

Affine Deformation von linearem Polyäthylen

R. HOSEMANN, J. LOBODA-ČAČKOVIĆ and H. ČAČKOVIĆ

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

(Z. Naturforsch. 27 a, 478—484 [1972]; eingegangen am 4. Dezember 1971)

Herrn Prof. Dr. K. MOLIÈRE zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

Affine Deformation of Linear Polyethylene

Linear polyethylene, as an example of high polymers, can have a shape in the molten state and has a "memory" to rebuild the shape it had before having been hot or cold stretched. It is proved that these processes are three dimensional affine deformations of a colloidal superstructure. This superstructure can be characterized as the centres of the crystalline domains in the melt crystallized material, which are interconnected by "non-individual" molecules. It forms the holder of the memory which shows a rubberlike elasticity. The maximum draw ratio up to which the drawing remains a pure affine deformation lies for Lupolen 6001 H (BASF) at approximately 10. The processes within the crystalline domains are very complicated and will not be treated here. It turns out that every single crystalline domain of the melt crystallized material is transformed by stretching into about 20 smaller crystalline domains which lie together like a string of pearls and form parts of the so-called ultrafibrils of the stretched material. Heated above the melting point, the domains regain their former shape, but with disordered inner structure.

Parts of these results were already dealt with during the spring meeting of the Fachausschuß „Physik der Hochpolymeren“ of the German Physical Society, 9—13 March 1971 in Berlin.

Bereits auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses Physik der Hochpolymeren während der Frühjahrstagung vom 9. bis 13. März 1971 des Regionalverbandes der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin ist von einem von uns in einem zusammenfassenden Referat vorgetragen worden, daß hochmolekulare Stoffe im flüssigen Zustand eine Gestalt haben und bewahren können und daß sie ein Gedächtnis besitzen, die bei Warm- oder Kaltverstreckung verloren gegangene Gestalt wieder zu gewinnen. Auf dieser Tagung wurden bereits die Abb. 2 und 5 der vorliegenden Arbeit gezeigt. In der Zwischenzeit konnten noch einige weitere wesentliche Beweise für den dreidimensionalen affinen Charakter der beobachteten Deformationen gefunden werden, über die jetzt zusammenfassend berichtet werden soll. Diese sollen nun in Zusammenhang gebracht werden mit gewissen Merkmalen der Kolloidstruktur der Hochpolymeren. Diese Merkmale werden als die Schwerpunkte der kristallinen Bereiche der Ausgangsstruktur des schmelzkristallisierten Materials gekennzeichnet, die durch „nicht individuelle“ Kettenmoleküle untereinander verbunden sind. Die durch diese Schwerpunkte und die sie verbindenden Kettenmoleküle gebildete Superstruktur ist der Träger des Gedächtnisses, das sich als gummiartige Elastizität herausstellt. Der maximale Verstreckungsgrad, bis zu dem diese Vorgänge noch zutreffen, liegt bei Lupolen 6001 H (BASF) bei etwa 10×. Die Vorgänge innerhalb der den Schwerpunkten zugeordneten kristallinen Bereiche sind außerordentlich komplizierter Natur und werden hier nicht näher untersucht. Es stellt sich lediglich heraus, daß

jeder einzelne kristalline Bereich des schmelzkristallisierten Materials beim Verstrecken im Durchschnitt in etwa 20 kleinere kristalline Bereiche umgeformt wird, die perlchnurartig aneinanderlagernd Teile der sogen. Ultrafibrillen des verstreckten faserartigen Materials liefern und oberhalb des Schmelzpunktes wieder in eine ungeordnetere Form zurückfinden.

1. Einleitung

Als erste haben wohl KASAI und KAKUDO¹ festgestellt, daß beim Verstrecken von Polyäthylen komplizierte Umlagerungen der kristallinen Bereiche stattfinden. Sie verwandten damals Alkathen 511 D, das etwa einen Verzweigungsgrad von 10—15 CH₃ pro 1000 C hat. Später haben PETERLIN und Mitarbeiter^{2,3} diese Untersuchungen an Polyäthylen von verschiedenen Verzweigungsgraden zwischen 0—34 CH₃/1000 C und an isotaktischem Polypropylen fortgesetzt. Sie kommen zu dem Schluß, daß in der Verstreckungszone Kristallverbände teilweise aufgelöst und neu gebildet werden. Wie diese komplizierten Vorgänge im atomaren Bereich im einzelnen zu verstehen sind, ist bis heute ein Rätsel geblieben. HAY und KELLER⁴ haben darüber hinaus interessante Beobachtungen gemacht, die auf eine amorphe Matrix schließen lassen, in der die Kristalle eingebettet sind. Diese amorphe Matrix offenbart Eigenschaften der Gummielastizität. Wenn man, wie die Verfasser, Polyäthylenproben durch Kristallisation an der

Reprint requests to Prof. Dr. R. HOSEMANN, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, D-1000 Berlin 33, Faraday-Weg 4—6.

Oberfläche einer Lösung oder durch Aufsprühen einer Lösung bei hoher Temperatur auf eine Unterlage herstellt, bekommt man eine dünne, aus zweidimensionalen Sphärolithen bestehende Schicht. Diese Schicht kann man mit einem Schmiermittel oder Quellmittel geschmeidig und verstrechbar machen. Werden derartige Folien nun gedehnt, so beobachtet man unter dem Polarisationsmikroskop, daß diese Sphärolithe oder Teile von ihnen in vielen Gebieten gänzlich aufgelöst werden und bei Wegnahme der Zugspannung oftmals wieder die ursprüngliche Form annehmen. Allerdings sind hierzu allerlei Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen. Das Verstreckverhältnis darf nicht mehr als fünffach sein und zur Rückbildung bedarf es einer genügend hohen Temperatur oder einer Behandlung mit Aceton oder Äthanol. Es liegt in der Natur der Sache, daß die Erscheinung bei der Untersuchung solcher dünner Folien oftmals durch Rißbildung oder andere Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche gestört wird und daß man nicht so ohne weiteres auf den dreidimensionalen Fall schließen darf.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, zu zeigen, daß die Vorgänge beim kalt oder heiß Verstrecken von schmelzkristallisiertem linearem Polyäthylen ganz allgemein durch eine dreidimensionale affine Deformation erklärt werden können und müssen, wobei die Kristallbereiche insofern eine ganz untergeordnete Rolle spielen, als sie in heute noch nicht erfaßbarer Weise umgebildet und in viele kleinere Teilbereiche zerlegt werden. Die von Hay und Keller diskutierte „amorphe Matrix“ entpuppt sich als die Korngrenzenbereiche der Kristallite des schmelzkristallisierten Materials und enthält hierbei automatisch auch die von Hay und Keller erwähnten Moleküle, die durch verschiedene Kristallbereiche laufen.

In der vorliegenden Untersuchung wird bewiesen, daß die affine Deformation das Erscheinungsbild mit erstaunlicher Präzision bis zu Verstreckungsgraden vom Faktor 10 beherrscht, und daß es auf die Kristallite und Ketten innerhalb des Netzwerkes dieser Korngrenzen dabei gar nicht ankommt. Das von Hay und Keller diskutierte „gewisse Gedächtnis“ ist nicht nur auf gewisse Teilbereiche beschränkt, sondern umfaßt das ganze Probenmaterial in einer derart vollkommenen Weise, daß die Probe sogar im flüssigen Zustand ihre ursprüngliche Form wieder annimmt.

2. Experimentelles

a) Verstreckung der Proben

Die Versuche wurden ausschließlich mit linearem Polyäthylen (Lupolen 6001 H von der BASF) durchgeführt*. Die Verstreckung erfolgt in der schon von BALTÁ-CALLEJA und Mitarbeitern⁵ beschriebenen Verstreckmaschine. In ihr wird ein etwa 8 cm langes, aus dem Plattenmaterial ausgeschnittenes Stäbchen mit einem quadratischen Querschnitt von 4 mm Kanten-

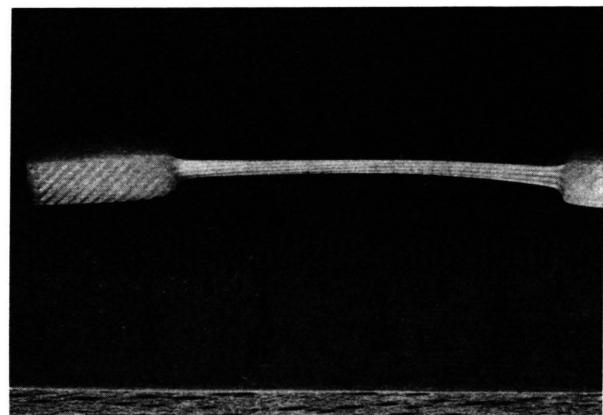


Abb. 1. Lineares Polyäthylen (Lupolen 6001 H, BASF) zehnfach bei Zimmertemperatur verstreckt. Die äußere Form des verstreckten Teils ebenso wie die Rillen in seiner Oberfläche lassen die affine Deformation erkennen.

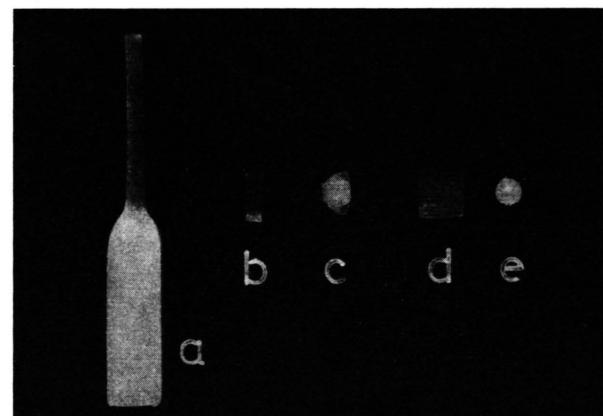


Abb. 2. Lineares Polyäthylen (Lupolen 6001 H, BASF) bei 80 °C in Spezialofen verstreckt. a) Ausgangsprobe mit quadratischem Querschnitt. b) Ein 4 mm langes Stück aus dem langgezogenen Teil. c) Ein dicht über dem Schmelzpunkt 1000 min erwärmtes, vorher bestrahltes Stück. Verstreckrichtung senkrecht zur Bildebene. Nur die rechte Stabhälfte hat sich etwas in die Ausgangsform zurückgebildet. d) Eine in verstrecktem Zustand mit 30 Mrad bestrahlte und im Glycerinbad 5° über dem Schmelzpunkt 1000 min getemperte Probe. e) Unbestrahlte Probe, wie c) getempert. Bei kurzer Temperzeit konnte man gleichfalls die affine Rückbildung beobachten.

* Für die Überlassung der Proben danken wir den Herren der BASF.

länge mit einer Geschwindigkeit von 0,6 mm/min kontinuierlich auseinandergezogen. Die schulterförmige Verstreckungszone (vgl. Abb. 1 und 2 a) bildet sich im Bereich eines kleinen elektrischen Ofens, der das Stäbchen über eine Länge von nur 15 mm auf 80 °C erwärmt. Auf die Stelle, an der sich die Einschnürung ausbildet, drückt ein als Fühler ausgebildeter Stahldraht und verschiebt das Öfchen automatisch so, daß die Einschnürung immer an derselben Stelle innerhalb des Öfchens liegt. Bei den kalt verstreckten Proben wird dieselbe Maschine benutzt und das Öfchen nur einen kurzen Augenblick eingeschaltet, um die Stelle der Einschnürung zu fixieren.

Wie Abb. 1 und 2 a zeigen, hat die ausgezogene Probe unter derartigen Bedingungen eine gleichmäßige Dicke, in diesem Fall mit einem quadratischen Querschnitt von 1,3 mm Kantenlänge. Der Verstreckungsfaktor ist also $(4 : 1,3)^2 \sim 10$. Dies gilt, wie gesagt, sowohl für kalt wie für warm verstrecktes Polyäthylen. Würde man nachträglich an dem bereits verstreckten Material nochmals Verstreckungsversuche anstellen, so findet, falls die Probe nicht zerrißt, ein ganz anderer, zum größeren Teil plastischer Verformungsvorgang statt.

Die zehnfache Verstreckung erfolgt dreidimensional affin. Wir werden das im Verlauf dieser Arbeit auf verschiedene Art beweisen, hier zunächst durch Betrachten von Abb. 1. Man sieht dort an dem noch nicht verstreckten Teil diagonal verlaufend Rillen, die von dem Einspannkopf der Zugmaschine stammen. Die Verstreckung erfolgte hier bei Zimmertemperatur soweit, bis die Schulter in den Einspannkopf hineinlief. An dem verstreckten Teil erkennt man die Rillen wieder, nur ist jetzt ihr Abstand in Richtung der Verstreckung zehnfach vergrößert, in Richtung quer dazu um den Quotienten 1,3 : 4 verkleinert. Die Rillen verlaufen in diesem verstreckten Teil genau wie vor der Verstreckung völlig geradlinig und parallel zueinander.

b) Strahlungsvernetzung

Wenn wirklich eine affine Deformation vorliegt, bei der also gewisse Strukturgrößen in keiner Weise plastisch verformt worden sind, so müßte zumindest grundsätzlich die Möglichkeit bestehen, die Probe in die ursprüngliche Form zurückzuverwandeln. Dazu wurde die in der Einleitung erwähnte Korngrenzenstruktur im verstreckten Zustand durch Bestrahlung mit einem Co⁶⁰-Präparat noch stärker fixiert¹¹. Wie die Versuche zeigten, genügen zu einer Zurückbildung in die Ausgangsform schon 12 Mrad. Die meisten Versuche wurden allerdings mit 30 Mrad durchgeführt.

c) Vorgänge beim Schmelzen

Um die Vorgänge beim Schmelzen des verstreckten und bestrahlten Polyäthylen zu untersuchen, wurde aus dem ausgezogenen Teil ein kleines Stück mit Schnitten senkrecht zur Zugrichtung abgetrennt (Abb. 2 b). Dieses wurde in Glycerin schwimmend erwärmt. Bei 130 °C beobachteten wir, wie das Stäbchen sich wieder zusammenzog zu einer zunächst unregelmäßigen

Form (Abb. 2 c). Bei weiterer Temperaturerhöhung erhält man das in Abb. 2 d gezeigte quadrafförmige Täfelchen. Sein Querschnitt ist identisch mit dem des nicht verstreckten Materials und weist auch in kleinen Details die genaue Form des ursprünglichen Präparates auf. Es war beispielsweise beim Schneiden der Platte eine Kante des prismenförmigen Stäbchens etwas gebrochen und mit kleinen Rissen versehen. Diese Kante war bei dem zurückgebildeten Plättchen wieder zu erkennen. Die Probe auf Abb. 2 e stammt von einem nicht bestrahlten Präparat, was gleichfalls in Glycerin bei 135 °C sehr lange behandelt wurde. Die Gestalt ist etwa tropfenförmig. Nun ist von der ursprünglichen Form praktisch nichts mehr übrig.

Bei kürzeren Erwärmungszeiten kann man auch bei den unbestrahlten Proben deutlich das Zurückbilden in die unverstreckte Form beobachten, nur bleiben die äußeren Begrenzungsfächen leicht gekrümmmt. Wie schon oben bemerkt, tritt die affine Rückbildung nach Bestrahlung mit 30 Mrad stets auf, ist aber auch schon bei 12 Mrad zu beobachten. Erwärmt man die Proben, ob bestrahlt oder unbestrahlt, hingegen auf einer festen Unterlage, so gehen sie beim Schmelzen in den gleichen formlosen Zustand über. Die Proben der Abb. 2 sind nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgenommen.

Von besonderem Interesse sind die im Differential-Kalorimeter (Perkin-Elmer) mit 4°/min aufgenommenen DSC-Kurven (Abb. 3). Die Proben (etwa 5 mg) wurden dazu mit Glycerin in Flüssigkeitspfannen ein-

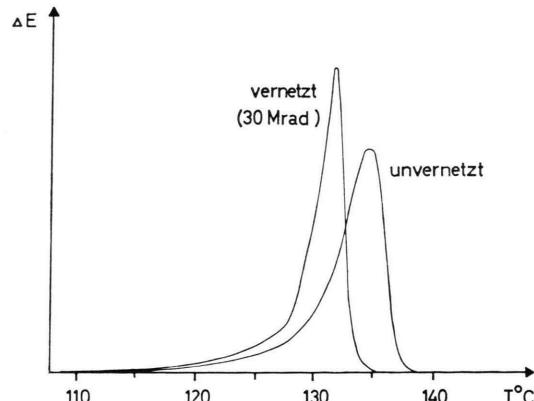
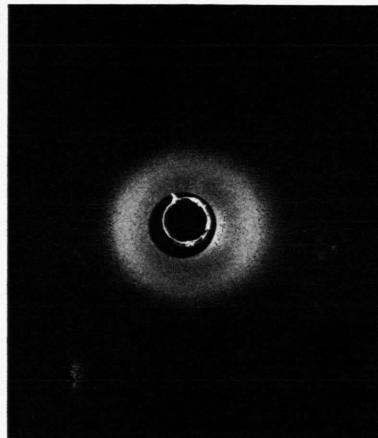
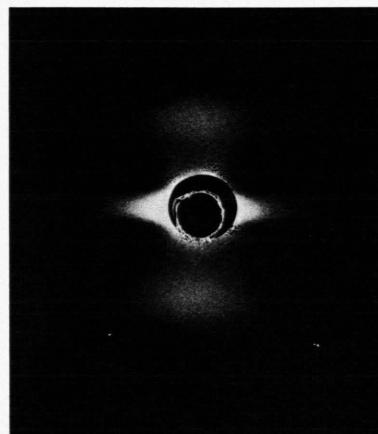


Abb. 3. Schmelzkurven von linearem, bei 80 °C 10-fach verstreckten, unbestrahlten und bestrahlten Lupolen 6001 H (BASF), aufgenommen im Perkin-Elmer-Kalorimeter in mit Glycerin gefüllter Flüssigkeitspfanne. Aufwärmgeschwindigkeit 4 °C/min.

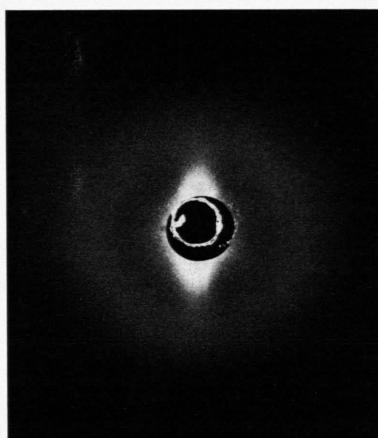
geschlossen. Die Maxima der Kurven entsprechen etwa dem makroskopischen Schmelzpunkt, an dem die Proben ihre Form verlieren, bzw. die verstreckten und vernetzten Proben in ihre alte Form übergehen. Die Kurve der bestrahlten Probe weist, wie schon von GLENZ, PETERLIN und WILKE⁶ festgestellt, einen um etwa 3 °C niedrigeren Schmelzpunkt auf als die der unvernetzten Probe. Die Schmelzwärmen, die den Integralwerten der Kurven entsprechen, sind innerhalb der



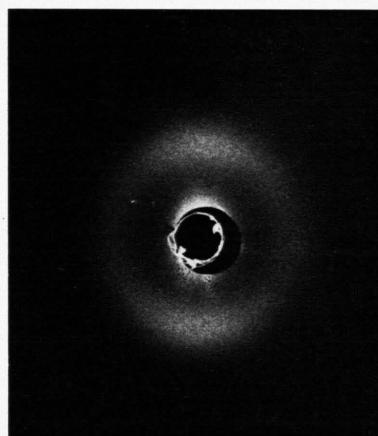
a)



b)



c)



d)

Abb. 4. Röntgen-Kleinwinkelgramme mit Punktkollimation von Lupolen 6001 H. Verstreckung in der Vertikalen. a) Schmelzkristallisiertes Ausgangsmaterial mit geringer Walztextur. b) Zehnfach verstreckt bei 80 °C. Diese Aufnahme beweist ebenso wie das entsprechende Weitwinkelgramm, daß die bei der Verstreckung entstandenen Mikrofibrillen außerordentlich gut parallel zur Verstreckungsrichtung liegen. c) Probe b), nach Bestrahlung mit Co^{60} (30 Mrad) 1000 min 5° oberhalb des Schmelzpunkts im Glycerinbad getempert. Die Mikrokristallite sind nun wieder völlig unorientiert. Die äußere Form ist durch Abb. 2 d gegeben. Kontinuierliche Meridianstreuung zeigt, daß das zurückgebildete Plättchen im Mikrobereich leicht aufgeblättert ist. d) Kleinwinkelstreuung der Probe von Abb. 2 b, auf der noch etwas die Stäbchenform zu erkennen ist. Entsprechend zeigt auch die Langperiode noch eine geringe Restorientierung der Kettenmoleküle.

Meßfehler gleich. Auffallend ist nur, daß die vernetzte Probe eine schmalere Schmelzkurve hat. Das hängt damit zusammen, daß in dem vernetzten Material die Langperiode bei jeder Temperatur stets weniger wächst als im unvernetzten Material. Dies hat für Polyäthylen-einkristalle BAIR⁷ mit seinen Mitarbeitern bei 121 °C gefunden. Für verstrecktes schmelzkristallisiertes Material liegen umfangreichere Messungen vor, die an anderer Stelle publiziert werden sollen.

d) Röntgen-Befunde

Während bei HAY und KELLER eine Rückbildung der Verstreckung nur beobachtet werden konnte, wenn die Verstreckung geringer als fünfach war⁴, findet diese hier, wie schon oben bemerkt, auch bei etwa zehnfacher Verstreckung statt. In diesem Zustand sind die Kettenmoleküle natürlich hoch orientiert. In Abb. 4* sind verschiedene Kleinwinkelauflnahmen mit einer Punktkamera wiedergegeben. Abb. 4 a vom Ausgangsmaterial zeigt, daß das schmelzkristallisierte Präparat völlig unorientiert ist mit einer Langperiode von 340 Å. Die warm verstreckte Probe liefert die Abb. 4 b. Die Streuung auf dem Äquator deutet eine schwache Aufsplitterung in Mikrofibrillen an. Aus ihrem Verlauf und dem der Weitwinkelreflexe errechnet sich eine laterale Ausdehnung der Mikrofibrillen von 100–200 Å⁸. Der Meridianreflex beweist, daß die kristallinen Bereiche der Mikrofibrillen einschließlich der zugehörigen amorphen Zwischenschichten in Faserrichtung nun weniger ausgedehnt sind (230 Å) als im schmelzkristallisierten Material. In Abb. 4 c ist die Kleinwinkelstreuung des oberhalb vom Schmelzpunkt wieder zurückgebildeten Plättchens bei Zimmertemperatur dargestellt, wobei der Primärstrahl in der Plättchenebene einfällt. Die Probe hat ihre ursprüngliche äußere Form wieder angenommen und die Kristallite sind wieder völlig unorientiert, was man an dem ringförmigen Kleinwinkelreflex eindeutig erkennen kann. Die beiden kleinen Intensitätsausläufer in Richtung der Plättchennormale weisen darauf hin, daß innerhalb des Plättchens Mikrorisse parallel zur Plättchenebene entstanden sind. Die Abb. 4 d zeigt die Kleinwinkelstreuung des unbestrahlten und bei 135 °C 1000 Minuten lang behandelten Pröbchens. Da die Wärmebehandlung gemäß Abb. 3 direkt oberhalb des Schmelzpunktes erfolgt, vollzieht sich der Übergang aus der verstreckten in die flüssige Form besonders langsam, so daß das Endziel, der Tropfen, noch nicht ganz erreicht ist; ein Rest der Stäbchenstruktur (s. Abb. 2 e) und ein Rest der Faserorientierung (s. Abb. 4 d) sind noch zu sehen.

3. Diskussion

a) Die affine Deformation

Unsere Versuche haben wohl das erste Mal die Existenz einer neuen Klasse von „Flüssigen Kristal-

len“ bewiesen. Währenddem die eigentlichen flüssigen Kristalle dadurch zu kennzeichnen sind, daß längliche, aber ziemlich kurze Moleküle durch die äußere Begrenzung der Flüssigkeit dazu gezwungen werden, sich in nematischer, smektischer oder cholesterischer Nahordnung parallel zu stellen, liegt hier der umgekehrte Fall vor, daß die Moleküle außerordentlich lang sind und sich bei der Erwärmung oberhalb des Schmelzpunktes ganz unregelmäßig wie in einer echten Flüssigkeit anordnen, wobei die äußere Form, die das Präparat vor der Verstreckung hatte, wiedergewonnen wird.

Hieraus ergibt sich schon, daß die Erklärung für dieses Phänomen nicht in atomaren Bereichen, sondern in einer „Tertiärstruktur“ zu suchen ist. Unsere Versuche beweisen, daß diese Tertiärstruktur in erster Linie durch die Moleküle hergestellt wird, die die sogenannten amorphen Bereiche, besser gesagt die Korngrenzen der Kristallite des schmelzkristallisierten Materials passieren. Es entspricht dies der von HAY und KELLER vorgeschlagenen „Amorphen Matrix“⁴. Doch hat diese sogenannte amorphe Matrix eine so stabile Struktur, daß sie bei der zehnfachen Dehnung praktisch an keiner Stelle zerreißt, obwohl sich die ursprünglichen kristallinen Bereiche bei dieser Dehnung in kleine Teilbereiche aufgelöst haben. Durch die nachträgliche Bestrahlung wird dieses Gerüst offensichtlich noch weiterhin dadurch gestärkt, daß neue Hauptvalenzbindungen zwischen benachbarten Kettenmolekülen entstehen (cross-linking).

Ist der Schmelzpunkt überschritten, d. h. haben die kristallinen Bereiche ihre Festigkeit verloren, hält dieses Gerüst dennoch zusammen und wirkt wie bei der Kautschukelastizität, so daß die Probe im uneingespannten Zustand wieder eine Form annimmt, bei der die Struktur dieses Gerüstes die ihr größtmögliche Entropie erreicht hat. Das ist bis herab zu kolloiden Dimensionen die ursprüngliche Form vor dem Verstrecken, falls dort in allen drei Dimensionen isotrope Verhältnisse geherrscht hatten.

b) Umformung der kristallinen Bereiche

Einen interessanten Einblick in die außerordentlich komplizierten Verhältnisse in bezug auf die Orientierung und Größenverteilung der Kristallite während des Dehnungsprozesses liefert der Vergleich der Kristallitgrößen vor und nach der Dehnung (Tab. 1). Man sieht z. B. im Falle des hier

* Abb. 4 siehe Tafel S. 480 a.

Tab. 1. Langperiode P , mittlere laterale Kristallitgrößen \bar{D} , Kristallitvolumina V einschließlich der zugehörigen amorphen Zwischenschichten, Zahl N der neu entstandenen Mosaikblöckchen und Kristallitquerschnitt q orthogonal zur c -Achse.

Probe	P (Å)	\bar{D}_{100} (Å)	\bar{D}_{010} (Å)	V_1 (10^4 Å^3)	V_2 (10^4 Å^3)	$N = \frac{V_1 q_1}{V_2 q_2}$
Lupolen 6001 H (GewalztePlatte)	340	470	540	~ 86		17 11,5
10-fach bei 80 °C verstrekt	230	~ 120	~ 180		~ 5	
Marlex 6050 langsam abge- kühl ⁶	340	360	514	63		18,5 10
16-fach bei 80 °C verstr. ⁶	185	112	163		3,4	

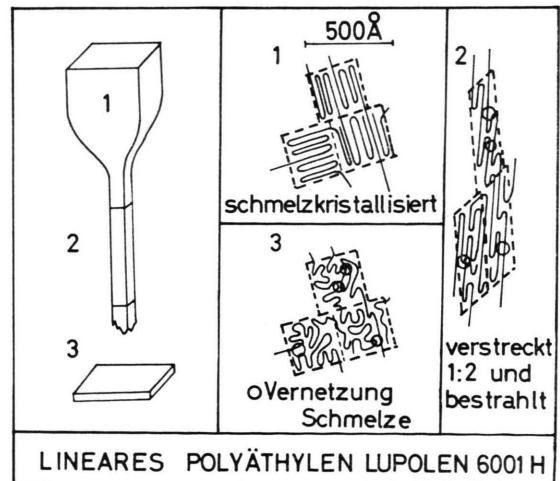
untersuchten Lupolen 6001 H, daß durch den Verstreckungsvorgang die Langperiode von 340 Å auf 230 Å abnimmt. Die aus der Breite der Weitwinkelreflexe 100 und 010 nach Elimination des parakristallinen Störungseffekts errechnete mittlere laterale Ausdehnung nimmt etwa auf 1/3 bzw. 1/4 ab. Die Kristallvolumina einschließlich der in Kettenrichtung liegenden zugehörigen amorphen Bereiche werden dadurch um den Faktor 20 vermindert. Ein kristalliner Bereich zerfällt demnach beim Verstreckungsvorgang im Mittel in 20 kleinere und entsprechend ganz anders angeordnete kristalline Bereiche. Betrachtet man die lateralen Querschnitte der Kristallite, so zeigt die letzte Spalte, daß diese Querschnitte sich im Fall des Lupolens um den Faktor 11,5 und im Fall des Marlex um den Faktor 10 verringern. Im ersten Fall entspricht dieser Faktor auch innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit dem Verstreckungsgrad der Probe. Daß dieser Faktor im Fall des Marlex nicht mit dem Dehnungsfaktor 16 übereinstimmt, hat seinen Grund darin, daß dort die Probe nicht wie bei uns hinter der Verstreckungsschulter abgekühlt wurde, so daß neben der zehnfachen Verlängerung durch affine Deformation auch ein plastisches, nicht reversibles Fließen stattgefunden hat.

Wie wir in früheren Untersuchungen zeigten¹⁰, weist verstrecktes lineares Polyäthylen eine Superstruktur auf, die sich durch die Aneinanderlagerung von sogenannten „Mikrofibrillen“ erklären läßt. Hierbei wurde immer wieder gefunden, daß die dünnsten Mikrofibrillen Durchmesser von etwa 100 Å hatten, aber auch solche von zweifachem oder dreifachem Durchmesser zu finden waren. Die \bar{D} -Werte in Tab. 1 sind die Mittelwerte über diese verschiedenen Größen. Offensichtlich verwandelt sich beim

affinen Verstrecken jeder kristalline Bereich des schmelzkristallisierten Materials in einen Teil einer derartigen Mikrofibrille, der also etwa 3500 Å lang ist. Die viel kleinere Langperiode von 230 Å bzw. 185 Å zeigt, daß jeder derartige Teil einer Mikrofibrille aus einer Sequenz von 17 bzw. 18,5 perl schnurartig aneinandergereihten kristallinen Bereichen besteht. Diese Bereiche ordnen sich dann in der von uns früher untersuchten Superstruktur zu einander an, die je nach Wärmebehandlung oder mechanischer Vorbehandlung mehr smektischen oder nematischen Charakter trägt, oder auch beide Eigenschaften vereinigen kann.

c) Zur Gerüststruktur

In Abb. 5 sind die in dieser Untersuchung gewonnenen Ergebnisse schematisch zusammengestellt. Der nach dem Verstrecken erhaltene schmalere Stab 2 ist in wesentlichen Teilen innerhalb kolloidaler Dimensionen (nicht atomarer Dimensionen!) durch affine Transformation aus dem ursprünglichen Körper 1 entstanden. Der Beweis hierzu wurde makroskopisch in Abb. 1 erbracht. In Abb. 5 rechts sind schematisch drei kristalline Bereiche im Zustand 1 und nach zweifacher Verstreckung im Zustand 2 gezeigt. Die gestrichelten Linien stellen grob schematisch die Korngrenzen der ursprünglichen Struktur 1 dar.



LINEARES POLYÄTHYLEN LUPOLEN 6001 H

Abb. 5. Grob schematische Darstellung der affinen Deformation aus dem ursprünglichen Zustand 1 in den Zustand 2. Der Übersichtlichkeit halber ist nur ein Verstreckungsgrad 2 gezeichnet, bei dem an sich noch nicht alle Ketten parallel zur Verstreckungsrichtung liegen. Die Kreise deuten Vernetzungsstellen durch Bestrahlung an. Im Zustand 3 der affinen Zurückbildung sorgen diese Vernetzungen dafür, daß die nicht individuellen Ketten, die von kristallinem zu kristallinem Bereich gehen, erhalten bleiben.

Da wir aber nicht allzu viel über die Vorgänge in atomaren Dimensionen aussagen können, ist es durchaus möglich, daß auch diese Korngrenzen durch Bildung der vielen kleinen Kristallite etwas in die ursprünglichen Gitterbereiche benachbarter Kristallite hineingewandert sind. Eine weitere grob schematische Vereinfachung ist, daß in Abb. 5 schon bei zweifacher Verstreckung alle Ketten in Verstreckungsrichtung gezeichnet sind. In den entstandenen länglichen Bereichen sind – wiederum grob schematisch – je etwa drei kleinere kristalline Bereiche gezeichnet, die perlschnurartig stets in Streckrichtung aufeinander folgen und durchaus auch über die strichiert gezeichneten ursprünglichen Korngrenzen hinausragen können. In Zustand 2 nach Bestrahlung sind dann einige kovalente Querbindungen aufgetreten, die durch Kreise gekennzeichnet sind. Sie verbinden benachbarte Kettensegmente, wodurch eine Vernetzung stattfindet. Durch diese werden zweifellos die einzelnen kristallinen Bereiche gefestigt, so daß bei einer zu starken Bestrahlung damit zu rechnen ist, daß der Körper seine verstrekte Form behält.

Im vorliegenden Fall einer Bestrahlung mit 30 Mrad (oder weniger) ist diese Verfestigung aber offensichtlich innerhalb der strichiert gezeichneten Korngrenzen noch vernachlässigbar, soweit wir uns wie hier nicht für atomare Einzelheiten interessieren. Was aber von Bedeutung dabei ist, sind die „nicht individuellen Kettenmoleküle“, die vom ursprünglichen Gitterbereich durch die strichiert gezeichneten Korngrenzen in das Zentrum der benachbarten Gitterbereiche laufen. Durch diese wird ein dreidimensionales Netzwerk hergestellt, dessen Knotenpunkte jeweils ein strichiert umrandeter Gitterbereich darstellt. Betrachtet man also die Schwerpunkte dieser Gitterbereiche, so verhalten sie sich nach dem Verstrecken zweifellos in bezug auf ihre gegenseitige Lage anisotrop. Gehen nach dem Aufschmelzen die Strukturen innerhalb der strichlierten Korngrenzen in den Flüssigkeitszustand über, so bleibt das Netzwerk der Superstruktur dennoch bestehen und erreicht den Zustand höchstmöglicher Entropie offensichtlich nur dadurch, daß der Zustand 3 der Abb. 5 hergestellt wird. Nun ist die Lage der Schwerpunkte der kristallinen Bereiche des Zustandes 1 wieder so weit hergestellt, daß zumindest im lichtmikroskopischen Bereich die Probe ihre Ausgangsform wiedererlangt, falls man sie in einer

umgebenden Flüssigkeit schwimmen läßt und nicht auf einer Unterlage erwärmt, durch die die affine Rückbildung der Superstruktur verhindert wird.

Um es noch einmal zu wiederholen: Die neu gebildeten Querverbindungen innerhalb eines strichliert umrandeten Gitterbereiches können keinesfalls den Zustand höherer Unordnung erreichen, weil sie allzu sehr in ihren Lagen fixiert sind. Dies gilt nur für die Schwerpunkte der gesamten strichliert umrandeten Gitterbereiche. So ist auch bei Zustand 3 in Abb. 5 deutlich zu erkennen, daß innerhalb der Gitterbereiche die Vernetzungspunkte ihre gegenseitigen Lagen keinesfalls affin zurückbilden und daß nur die Zahl der nicht individuell von Gitterbereich zu Gitterbereich laufenden Ketten erhalten bleibt. Die Substanz hat also in bezug auf ihre Superstruktur eine Art von Gedächtnis, das sich allerdings nur auf die wechselseitige Lage der Schwerpunkte der Kristallite des Zustands 1 bezieht. Wir haben es somit mit einem speziellen Fall von Kautschukelastizität zu tun, nur sind hier in komplizierter Weise statt einzelner Verzweigungsstellen ganze Gitterbereiche als Knotenstellen wirksam.

Die Probe in Abb. 2 c hat nur zum Teil ihr Gedächtnis betätigen können und nur partiell den Zustand 3 erreicht. Sie hat also nur auf einer Seite eine plättchenartige Ausweitung erreicht, im übrigen aber noch den Stäbchencharakter des Zustands 2 beibehalten. Sie war nämlich gerade am Schmelzpunkt, d. h. im Maximum der DTA-Kurve der Abb. 3, 1000 min getempert worden. Dort reichte die durch die Änderung der Entropie erzeugte Rückstellkraft noch nicht aus, die innere Viskosität der kristallinen Bereiche zu überwinden.

Welches im einzelnen die Vorgänge in den atomaren Bereichen bei der Verstreckung und Aufschmelzung sind und wie im einzelnen die Vernetzungen stattfinden, ist nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

Von besonderer Bedeutung erscheint uns die Erkenntnis, daß es in der Natur auch Flüssigkeiten geben kann, die nur im subkolloidalen Bereich flüssig sind, aber im kolloidalen bis makroskopischen Bereich eine Gestalt haben bzw. das Gedächtnis besitzen, diese Gestalt nach Deformation affin wieder zurückzubilden. Wie schon betont, handelt es sich hierbei um einen speziellen Fall von Gummielastizität, in dem die Verzweigungsstellen durch flüssige kristalline Bereiche ersetzt sind.

Der Alexander von Humboldt-Stiftung sind wir zu großem Dank verpflichtet für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit. Herr Prof. Dr. K. UEBERREITER hat uns freundlicherweise mit Rat und Tat bei der

Aufnahme der Aufschmelzkurven geholfen. Herrn Dr. K. WÜNDRICH von der Bundesanstalt für Materialprüfung sind wir für die Bestrahlung der Proben zu Dank verpflichtet.

- ¹ N. KASAI u. M. KAKUDO, J. Polymer Sci. A **2**, 1955 [1964].
- ² R. CORNELIUSSEN u. A. PETERLIN, Makromol. Chem. **105**, 192 [1967].
- ³ A. PETERLIN u. F. J. BALTÁ-CALLEJA, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **242**, 1093 [1970].
- ⁴ I. L. HAY u. A. KELLER, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **204**, 43 [1965].
- ⁵ F. J. BALTÁ-CALLEJA, H. ČAČKOVIĆ, R. HOSEmann u. W. WILKE, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **206**, 118 [1965].
- ⁶ W. GLENZ, A. PETERLIN u. W. WILKE, J. Polymer Sci. A **2**, 9, 1243 [1971].
- ⁷ H. E. BAIR, R. SALOVEY u. T. W. HINSEBY, Polymer **8**, 9 [1967].
- ⁸ R. HOSEmann u. S. N. BAGCHI, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962.
- ⁹ W. WILKE u. R. HOSEmann, Faserforsch. Textiltechn. **18**, 54 [1967].
- ¹⁰ R. HOSEmann, Ber. Bunsenges. Physikal. Chem. **74**, 755 [1970]. — J. LOBODA-ČAČKOVIĆ, R. HOSEmann u. H. ČAČKOVIĆ, J. Materials Sci. **6**, 269 [1971].
- ¹¹ Veröffentlichung in Vorbereitung.

Some Characteristics of Dynamical Diffraction at a Bragg Angle of about $\pi/2$ *

K. KOHRA and T. MATSUSHITA

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo, Japan

(Z. Naturforsch. **27 a**, 484—487 [1972]; received 16 January 1972)

Dedicated to Prof. Dr. K. MOLIÈRE on his 60-th Birthday

The diffraction phenomena of X-rays in the case $\Theta_B \approx \pi/2$ are studied on the basis of dynamical theory. The angular width of diffraction for $\Theta_B = \pi/2$, $2V|\chi_h|$, is about 10^3 times as broad as the one for $\Theta_B \ll \pi/2$, $2|\chi_h|/\sin \Theta_B$. Similar characteristic phenomena are expected for electrons. The $\pi/2$ Bragg angle diffraction would be utilized as X-ray resonator.

In the conventional dynamical theory of X-ray and electron diffractions it is assumed that the Bragg angle, Θ_B , or the angle between the incident or diffracted beam and the crystal surface, Θ_0 or Θ_h , is not close to $\pi/2$ nor zero. On the other hand, some extreme cases such as $\Theta_B \approx 0$ and Θ_0 or $\Theta_h \approx 0$ have been studied by many workers because of their characteristic phenomena, e. g., Kikuchi Bands of lower indices¹, anomalies of diffraction at grazing angle of incidence², and channeling effects³ in the case $\Theta_B \approx 0$ for electrons; Kikuchi envelope⁴ and anomalous enhancement of mirror reflection^{5, 6} in the case $\Theta_h \approx 0$ for electrons; asymmetric-case diffraction⁷ in the case Θ_0 or $\Theta_h \approx 0$ for X-rays. However, it seems that the case $\Theta_B \approx \pi/2$ has not been studied on the basis of the dynamical theory with the exception of a general consideration on the dispersion surface of electrons by STERN et al.⁸, although precise measurements of lattice

spacing for X-rays⁹ under the condition of this case have sometimes been made. In this note we report some characteristics of this extreme case, mainly for X-rays, and some probable applications.

At first we consider the case of X-ray diffraction, and, for simplicity, deal with the case of two-beam approximation. According to the dynamical theory, as well known, the secular equation of the reduced wave equations is given as

$$\left| \begin{array}{cc} \frac{\mathbf{k}_0^2 - k^2}{K^2} & \chi_{\bar{h}} \\ \chi_h & \frac{\mathbf{k}_h^2 - k^2}{K^2} \end{array} \right| = 0 \quad (1)$$

where

$$\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h} \quad \text{and} \quad k = K/V\sqrt{1 + \chi_0}; \quad (2)$$

\mathbf{k}_0 and \mathbf{k}_h are the wave vectors of the incident and diffracted waves in the crystal, \mathbf{h} the reciprocal lat-

Reprint requests to Prof. Dr. K. KOHRA, Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 113, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

* Read by K. KOHRA at the Meeting of Phys. Soc. Japan, 1 April, 1969, and by T. MATSUSHITA and K. KOHRA at the Meeting of Phys. Soc. Japan, 9 April 1971.