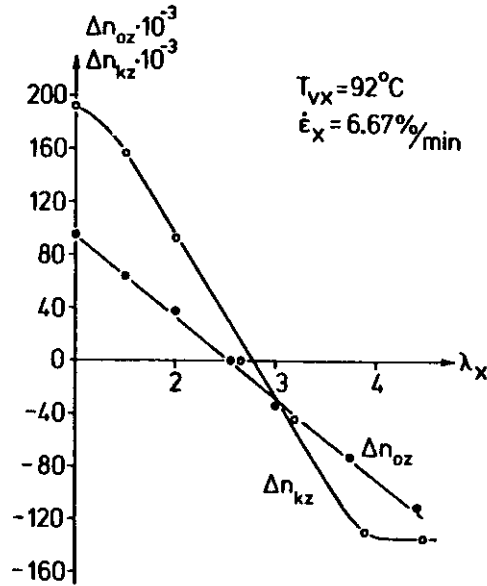


Abb. 77: Doppelbrechung vor und nach der Kristallisation einer in z-Richtung mittelstark ($\Delta n_{Oz} \approx 90 \cdot 10^{-3}$) verstreckten Polyethylenterephthalat-Folie als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung. 1. Verstreckung: $T_{vz} = 92^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%/min}$, $\lambda_z = 4,4$

Die Erhöhung der Doppelbrechung in z-Richtung und in x-Richtung durch die Kristallisation läßt sich folgendermaßen erklären: während einer uniaxialen oder biaxialen Verstreckung werden Kettenteile mehr oder weniger gut in Verstreckrichtung parallel aneinander gelagert und bilden kristallähnliche Bündel. Diese Bündel wirken als Kristallkeime und ihre Anzahl steigt an mit zunehmender Orientierung. Während der Temperung findet eine zusätzliche Kristallisation durch weitere Anlagerung amorpher Ketten statt, so daß sich der Kristallisationsgrad erhöht. Da aber bereits die Ketten in den kristallinen Bereichen in

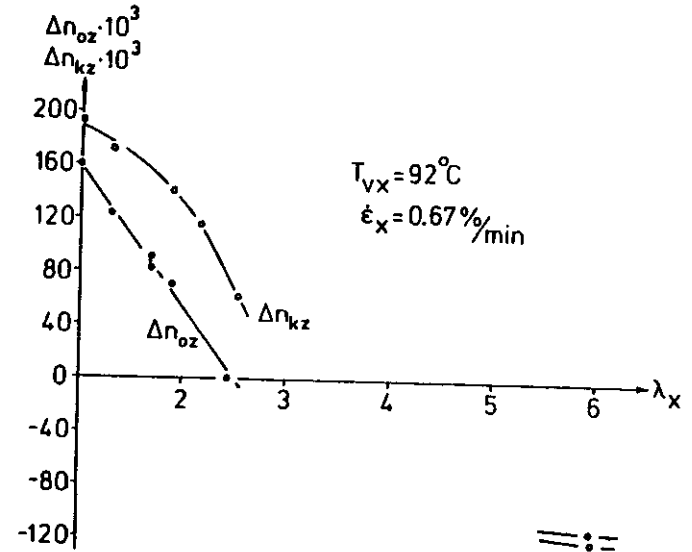


Abb. 78: Doppelbrechung vor und nach der Kristallisation einer in z-Richtung stark verstreckten ($\Delta n_{Oz} \approx 160 \cdot 10^{-3}$) Polyethylenterephthalat-Folie als Funktion des Verstreckverhältnisses λ_x während der 2. Verstreckung. 1. Verstreckung: $T_{vz} = 92^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon}_z = 400 \text{ \%/min}$, $\lambda_z = 6,1$

hohem Maße orientiert sind, ist mit der Zunahme des Kristallisationsgrades eine Zunahme der Gesamtorientierung verbunden. Im uniaxial orientierten Material ist dieser Mechanismus schon untersucht worden⁷⁷⁾. Es erscheint nun sinnvoll auch in biaxial verstreckten Proben dieses Verhalten zu postulieren, da sich diese Verstreckungsart von der uniaxialen nur dadurch unterscheidet, daß noch eine zweite Verstreckrichtung gleichzeitig vorliegt. Die Orientierungserhöhung tritt dann simultan in beiden Verstreckrichtungen auf und macht sich sowohl oberhalb als auch unterhalb des Nulldurchgangs der Doppelbrechung Δn_{Oz} bemerkbar.

Weiterhin zeigen die Abb. 76, 77 und 78, daß je höher die Probe durch die 1. Verstreckung vorverstreckt wurde, der Effekt der Doppelbrechungszunahme durch Kristallisation geringer wird. Offensichtlich sind durch Erhöhung der Doppelbrechung durch die 1. Verstreckung die Ketten schon so gut orientiert, daß die Kristallisation immer weniger Einfluß auf die Zunahme der Doppelbrechung hat. Neben dem gerade diskutierten Effekt kann auch die uniplanare Orientierung der (100)-Netzebenen eine geringere Zunahme der Doppelbrechung Δn_{kz} verursachen¹²⁾, da der Anteil von (100)-Netzebenen, die parallel zur Probenoberfläche liegen, ebenfalls mit steigendem Δn_{Oz} zunimmt. Die noch meßbare Doppelbrechung nach der Kristallisation rührt dann noch von den (100)-Netzebenen, die nicht parallel zur Probenoberfläche liegen und von den amorphen Bereichen her. Insbesondere bei großen Verstreckverhältnissen λ_x der 2. Verstreckung macht sich die uniplanare Orientierung bemerkbar, da bei Vergrößerung von λ_x noch mehr (100)-Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen. So liegt der Sättigungswert Δn_{kz} nach der Kristallisation für die in z-Richtung stark verstreckte Probe (siehe Abb. 78) bei $\lambda_x = 6$ wesentlich niedriger als bei der in z-Richtung schwach verstreckten Probe (siehe Abb. 76).

Die gerade geführten Überlegungen erklären nun auch völlig zwanglos die vollständige Unabhängigkeit der Doppelbrechungskurven von den Verstreckbedingungen der 2. Verstreckung (siehe Abb. 48, 49 und 51) nach der Kristallisation der Proben. Gemäß den Abb. 38, 40, 41 und 43 zeigten die biaxial verstreckten Proben nur eine geringe oder überhaupt keine Abhängigkeit von den Verstreckbedingungen, so daß der Kristallisationsprozeß diese noch verbliebene Abhängigkeit vollständig beseitigt.

Von großem technologischem Interesse ist der Fall, wo die Doppelbrechung einen Nulldurchgang zeigt. Hier erwartet man, daß alle Ketten möglichst gestreckt sind und in der Folienebene liegen, wobei sie aber innerhalb dieser Ebene alle Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit annehmen. Sowohl für diesen Fall als auch für den Fall, daß ein Teil der Ketten parallel zur 1. Verstreckrichtung (z-Richtung) und der andere

Teil parallel zur 2. Verstreckrichtung (x-Richtung) liegt (man spricht dann von einer "Kreuzstruktur"), liefert die Doppelbrechung den Wert Null.

Betrachtet man die Abb. 76, 77 und 78, so wird sofort ersichtlich, daß sich der Nulldurchgang der Doppelbrechung Δn_{Oz} vor der Kristallisation systematisch mit zunehmendem λ_x verschiebt. So hat die in z-Richtung schwach orientierte Probe bei $\lambda_x = 2$ ihren Nulldurchgang, die mittelstark und hoch orientierten Proben bei $\lambda_x = 2,5$. Nach der Kristallisation liegen die Verhältnisse dahingehend anders, daß der Nulldurchgang der in z-Richtung schwach verstreckten Probe zu einem etwas niedrigerem Verstreckverhältnis verschoben ist ($\lambda_x = 1,9$), die mittelstark verstreckte Probe ist zu $\lambda_x = 2,8$ (vorher war $\lambda_x = 2,5$) gewandert und die hochverstreckte Probe läßt jetzt einen Nulldurchgang bei $\lambda_x \approx 3$ erwarten (vorher war $\lambda_x = 2,5$). Aufgrund der Nulldurchgangverschiebung zu einem kleineren Verstreckverhältnis liegt bei der in z-Richtung schwach verstreckten Probe der Schnittpunkt der Kurven für die nichtkristallisierte und die kristallisierte Probe etwas oberhalb der Nulllinie (siehe Abb. 76). Bei der mittelstark und stark verstreckten Probe liegt der Schnittpunkt unterhalb der Nulllinie bezüglich der Doppelbrechung (Abb. 77 und 78).

Interessant ist das Verhalten der in z-Richtung schwach verstreckten Proben. Zeigte die Probe vor der Kristallisation den Wert $\Delta n_{Oz} = 0$, so hatte sie nach der Kristallisation eine negative Doppelbrechung Δn_{kz} (siehe Abb. 76). Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt auf die sogenannte "α-Orientierung"¹³⁾ zurückzuführen ist. Zwar ist die durch die 1. Verstreckung erreichte Doppelbrechung etwas höher als der Wert bei dem die α-Orientierung auftritt, jedoch wird durch die 2. Verstreckung die Doppelbrechung wieder erniedrigt. Aufgrund der bei diesen Bedingungen geringen verstreckinduzierten Kristallkeimdichte können dann die abgeflachten Sphärolithe, die aus den tordierten Lamellen bestehen, während der Kristallisation wachsen.

Wie bereits im Abschnitt E.5.1. erwähnt, beobachtet man an den in z-Richtung schwach orientierten und anschließend in x-Richtung verstreckten Proben bei der Kristallisation mit festen Enden eine irreversible Längenzunahme. Diese Längenzunahme wird auch bei uniaxialer Verstreckung beobachtet¹²⁾ und dort auf eine Drehung einzelner Segmente innerhalb der amorphen Ketten zurückgeführt, da erst diese Drehung der amorphen Kette es ermöglicht, sich an Kristallite anzulagern. Eine Drehung von Kristalliten, wie sie von Liska⁷⁸⁾ zur Deutung der Längenzunahme in uniaxial orientiertem Polyethylenterephthalat diskutiert wird, wird von obigem Autor¹²⁾ verworfen, da einerseits große Längenzunahmen nicht erklärt werden können und andererseits die Röntgenweitwinkelstreuung andere Reflexpositionen zeigen müßte.

Es ist anzunehmen, daß die Längenzunahme der in z-Richtung schwach orientierten und anschließend in x-Richtung verstreckten Proben nach dem gleichen Mechanismus abläuft, wie er auch bei den uniaxial verstreckten Proben zu Grunde gelegt wird. Die in z-Richtung mittelstark und stark orientierten Proben zeigen nach der 2. Verstreckung und anschließender Kristallisation keine Längenzunahme, sondern sie zeigen eine ausgesprochen glatte Struktur, die wesentliche Voraussetzung für solide Texturuntersuchungen ist.

5. Anderung der Orientierung der Ketten in den Kristallen des uniaxial verstreckten Materials

Die Auswertung der in den Abb. 33 und 35 dargestellten azimuthalen Halbwertsbreite $\Delta\varphi$ der Röntgenkleinwinkelstreuung als Funktion der Kristallisationszeit t_k zeigt mit fortschreitender Kristallisationszeit eine Abnahme. Gleichzeitig bleiben jedoch die Halbwertsbreiten der Weitwinkelreflexe konstant⁷⁹⁾. Das läßt sich folgendermaßen interpretieren: Die Orientierung der c-Achsen der Elementarzellen (und somit der Ketten) bleiben konstant, während sich die Orientierung der Kristallamellenoberflächen verbessert.

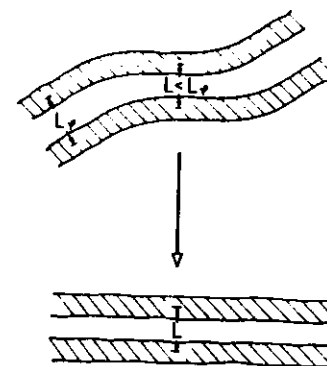


Abb. 79: Änderung der Morphologie während der Kristallisation von orientiertem Polyethylenterephthalat

In Abb. 79 ist ein Modell dargestellt, welches dieses Verhalten wiedergibt. Es zeigt gewellte Kristalllamellen, die sich während der Temperung mehr oder weniger glätten, wobei die Orientierung der Ketten erhalten bleibt. Die beobachtete Abnahme der Langperiode läßt sich ebenfalls anhand dieses Modells erklären.

In Abb. 33 zeigt die azimutale Halbwertsbreite $\Delta\varphi$ bei einer Kristallisationstemperatur von $T_k = 108^\circ \text{C}$ ein Zwischenmaximum. Diese kurzzeitige Orientierungsabnahme ist in Übereinstimmung mit Messungen der Doppelbrechung²⁰⁾ und der Schrumpfspannung⁸⁰⁾, die ebenfalls einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigen. Offensichtlich sind die molekularen Prozesse, die während der Kristallisation von orientierten Polymeren ablaufen, sehr komplexer Natur.

6. Orientierungsverteilung der Ketten im biaxial orientierten und kristallisierten Material

Die in den Abb. 52, 56 und 57 dargestellten Flachkameraaufnahmen der Röntgenweitwinkelstreuung bei verschiedenen Werten der Doppelbrechung nach der 2. Verstreckung zeigen, daß die ursprünglich bevorzugt am Äquator liegende Intensitätsverteilung der Reflexe nach Beendigung der 2. Verstreckung am Meridian liegt. Dieses Verhalten ist dadurch zu erklären, daß die vorher in z-Richtung orientierten Kristallite nun mehr oder weniger parallel zur x-Richtung liegen. Im Zwischenstadium des Verstreckvorgangs liegt bei der Doppelbrechung $\Delta n_{kz} = 0$ einerseits eine in z-Richtung breite und andererseits eine in x-Richtung sehr enge Orientierungsverteilung der Kristallite vor.

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 63 quantitativ ausgewertet. Die Abbildung zeigt die azimutale Halbwertsbreite der Reflexe $\Delta\varphi$ als Funktion der Doppelbrechung Δn_{kz} . Anhand dieser Kurve läßt sich außerdem noch feststellen, daß die in der x-Richtung liegenden Kristallite eine hohe Orientierung aufweisen, die mit zunehmender 2. Verstreckung nicht mehr erhöht wird. Im uniaxial orientierten Polyethylenterephthalat wurde festgestellt, daß die Orientierung der kristallinen Bereiche nahezu vollständig und unabhängig von der Doppelbrechung vor der Kristallisation ist⁷⁷⁾. Somit ist ein Anstieg der Doppelbrechung beim uniaxial und biaxial orientierten Material nur noch durch Verbesserung der Orientierung der Ketten in den nichtkristallinen Bereichen möglich.

Obwohl eine Orientierungsverbesserung der Kristallite parallel zur x-Richtung nicht auftritt, so wird doch mit fortschreitender Verstreckung in x-Richtung der uniplanare Anteil an (100)-Netzebenen der Kristallite erhöht. Dieser Befund ergibt sich aus den Flachkameraaufnahmen der in z- und x-Richtung (siehe Abb. 55) durchstrahlten Proben und aus den Polfiguren des (100)-Reflexes (siehe Abb. 64). De Vries et al.⁸¹⁾ hat dieses Verhalten ebenfalls an biaxial verstrecktem Polyethylenterephthalat beobachtet.

Information über das Verhalten der zu einer kristallinen Überstruktur zusammengelagerten Elementarzellen erhält man aus der Röntgenkleinwinkelstreuung. Generell zeigt sich, daß mit zunehmender Verstreckung in x-Richtung die Intensitätsverteilung vom Meridian zum Äquator wandert, wie das schon bei den Reflexen der Röntgenweitwinkelstreuung beobachtet wurde. Daraus ist zu folgern, daß die Überstruktur eine Umorientierung von der z-Richtung in die x-Richtung während der 2. Verstreckung durchläuft. Beim Nulldurchgang der Doppelbrechung, $\Delta n_{kz} = 0$, liegen sowohl Kristallüberstrukturen mit geringer Orientierung in z-Richtung als auch Strukturen mit hoher Orientierung in x-Richtung vor. Diese Überstruktur liegt in Form gewellter Lamellen vor, die in einigen Fällen noch eine Mosaikstruktur ⁶⁸⁾ aufweisen, da nahezu bei allen Röntgenkleinwinkelauflagen die Intensität längs Schichtlinien auftritt.

7. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von den Verstreckbedingungen

In Abb. 72 ist der E-Modul als Funktion der Doppelbrechung Δn_{kz} nach der 2. Verstreckung dargestellt. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß der E-Modul in Kettenrichtung seinen höchsten Wert annimmt, während er senkrecht zur Kettenrichtung wesentlich geringer ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen sowohl die Spannung $\bar{\sigma}$ als auch die Dehnung $\bar{\epsilon}$ an der Streckgrenze, die in den Abb. 73 und 74 dargestellt sind.

Im ausbalancierten Zustand der Probe (d.h.: $\Delta n_{kz} = 0$) liegen die Polymerketten nahezu planar in der Folienebene. Das hat zur Folge, daß die Werte des E-Moduls, der Spannung $\bar{\sigma}$ und der Dehnung $\bar{\epsilon}$ an der Streckgrenze unabhängig von den Beanspruchungsrichtungen sind. Gegenüber einer amorphen Probe hat sich der E-Modul verdoppelt. Darüberhinaus zeigt Abb. 72, daß der E-Modul einer unorientierten Probe nur $3/4$ des E-Modulwertes der biaxial verstreckten Probe beträgt. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen von Seferis und Samuels ⁸²⁾.

Nun sind bekanntlich die mechanischen Eigenschaften eng mit der Anordnung der kristallinen Bereiche in teilkristallinen Polymeren verknüpft. Neben der Möglichkeit, die Kettenrichtung in den kristallinen Bereichen anhand des $(\bar{1}05)$ -Reflexes näherungsweise zu bestimmen, bietet sich noch die exaktere Methode von Wilchinsky ⁸³⁾ an. Diese Methode liefert über Messung dreier $(hk0)$ -Reflexe oder von fünf (hkl) -Reflexen das 2. Moment der Orientierungsverteilung. Nun sind aber die mechanischen Eigenschaften mit dem 4. Moment der Orientierungsverteilung verknüpft, da nur das 4. Moment die mechanische Anisotropie von Polymeren beschreibt ⁸⁴⁾. Nun ergibt sich bei Polyethylenterephthalat die zusätzlich Schwierigkeit einer triklinen Elementarzelle, so daß bis heute noch kein Verfahren bekannt geworden ist, das eine Korrelation zwischen der Orientierungsverteilung und den mechanischen Eigenschaften herstellt.

8. Strahlenschäden an Polyethylenterephthalat

In Abb. 37 ist das mittlere Molekulargewicht von Polyethylenterephthalat als Funktion der Dosis dargestellt. Es zeigt sich anhand der Abbildung, daß das bestrahlte Material keinerlei Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Dosis aufweist. Eine Änderung des mittleren Molekulargewichtes hätte auch eine Änderung der Kristallisationskinetik zur Folge.

Pilz und Kratky⁵⁷⁾ haben gezeigt, daß die über mehrere Jahre andauernde Bestrahlung von Polyethylen durch den Primärstrahl einer Röntgenröhre keine Änderung der Probenstreuung verursacht. Nach Wilski⁵⁸⁾ und Buxbaum⁵⁹⁾ ist mindestens eine Dosis von 10 Mrad notwendig, um eine merkliche Abnahme der Reißfestigkeit und Dehnung von Polyethylenterephthalat festzustellen. Das gleiche Ergebnis erhält Heinze⁶⁰⁾ für andere Hochpolymere. Die maximal aufgetretene Dosis bei den in dieser Arbeit beschriebenen zeitaufgelösten Experimenten mit der Synchrotronstrahlung betrug nur 0,5 Mrad.

Offenbar sind die Schädigungsmechanismen im Polymeren, verursacht durch ionisierende Strahlen, sehr komplexer Art. Polymere mit einem hohen Anteil kristalliner Bereiche werden häufig transparenter, da bei der Bestrahlung die kristallinen Bereiche zerstört werden. Diese Kristallitätsabnahme hat Heinze⁶⁰⁾ am linearen Polyethylen gezeigt. Die Bestrahlung Hochpolymerer kann sowohl zu Brüchen der Ketten in den Makromolekeln führen, als auch intermolekulare Vernetzungen verursachen. Im ersten Fall tritt eine Erhöhung und im zweiten Fall eine Erniedrigung des mittleren Molekulargewichtes auf. Werden Bestrahlungen im Vakuum durchgeführt, so sind die Eigenschaftsänderungen unabhängig von der Dosisleistung⁶¹⁾.

G. ZUSAMMENFASSUNG

Amorphe Proben von Polyethylenterephthalat wurden oberhalb des Glaspunktes bei Temperaturen zwischen 85° C und 110° C sowohl uniaxial als auch biaxial mit Verstreckgeschwindigkeiten zwischen 0,5 %/min und 830 %/min verstreckt.

An amorphen unorientierten und an den uniaxial orientierten Proben wurde während der isothermen Kristallisation bei Temperaturen zwischen 93° C und 145° C die zeitaufgelöste Röntgenkleinwinkelstreuung registriert. Aufgrund der hohen Leuchtdichte der Synchrotronstrahlung am Speicherring DORIS, beim Deutschen Elektronensynchrotron (DESY), in Verbindung mit ortsempfindlichen Zählern ist es möglich geworden, die Kristallisationskinetik kontinuierlich zu verfolgen, um dadurch Informationen über die zeitliche Entstehung der morphologischen Struktur zu erhalten.

Es zeigte sich, daß der Schwerpunktsabstand zwischen den kristallinen Bereichen mit zunehmender Kristallisationszeit abnimmt, während sich gleichzeitig die Orientierung verbessert. Die Integration über die gestreute Intensität zeigt einen ähnlichen Verlauf wie der Anstieg des Kristallisationsgrades während der isothermen Kristallisation. Außerdem ließ sich feststellen, daß im Anfangsstadium der Kristallisation die entstehenden Kristallite "stäbchenförmige" Gestalt haben. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Modell entwickelt, das die experimentellen Befunde erklärt: Im uniaxial orientierten und im unorientierten Material entstehen gewellte Kristalllamellen mit breiter Kristalldickenverteilung. Während der Kristallisation tritt eine Glättung der Lamellen ein, während gleichzeitig die Kristalldickenverteilung schmaler wird.

Die biaxial verstreckten Proben wurden 2 Stunden bei 240° C kristallisiert. Die Untersuchung dieser Proben erfolgte mit der Doppelbrechung, der Röntgenweit- und -kleinwinkelstreuung, um Informationen über die morphologische Struktur zu erhalten.

Es zeigte sich in Analogie zu den uniaxial verstreckten Proben, daß die erhaltene morphologische Struktur weitgehend durch die Doppelbrechung vor der Kristallisation bestimmt wird. Außerdem ließ sich feststellen, daß im Gegensatz zu den uniaxial orientierten Proben die Verstreckbedingungen während der 2. Verstreckung nur geringfügig die Doppelbrechung beeinflussen. Im "ausbalancierten" Zustand der biaxial verstreckten Folie (d.h.: $\Delta n_{kz} = 0$) tritt eine "kreuzförmige" Struktur der Ketten auf, wobei die mechanischen Eigenschaften in der Folienebene nahezu gleich sind. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß der Anteil an uniplanar ausgerichteten (100)-Netzebenen mit zunehmender Zweitverstreckung ansteigt.

H. LITERATUR

- 1) A. Keller, J. Polym. Sci. 17, 291 (1955)
- 2) A. Keller, J. Polym. Sci. 17, 351 (1955)
- 3) Watkins, Hansen, Textil. Res. J. 38, 388 (1968)
- 4) R. Bonart, Kolloid-Z. 199, 136 (1964)
- 5) R. Bonart, Kolloid-Z. 213, 1 (1966)
- 6) R. Bonart, Kolloid-Z. 231, 438 (1969)
- 7) H. Güllemann, Melliand Textilber. 53, 910 (1972)
- 8) H. Berg, Chemiefas./Textilind. 3, 215 (1972)
- 9) S. Fakirov, E.W. Fischer, J. Material Sci. 46, 289 (1960)
- 10) C.J. Heffelfinger, E.L. Lippert, J. Appl. Polym. Sci. 15, 2699 (1971)
- 11) C.J. Heffelfinger, R.L. Burton, J. Polym. Sci. 46, 289 (1960)
- 12) H.J. Biangardi, H.G. Zachmann, Prog. Colloid & Polymer Sci. 62, 71 (1977)
- 13) H.J. Biangardi, H.G. Zachmann, Makromol. Chem. 177, 1173 (1976)
- 14) H.J. Biangardi, H.G. Zachmann, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 58, 169 (1977)
- 15) D.W. Hadley, P.R. Pinnock, I.M. Ward, J. Material Sci. 4, 152 (1969)
- 16) W.H. Cobbs, R.L. Burton, J. Polym. Sci. 10, 275 (1953)
- 17) A. Keller, G.R. Lester, L.B. Morgan, F.D. Hartley, F.W. Lord, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 247, 1,13,23 (1954)
- 18) H.G. Zachmann, H.A. Stuart, Makromol. Chem. 49, 131 (1960)
- 19) F.S. Smith, R.D. Steward, Polymer 15, 283 (1974)
- 20) G. Althen, H.G. Zachmann, Makromol. Chem. 180, 2723 (1979)
- 21) G.C. Alfonso, M.P. Verdona, A. Wasiak, Polymer 19, 711 (1978)
- 22) H.G. Zachmann, G.F. Schmidt, Makromol. Chem. 52, 23 (1962)
- 23) J.M. Schultz, J.S. Lin, R.W. Hendricks, J. Appl. Crystallogr. 11, 551 (1978)
- 24) M.H.J. Koch, J. Bordas, E. Schöla, H.Ch. Broecker, Polymer Bulletin 1, 709 (1979)

- 25) P. Forgács, M.A. Sheromov, B.P. Tolochko, N.A. Mezentsev, V.F. Pindurin, J. Polym. Sci., Phys. Ed. 18, 2155 (1980)
- 26) G. Elsner, H.G. Zachmann, J.R. Milch, Makromol. Chem. 182, 657 (1981)
- 27) G. Elsner, M.H.J. Koch, J. Bordas, H.G. Zachmann, Makromol. Chem. 182, 1263 (1981)
- 28) C. Kunz, Phys. Bl. 32, 9 (1976) und 32, 55 (1976)
- 29) G. Rosenbaum, K.C. Holmes, J. Witz, Nature Lond. 230, 434 (1971)
- 30) H.B. Stuhmann, Quart. Rev. Biophys. 11, 71 (1978)
- 31) C. Kunz, Topics in Current Physics, Vol. 10, Springer-Verlag Heidelberg 1979
- 32) C. Bénard, M. Rousseau, J. Opt. Soc. Amer. 64, 1433 (1974)
- 33) J.D. Jackson, Classical Electrodynamics. Chap. 14, Wiley, New York (1962)
- 34) D.H. Tombouljian, P.L. Hartmann, Phys. Rev. 102, 1423 (1956)
- 35) J. Schwinger, Phys. Rev. 75, 1912 (1949)
- 36) G.N. Watson, Bessel Functions, The McMillan Company New York (1945)
- 37) R. Haensel, C. Kunz, Z. angew. Phys. 23, 276 (1967)
- 38) U. Bonse, Report DESY SR-79/29 (1979)
- 39) A. Harmsen, R. Leberman, G.E. Schulz, J. Mol. Biol. 104, 311 (1976)
- 40) W.A. Sisson, J. Phys. Chem. 40, 343 (1936)
- 41) M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn: Polymeranalytik II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977)
- 42) L.G. Schulz, J. Appl. Phys. 20, 1030 (1949)
- 43) B.F. Decker, E.T. Asp, D. Harker, J. Appl. Phys. 19, 388 (1948)
- 44) C.G. Vonk, G. Kortleve, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 220, 19 (1967); 225, 124 (1968)
- 45) L.E. Alexander: X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley & Sons, New York (1969)
- 46) O. Kratky, G. Porod, Acta Physica Austriaca 2, 133 (1948)

- 47) G. Porod, Acta Physica Austriaca 2, 255 (1948)
- 48) G. Porod, Kolloid-Z. 124, 83 (1951)
- 49) E.E. Wahlstrom: Optical Crystallography, New York (1969)
- 50) W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik, Berlin (1969)
- 51) J. Hendrix, M.H.J. Koch, J. Bordas, J. Appl. Cryst. 12, 467 (1979)
- 52) A. Gabriel, Rev. Sci. Instrum. 48, 1303 (1977)
- 53) G.T. Reynolds, J.R. Milch, S.M. Gruner, Rev. Sci. Instrum. 49, 1241 (1978)
- 54) L.D. Moore, Polymer Preprints 1, 234 (1960)
- 55) M.J.D. Powell in "Curve Fitting by Cubic Splines", Report T.P. 307 (1967), Computer Science and Systems Division AERE-Harwell
- 56) W. Jacobi: Strahlenschutzpraxis, Verlag Karl Thiemig KG., München (1962)
- 57) I. Pilz, O. Kratky, J. Colloid Interface Sci. 24, 211 (1967)
- 58) H. Wilski, Atomwirtschaft 10, 70 (1965)
- 59) L.H. Buxbaum, Angew. Chem. 6, 225 (1968)
- 60) D. Heinze, Kolloid-Z. 210, 45 (1966)
- 61) A. Henglein: Einführung in die Strahlenchemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1969)
- 62) J.H. Dumbleton, B.B. Bowles, J. Polym. Sci. Pt. A-2, 4, 951 (1966)
- 63) K. Slusallek, H.G. Zachmann, Kolloid-Z. 251, 865 (1973)
- 64) K. Slusallek, H.G. Zachmann, Angew. Makromol. Chem. 53, 35 (1976)
- 65) H.G. Zachmann, H.A. Stuart, Makromol. Chem. 41, 131 (1960)
- 66) M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939)
- 67) E.W. Fischer, G.F. Schmidt, Angew. Chem. 15, 551 (1962)
- 68) E.W. Fischer, S. Fakirov, J. Mater. Sci. 11, 104 (1976)
- 69) R. Hosemann, J. Appl. Phys. 34, 25 (1963)
- 70) Chr. Reinhold, E.W. Fischer, A. Peterlin, J. Appl. Phys. 35, 71 (1964)

- 71) B. Jungnickel, private Mitteilung
- 72) H. Arnold, Kolloid-Z. 157, 111 (1958)
- 73) J.H. Dumbleton, Polymer 10, 539 (1969)
- 74) H. Springer, H.-G. Jäger, G. Hinrichsen,
Colloid & Polymer Sci. 250, 227 (1980)
- 75) H. Berg, Chemiefas./Textilind. 3, 215 (1972)
- 76) S.A. Baranova, V.E. Geller e.a. Chim. Volokna 5, 17 (1971)
- 77) H.G. Zachmann, G. Elsner, H.J. Biangardi,
Rheology, Vol. 3 ed. by G. Astarita, G. Marucci and
L. Nicolais, Plenum Press, New York and London (1980)
- 78) E. Liska, Kolloid-Z. 251, 1028 (1973)
- 79) R. Gehrke, H.G. Zachmann, wird veröffentlicht
- 80) H.J. Biangardi, wird veröffentlicht
- 81) A.J. De Vries, C. Bonnebat, J. Beutemps,
J. Polym. Sci., Polym. Symp. 58, 109 (1977)
- 82) J.C. Seferis, R.J. Samuels,
Polymer Engineering and Science 19, 975 (1979)
- 83) Z.W. Wilchinsky, J. Appl. Phys. 30, 792 (1959)
- 84) I.M. Ward ed.: Structur and Properties of oriented
Polymers, Applied Science Pub. Ltd., Barking (1975), Engl.
- 85) G. Schuur, A.K. van der Vegt in Ref. 84)
- 86) G. Hinrichsen, A. Eberhardt, U. Lippe, H. Springer,
Colloid & Polymer Sci. 259, 73 (1981)
- 87) R.A. Ducket, G.C. Goswami, I.M. Ward, A.M. Zihlif,
J. Polymer Sci. (Polymer Phys.) 15, 333 (1977)
- 88) G.M. Bhatt, J.P. Bell,
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 14, 575 (1976)
- 89) G.W. Urbanczyk,
Faserforsch./Textilt. 27, 183 (1976)

Herrn Prof. Dr. H.G. Zachmann danke ich für die Überlassung des Themas und für die zahlreichen fruchtbaren Anregungen und Diskussionen im Verlaufe dieser Arbeit.

Ferner bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. H.B. Stuhmann, dem Leiter der EMBL-Außenstelle beim DESY, für die Möglichkeit zur Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung mit der Synchrotronstrahlung. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. M.H.J. Koch und Herrn Dr. J. Bordas für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen.

Mein Dank gilt ferner allen Institutskollegen für die Hilfe bei experimentellen Problemen und für die zahlreichen Diskussionen.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn H. Rost, dem Leiter der Feinmechanischen Werkstatt, für die Fertigung der Röntgenvakuumheizöfen.

