

# **Online-Bestimmung der Orientierung in den nichtkristallinen Bereichen von Polymerfasern mittels der Methode der polarisierten Fluoreszenz**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Dipl. Chem. Snježana Boger**

geboren in Karlovac

Hauptberichter:

Prof. Dr. W. Oppermann

Mitberichter:

Prof. Dr. C. D. Eisenbach

Tag der mündlichen Prüfung:

XXXXX

Institut für Chemiefasern  
der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung Stuttgart

2002

Meinen Großeltern in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung in der Zeit von Mai 1999 bis Februar 2002 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. W. Oppermann für die Überlassung des interessanten Themas, die freundliche Unterstützung der Arbeit und die sehr guten Arbeitsmöglichkeiten am Institut

Herrn Dr. B. Clauß für sein unermüdliches Interesse am Fortgang dieser Arbeit, seine wertvollen Anregungen, seine stetige Diskussionsbereitschaft und seine hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung von Orientierungsmessungen

Herrn Dr. R. Gutmann und seinen Mitarbeitern für die Unterstützung bei den Spinnversuchen, Herrn Dr. M. Schweizer für die freundliche Unterstützung bei den Polykondensationsversuchen, Frau Dipl.-Ing. (FH) J. Zürcher-Vogt und Frau S. Küttner für die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen von Ultradünnschnitten, Herrn Dr. F. Hermanutz für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen

sowie allen Kolleginnen und Kollegen der Institute für Textilchemie und Chemiefasern für das angenehme Arbeitsklima

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><u>Einleitung und Aufgabenstellung</u></b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b><u>Allgemeiner Teil</u></b> .....	<b>13</b>
2.1	<u>Struktur von Polymerfasern</u> .....	13
2.2	<u>Grundlagen zur Bestimmung der amorphen Orientierung in Polymeren</u> .....	14
2.2.1	<u>Indirekte Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung</u> .....	15
2.2.2	<u>Online-Bestimmung der amorphen Orientierung mittels der Methode der polarisierten Fluoreszenz</u> .....	19
2.2.3	<u>Fluoreszenz</u> .....	21
2.2.4	<u>Polymere mit fluoreszierenden Eigenschaften</u> .....	23
2.2.5	<u>Niedermolekulare fluoreszierende Sondenmoleküle im Polymer</u> .....	26
2.3	<u>Struktur und physikalische Eigenschaften von speziellen Faserpolymeren</u> .....	33
2.3.1	<u>Polyamid 6 und Polyamid 6.6</u> .....	33
2.3.2	<u>Polypropylen</u> .....	37
2.4	<u>Physikalische Beschreibung der Orientierung von Makromolekülen</u> .....	39
2.5	<u>Polarisation und Anisotropie</u> .....	43
2.5.1	<u>Oszillatormodell für ein optisch anisotropes Molekül</u> .....	43
2.5.2	<u>Erweitertes Modell von Nomura und Kawai unter Berücksichtigung nichtidealer optischer Anisotropie</u> .....	46
2.6	<u>Zusammenhang zwischen molekularer Orientierung und Kristallisation</u> .....	48
2.6.1	<u>Kristallisationsmechanismen</u> .....	48
2.6.2	<u>Thermodynamische Grundlagen zur Beschreibung der Kristallisation</u> .....	50
2.6.3	<u>Einfluss der molekularen Orientierung auf die Kristallisation</u> .....	52
2.6.4	<u>Zusammenhang zwischen kristalliner und amorpher Orientierung</u> .....	56
2.6.5	<u>Morphologie teilkristalliner Polymerfasern</u> .....	58
2.7	<u>Schmelzspinnen von Polymeren</u> .....	61
<b>3</b>	<b><u>Spezieller Teil</u></b> .....	<b>65</b>
3.1	<u>Spektroskopische Untersuchungen</u> .....	65
3.1.1	<u>Verteilung der Sondenmoleküle im Polymer</u> .....	65

3.1.2	<a href="#"><u>Einfluss der Umgebungsmatrix auf die optischen Sondereigenschaften</u></a>	66
3.2	<a href="#"><u>Untersuchungen an PET-Fasern</u></a>	71
3.2.1	<a href="#"><u>Indirekte Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PET-Fasern</u></a>	71
3.2.2	<a href="#"><u>Vergleich der Materialeigenschaften von undotierten und dotierten unverstreckten PET-Fasern</u></a>	74
3.2.2.1	<a href="#"><u>Doppelbrechung von unverstreckten PET-Fasern</u></a>	74
3.2.2.2	<a href="#"><u>Dichte und Kristallinität von unverstreckten PET-Fasern</u></a>	76
3.2.2.3	<a href="#"><u>Kristallitorientierung von unverstreckten PET-Fasern</u></a>	78
3.2.2.4	<a href="#"><u>Mechanische Eigenschaften von unverstreckten PET-Fasern</u></a>	82
3.2.3	<a href="#"><u>Methode der polarisierten Fluoreszenz zur direkten Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PET-Fasern</u></a>	84
3.2.4	<a href="#"><u>Orientierungsuntersuchungen an verstreckten PET-Fasern</u></a>	89
3.2.5	<a href="#"><u>Vergleich der Materialeigenschaften von undotierten und dotierten verstreckten PET-Fasern</u></a>	93
3.2.5.1	<a href="#"><u>Doppelbrechung von verstreckten PET-Fasern</u></a>	93
3.2.5.2	<a href="#"><u>Dichte und Kristallinität von verstreckten PET-Fasern</u></a>	94
3.2.5.3	<a href="#"><u>Kristallitorientierung von verstreckten PET-Fasern</u></a>	95
3.2.5.4	<a href="#"><u>Mechanische Eigenschaften von verstreckten PET-Fasern</u></a>	97
3.3	<a href="#"><u>Untersuchungen an PA 6-Fasern</u></a>	98
3.3.1	<a href="#"><u>Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PA 6-Fasern</u></a>	99
3.3.2	<a href="#"><u>Doppelbrechung von unverstreckten PA 6-Fasern</u></a>	103
3.3.3	<a href="#"><u>Dichte von unverstreckten PA 6-Fasern</u></a>	105
3.3.4	<a href="#"><u>Mechanische Eigenschaften von unverstreckten PA 6-Fasern</u></a>	106
3.3.5	<a href="#"><u>Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung von verstreckten PA 6-Fasern</u></a>	107
3.3.6	<a href="#"><u>Doppelbrechung von verstreckten PA 6-Fasern</u></a>	109
3.3.7	<a href="#"><u>Dichte von verstreckten PA 6-Fasern</u></a>	110
3.3.8	<a href="#"><u>Mechanische Eigenschaften von verstreckten PA 6-Fasern</u></a>	112
3.4	<a href="#"><u>Untersuchungen an PA 6.6-Fasern</u></a>	114
3.4.1	<a href="#"><u>Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PA 6.6-Fasern</u></a>	114

3.4.2	<a href="#">Doppelbrechung von unverstreckten PA 6.6-Fasern</a>	120
3.4.3	<a href="#">Dichte und Kristallinität von unverstreckten PA 6.6-Fasern</a>	121
3.4.4	<a href="#">Kristallorientierung von unverstreckten PA 6.6-Fasern</a>	123
3.4.5	<a href="#">Mechanische Eigenschaften von unverstreckten PA 6.6-Fasern</a>	125
3.4.6	<a href="#">Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung von verstreckten PA 6.6-Fasern</a>	126
3.4.7	<a href="#">Doppelbrechung von verstreckten PA 6.6-Fasern</a>	127
3.4.8	<a href="#">Dichte und Kristallinität von verstreckten PA 6.6-Fasern</a>	127
3.4.9	<a href="#">Mechanische Eigenschaften von verstreckten PA 6.6-Fasern</a>	129
3.5	<a href="#">Untersuchungen an PP-Fasern</a>	130
3.5.1	<a href="#">Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PP-Fasern</a>	130
3.5.2	<a href="#">Doppelbrechung von unverstreckten PP-Fasern</a>	135
3.5.3	<a href="#">Dichte und Kristallinität von unverstreckten PP-Fasern</a>	137
3.5.4	<a href="#">Kristallorientierung von unverstreckten PP-Fasern</a>	138
3.5.5	<a href="#">Mechanische Eigenschaften von unverstreckten PP-Fasern</a>	140
3.5.6	<a href="#">Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung von verstreckten PP-Fasern</a>	141
3.5.7	<a href="#">Doppelbrechung von verstreckten PP-Fasern</a>	143
3.5.8	<a href="#">Dichte und Kristallinität von verstreckten PP-Fasern</a>	143
3.5.9	<a href="#">Mechanische Eigenschaften von verstreckten PP-Fasern</a>	145
<b>4</b>	<b><a href="#">Zusammenfassung</a></b>	<b>146</b>
<b>5</b>	<b><a href="#">Summary</a></b>	<b>150</b>
<b>6</b>	<b><a href="#">Experimenteller Teil</a></b>	<b>158</b>
6.1	<a href="#">Eingesetzte Materialien</a>	158
6.1.1	<a href="#">Fluoreszenzsonde</a>	158
6.1.2	<a href="#">Polykondensationssynthese von dotiertem PET-Granulat</a>	158
6.1.3	<a href="#">Polymergranulate</a>	159
6.2	<a href="#">Spinnanlage und Spinnbedingungen</a>	160
6.3	<a href="#">Verstreckbedingungen</a>	161
6.4	<a href="#">Anfertigung von Faserquerschnitten und Fluoreszenzmikroskopie</a>	162

<u>6.5</u>	<u>Spektroskopische Untersuchungen</u> .....	162
<u>6.6</u>	<u>Messgerät zur Bestimmung der amorphen Orientierung</u> .....	163
<u>6.7</u>	<u>Bestimmung der Fasereigenschaften</u> .....	164
6.7.1	Doppelbrechung .....	164
6.7.2	Dichte/Kristallinität .....	164
6.7.3	Röntgenuntersuchungen .....	165
6.7.4	Indirekte Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung .....	166
6.7.5	Zugprüfung .....	167
<b><u>7</u></b>	<b><u>Tabellenanhang zu den Fasereigenschaften</u></b> .....	<b>168</b>
<b><u>8</u></b>	<b><u>Literatur</u></b> .....	<b>176</b>

# Abkürzungsverzeichnis

## Allgemein verwendete Abkürzungen

PET	Polyethylenterephthalat
PA 6	Polyamid 6
PA 6.6	Polyamid 6.6
i-PP	isotaktisches Polypropylen
PE	Polyethylen
WAXD	Wide Angle X-ray Diffraction
VPBO	2,2'-(vinylendi-p-phenylene)bis-benzoxazole
n	Brechungsindex
N	Anzahl der polarisierbaren Struktureinheiten bzw. der Atome pro Volumeneinheit
$\alpha$	Polarisierbarkeit der Bindungselektronen
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
$\Delta n$	Doppelbrechung
$\Delta \epsilon$	Gangunterschied
d	Faserdicke
$\chi$	Volumenanteil der Kristallbereiche
$\Delta n_c^0$	intrinsische Doppelbrechung der kristallinen Bereiche bei vollständiger Orientierung ( $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1 \Leftrightarrow f = 1$ )
$\Delta n_a^0$	intrinsische Doppelbrechung der amorphen Bereiche bei vollständiger Orientierung ( $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1 \Leftrightarrow f = 1$ )
$f_c$	kristalliner Orientierungsfaktor
$f_a$	amorpher Orientierungsfaktor
$\tilde{n}$	Dichte einer Substanz
$\tilde{n}_c$	Dichte einer vollständig kristallinen Substanz
$\tilde{n}_a$	Dichte einer vollständig amorphen Substanz
V	Volumen der Einheitszelle
$N_L$	Avogadro-Zahl
$A_i$	Atommasse
$\epsilon$	Wellenlänge



$r_0$	Anisotropiefaktor
$\acute{\alpha}$	Winkel zwischen dem $\pi - \pi^*$ -Übergangsmoment und der Längsachse des Fluoreszenzmoleküls
XYZ	äußeres, festes Koordinatensystem
$\theta, \phi, \psi$	Eulersche Winkel
$N(\theta, \phi, \psi)$	Dichtefunktion für Orientierungsverteilung
$P_n$	Legendrepolynome
$a_n$	Entwicklungskoeffizienten
$\langle \dots \rangle$	Mittelwert, Erwartungswert
$P_2, P_4$	Momente der Orientierungsverteilungsfunktion
$f$	Hermans'scher Orientierungsfaktor
$\acute{\Phi}$	Gewichtsfaktor der Anisotropie von Absorption
$K, K'$	Material- und Gerätekonstanten bei Intensitätsmessung
$M$	Richtungsvektor der Molekülachse
$P$	Polarisationsvektor des Primärstrahls
$Q$	Polarisationsvektor des Fluoreszenzlichts
$I_{PQ}$	richtungsbezogene Intensität

## Kapitel 2.6

$\Gamma$	Volumenanteil des zur Zeit $t$ noch unveränderten Materials
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$n$	Avrami-Exponent
$H_a, S_a$	Enthalpie bzw. Entropie pro Kettensegment in der amorphen Phase
$H_c, S_c$	Enthalpie bzw. Entropie pro Kettensegment in der kristallinen Phase
$\acute{A}H, \acute{A}S$	Gleichgewichtsenthalpie, -entropie
$T_m$	Gleichgewichtsschmelztemperatur
$F_{\text{Keim}}$	freie Energie eines Keims
$F_1$	freie Energie eines kinetischen Elements
$\acute{A}F(g)$	freie Keimbildungsenergie
$\Theta = (\theta, \eta)$	Orientierung der Kristallitachse oder des Kettensegments im Bezug auf festes, äußeres Koordinatensystem XYZ

$\eta$	Polarwinkel
$\theta$	Winkel zwischen dem Kristallit bzw. Kettensegment l und der Faserachse X
$\ddot{A}$	Toleranzwinkel für die Anlagerung eines Kettensegments an einen Keim
$\Delta\tilde{F}(g, \Theta)$	orientierungsabhängige freie Keimbildungsenergie
$g$	Keimgröße, Anzahl der kinetischen Elemente in einem Keim
$a$	Oberflächenenergie pro kinetisches Element
$\ddot{A}f$	freie Volumenenergie pro kinetisches Element
$\ddot{A}f_{\text{con}}$	Änderung der Konformationsenergie eines Makromoleküls durch die Kristallisation eines Kettensegments
$\Delta\tilde{f}(\Theta)$	orientierungsabhängige freie Volumenenergie pro kinetischem Element
$g^*$	kritische Keimgröße
$\ddot{A}F^*$	maximale (kritische) freie Nukleierungsenergie
$\delta H, \delta S$	orientierungsinduzierte Zunahme von $\ddot{A}H$ bzw. $\ddot{A}S$
$\delta f$	orientierungsinduzierte Zunahme von $\ddot{A}f$
$h$	Kettenendenvektor
$l$	Kettensegmentvektor
$N$	Anzahl von Kettensegmenten
$W_0(h)$	Kettenendenvektorenverteilung eines nicht deformierten Systems
$W(h)$	Kettenendenvektorenverteilung eines Systems nach der Deformation
$\dot{N}$	Keimbildungsrate
$k$	Boltzmann Konstante
$w_a(\Theta)$	Orientierungsverteilung von amorphen Kettensegmenten
$w_c(\Theta)$	Orientierungsverteilung von Kettensegmenten in kristalliner Phase
$j(\Theta)$	orientierungsabhängige Keimbildungsrate

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Entwicklung von neuen Polymeren ist sehr kosten- und zeitintensiv. Als Alternative bietet sich an, den schon bekannten Materialien durch gezielte Veränderung von Verfahrensparametern neue Eigenschaften zu verleihen. Speziell beim Schmelzspinnen von Fasern aus synthetischen Polymeren geht der Trend immer mehr in Richtung der Optimierung bzw. Modifizierung von Spinnprozessen, um dadurch das Einsatzgebiet von Polymertypen wie z.B. Polyethylterephthalat PET, Polyamid 6 (PA 6) und Polyamid 6.6 (PA 6.6) sowie Polypropylen (PP) zu erweitern [1].

Um solche Modifizierungen vornehmen zu können, müssen genaue Informationen über die übermolekulare Struktur der Faser vorliegen. Eine der wichtigsten Informationen ist zweifelsohne die Orientierung der Makromoleküle in den nichtkristallinen Bereichen der Faser. Diese Orientierung in den nichtkristallinen Bereichen wird oft in der Literatur „amorphe Orientierung“ genannt. Die Vororientierung in der amorphen Phase ist für die beim Verstrecken bzw. beim Spinnprozess auftretende spannungsinduzierte Kristallisation verantwortlich. Sie hat außerdem einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und das färberische Verhalten der Faser.

Die amorphe Orientierung konnte bisher nur indirekt durch eine Kombination von Röntgenweitwinkelmessungen (WAXD) und Doppelbrechungsmessungen bestimmt werden. Die WAXD-Messung liefert die mittlere Kristallitorientierung und die Doppelbrechung gibt den Mittelwert der Gesamtorientierung der Makromoleküle in kristallinen und amorphen Bereichen an. Der Wert für die amorphe Orientierung wird dann durch Differenzbildung unter Berücksichtigung der Kristallinität berechnet. Die Kristallinität wird in der Regel über Dichtemessungen ermittelt.

Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und mit großen Fehlern behaftet, weil verschiedene Messmethoden miteinander kombiniert werden müssen. Außerdem ist es sehr zeitintensiv und daher nicht zur Online-Überwachung bei einem Spinnprozess geeignet.

Am Institut für Chemiefasern in Denkendorf wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Informations- und Datenverarbeitung (IITB) in Karlsruhe ein Messgerät entwickelt, mit dem die amorphe Orientierung von PET-Fasern online beim Spinnprozess gemessen werden kann [2]. Die Bestimmung der amorphen Orientierung basiert auf der Messung der polarisierten Fluoreszenz von optisch anisotropen Molekülsegmenten. Beim PET sind diese „Fluoreszenzsonden“ von Hause aus vorhanden, d.h. sie sind Bestandteil der Makromoleküle (intrinsische Sonden).

Die Anwendung dieser Methode ist auch bei den Polymeren möglich, die keine intrinsischen Sonden besitzen, indem vor oder nach dem Spinnprozess geringe Mengen von geeigneten fluoreszierenden Molekülen (extrinsischen Sonden) in das Polymer eingebracht werden. Diese Sondenmoleküle lagern sich im Idealfall an die Molekülketten in den amorphen Bereichen der Faser an und ermöglichen somit die Bestimmung der mittleren amorphen Orientierung. Die Fluoreszenzsonden sollten starre, stäbchenförmige Moleküle sein, deren optische Eigenschaften durch die Deformation der sie umgebenden Matrix nicht beeinflusst werden. Da die Zugabe vor dem Spinnprozess oder während der Polykondensation erfolgt, müssen die Verbindungen thermisch sehr stabil sein. 4,4'-(Dibenzoxazolyl)stilben (Eastobrite OB1, Eastman Kodak, in der Literatur auch als VPBO bezeichnet) hat ausgezeichnete thermische und optische Eigenschaften [3] und wird oft als extrinsische Fluoreszenzsonde eingesetzt.

An PET wurde im Rahmen eigener Arbeiten die amorphe Orientierung durch zusätzlichen Einbau von Eastobrite OB1 mittels der Methode der intrinsischen und der extrinsischen Fluoreszenz bestimmt [4]. Die ermittelten Werte zeigen, dass die mittlere Orientierung der Sondenmoleküle mit der mittleren Orientierung von Polymerketten in den amorphen Bereichen sehr gut übereinstimmt.

Auf dieser Basis sollen detaillierte und systematische Untersuchungen durchgeführt werden, um festzustellen, ob die eingebauten Sondenmoleküle die Strukturbildung der PET-Fasern während des Spinnprozesses beeinflussen. Dazu werden die Polyeigenschaften wie Dichte, Doppelbrechung, Kristallorientierung und Höchstzugkraft an dotierten und undotierten Fasern untersucht und miteinander verglichen. Die bei PET-Fasern gefundene Übereinstimmung der Orientierungswerte, die auf zwei verschiedenen Fluoreszenzsonden basieren, ist entscheidend für die Übertragung der Messmethode auf nicht fluoreszierende Polymere.

Eastobrite OB1 soll als Sondenmolekül PA 6, PA 6.6 und PP zugemischt und das dotierte Polymergranulat bei verschiedenen Spinn Geschwindigkeiten und Verstreckverhältnissen zu Fasern verarbeitet werden. Die Bestimmung der amorphen Orientierung erfolgt online während des Spinnprozesses und offline nach dem Verspinnen bzw. Verstecken. Die mit Hilfe der Fluoreszenzmethode gemessenen Orientierungswerte sollen dann mit den Ergebnissen verglichen werden, die durch Einsatz der sogenannten „indirekten Methode“ gewonnen wurden.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Struktur von Polymerfasern

In dem einleitenden Kapitel werden amorphe und kristalline Orientierung erwähnt. Um diese Begriffe besser verstehen zu können, soll an dieser Stelle auf den strukturellen Aufbau der Faser eingegangen werden. Dazu gibt es verschiedene Modellvorstellungen, die aber immer einen Grenzfall beschreiben und als Hilfestellung für die Erklärung von Polymereigenschaften dienen.

Abbildung 2.1-1 stellt das 2-Phasen-Modell nach Hess und Kiesig [5, 6] dar, das in der Literatur am häufigsten zur Beschreibung von Faserstrukturen angewandt wird.

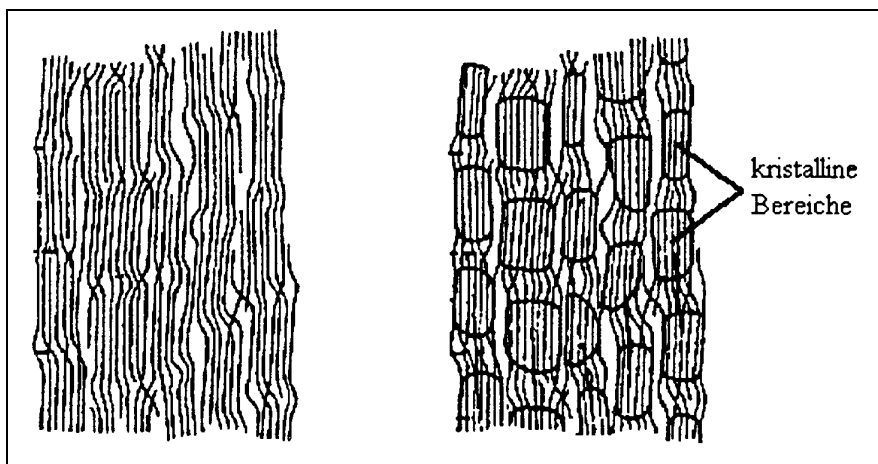


Abbildung 2.1-1: Fasermodell nach Hess und Kiesig [5, 6]

Wie Abbildung 2.1-1 zeigt, enthält eine Faser nebeneinander Bereiche mit nahezu parallel angeordneten Polymerketten und Bereiche mit weniger geordneten Ketten. In den wohlgeordneten oder kristallinen Bereichen sind die Molekülketten räumlich periodisch als Kristalle angeordnet. Innerhalb der Kristallite besitzen sie eine einheitliche Orientierung.

Die Polymerketten, die in den weniger geordneten oder amorphen Bereichen liegen, können ebenfalls eine Vorzugsrichtung aufweisen. In diesen Bereichen gibt es zum einen Makromoleküle, die mit engen oder lockeren Schlaufen in den gleichen Kristallbereich zurückkehren, zum anderen solche, die in Faserrichtung aufeinander folgende Kristallite mehr oder weniger gestreckt miteinander verbinden (sogenannte „tie-Moleküle“). Die amorphen, weniger geordneten Bereiche enthalten außerdem eine Vielzahl loser Kettenenden.

Diese Aufteilung in die kristalline und die amorphe Phase ist eine idealisierte Betrachtungsweise, weil man sich dessen bewusst sein muss, dass die Grenzen zwischen „kristallinen“ und „amorphen“ Bereichen fließend sind. In weiteren Betrachtungen wird dieses Modell aber beibehalten, da es eine vereinfachte Interpretation der Faserstruktur ermöglicht.

## **2.2 Grundlagen zur Bestimmung der amorphen Orientierung in Polymeren**

Die Anordnung von amorphen und kristallinen Bereichen und deren Volumenverhältnis werden hauptsächlich durch die Verstreck- und Spinnbedingungen sowie eventuell nachfolgende Verarbeitungsprozesse bestimmt. Die Orientierung von Kettenmolekülen spielt dabei eine herausragende Rolle, weil gewisse Materialeigenschaften dadurch bewusst eingestellt werden können. Kristallisiert das Polymer zu einem bestimmten Prozentsatz, wird das mechanisch-thermische Verhalten nicht nur von dem kristallinen Anteil, sondern auch von dem nicht kristallisierten amorphen Anteil und – sogar in besonderer Weise – von dessen Orientierung bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass sich die amorphe Orientierung auf die Zug- und Reißfestigkeit, die Reißdehnung, den Schrumpf, die Abriebfestigkeit und andere mechanische Parameter der Faser auswirkt. Darüber hinaus beeinflusst sie die Diffusion von Gasen, Flüssigkeiten und Farbstoffen. Die Frage ist nun, welche experimentellen Möglichkeiten es gibt, den Orientierungszustand teilkristalliner Polymere zu bestimmen und dabei entsprechend der Modellvorstellung (Abbildung 2.1-1) den kristallinen und den amorphen Anteil zu berücksichtigen.

Es sind spektroskopische Verfahren wie z.B. polarisierte Fluoreszenz und IR-Dichroismus bekannt, die zwischen Kettensegmenten in der amorphen Phase bzw. in der kristallinen Phase differenzieren können und somit eine direkte Bestimmung der amorphen Orientierung ermöglichen. Bisher wurden aber aus messtechnischen Gründen zur Bestimmung der amorphen Orientierung am häufigsten indirekte Methoden eingesetzt.

## 2.2.1 Indirekte Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung

Mit steigender Spinnengeschwindigkeit orientieren sich die amorphen Bereiche zunehmend in Faserrichtung. Auch beim Verstreckvorgang zeigt sich eine Erhöhung der amorphen Orientierung. Qualitative Hinweise auf diese Zunahme ergeben sich aus der Auswertung von Röntgendiagrammen. Die Anisotropie des amorphen Halos erlaubt eine grobe Abschätzung des Orientierungszustands von amorphen Kettensegmenten [7].

Quantitative Angaben über die amorphe Orientierung erhält man durch Kombination der Doppelbrechung, der Kristallorientierung und der Kristallinität einer Faserprobe. Die Doppelbrechung liefert zunächst die Bruttoorientierung aller kristallinen und amorphen Bereiche [8]. Sie beruht auf der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Wenn eine Lichtwelle die Materie ohne nennenswerte Absorption durchläuft, beeinflusst sie die räumliche Verteilung der Elektronen, indem sie elektrische Dipole induziert. Mikroskopisch gesehen ist die Wechselwirkung des Feldvektors der einfallenden Lichtwelle mit z.B. den Bindungselektronen der Polymerkette parallel zur Bindungsrichtung größer als senkrecht dazu. Bei isotropen Materialien, deren Kettensegmente in allen Raumrichtungen gleichverteilt sind, hebt sich dieser Effekt makroskopisch auf. Bei anisotropen Proben ist der mikroskopische Unterschied in der Wechselwirkung parallel bzw. senkrecht zur Bindungsrichtung des Makromoleküls makroskopisch sichtbar.

Betrachtet man ein doppelbrechendes Material (Faser, Film...), wird ein senkrecht auftreffender Lichtstrahl in zwei Teilstrahlen aufgespaltet, denen unterschiedliche Brechungsindizes zugeordnet sind, weil sich je nach Ausbreitungsgeschwindigkeit und Polarisationszustand der Lichtwelle verschiedene Phasengeschwindigkeiten einstellen.

Die Lorentz-Lorenz-Beziehung verknüpft die mikroskopische Größe Polarisierbarkeit mit dem makroskopisch messbaren Brechungsindex:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3} \frac{Na}{\epsilon_0} \quad (2.2-1)$$

$\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Die Größe  $a$  kennzeichnet die Elektronen-Polarisierbarkeit, wobei  $N$  die Anzahl der polarisierbaren Struktureinheiten pro Volumeneinheit darstellt. Die doppelbrechende Eigenschaft einer Faser beruht also auf den unterschiedlichen Brechungsindizes für Licht, das parallel ( $n_{||}$ ) bzw. senkrecht ( $n_{\perp}$ ) zur Faserachse polarisiert ist (Abbildung 2.2-1).

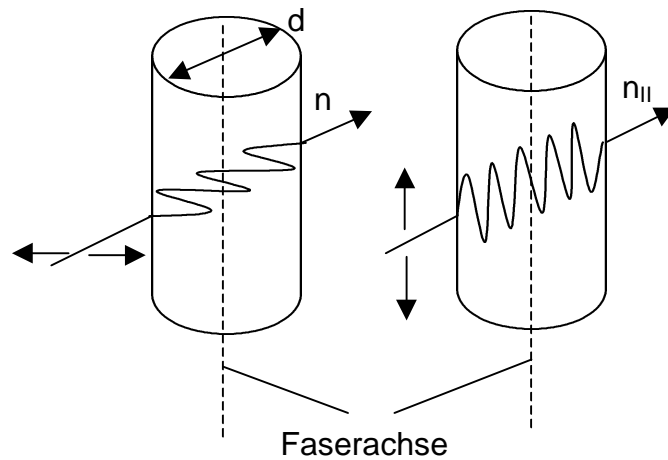


Abbildung 2.2-1: Brechungsindizes für Licht, das parallel ( $n_{II}$ ) bzw. senkrecht ( $n$ ) zur Faserachse polarisiert ist.

Die Doppelbrechung  $\Delta n$  ist dann definiert als:

$$\Delta n = n_{II} - n \quad (2.2-2)$$

Ein Polarisationsmikroskop liefert den Gangunterschied  $\Delta \lambda$ :

$$\Delta \lambda = d \Delta n \quad (2.2-3)$$

Dabei ist  $d$  die jeweils durchstrahlte Faserdicke und  $\lambda$  die benutzte Wellenlänge. Obwohl eine eventuelle Formdoppelbrechung durch Fibrillen oder Kristalllamellen keinesfalls ausgeschlossen werden kann, werden die Doppelbrechungsmessungen im allgemeinen ausschließlich auf die Molekülorientierung zurückgeführt, ohne dass dabei der Einfluss des Kristallisationsgrades auf die Bruttoorientierung aller kristallinen und nichtkristallinen Kettensegmente berücksichtigt wird. Die kristallinen Bereiche gehen wegen der Lorentz-Lorenz-Beziehung lediglich mit ihrer höheren Dichte bzw. Anzahl  $N$ , nicht aber mit ihrer Gestalt in die Überlegungen ein. Die kristallinen Bereiche sind dichter gepackt als die amorphen, so dass hier die Anzahl der polarisierbaren Struktureinheiten höher ist.



Für die Gesamtdoppelbrechung  $\ddot{A}n$  einer teilkristallinen Faser [9] ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\Delta n = \chi f_c \Delta n_c^0 + (1 - \chi) f_a \Delta n_a^0 \quad (2.2-4)$$

Dabei ist  $\chi$  der Kristallisationsgrad,  $f_c$  und  $f_a$  sind die Mittelwerte der Orientierungsverteilungsfunktionen der kristallinen und der amorphen Phase.  $\ddot{A}n_c^0$  und  $\ddot{A}n_a^0$  stellen die Doppelbrechung bei einer vollständigen Ausrichtung der Moleküle in den kristallinen und amorphen Bereichen dar.  $\ddot{A}n_c^0$  und  $\ddot{A}n_a^0$  lassen sich über die Lorentz-Lorenz-Beziehung aus den Polarisierbarkeiten berechnen oder nach einem von Samuels [10] entwickelten Verfahren experimentell bestimmen. Durch die Messung von  $\chi$ ,  $f_c$  und  $\ddot{A}n$  erhält man dann die Orientierung der amorphen Bereiche:

$$f_a = \frac{\Delta n - \chi f_c \Delta n_c^0}{(1 - \chi) \Delta n_a^0} \quad (2.2-5)$$

Der Kristallisationsgrad  $\chi$  wird über die Dichtemessung ermittelt. In den kristallinen Bereichen sind die Polymerketten in der Regel dichter gepackt, wobei der Unterschied zu den amorphen Bereichen nicht mehr als 15 % beträgt. Die größten Dichteunterschiede weisen Fasern aus unsubstituierten Polymerketten auf, wie z.B. Polyamid 6.6 und Polyethylen [11]. Im Gegensatz zu helixbildenden Polymeren kristallisieren diese in „all-trans“-Konformation mit besonders enger Packung der Ketten. Die Dichtekristallinität  $\chi$  berechnet sich aus der Dichte der Probe und den Dichten  $\bar{n}_c$  bzw.  $\bar{n}_a$  einer völlig kristallinen bzw. völlig amorphen Substanzen zu:

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2.2-6)$$

Die Dichte  $\bar{n}$  der Probe wird direkt mit einer Dichtegradientensäule bestimmt. Die Säule enthält eine Flüssigkeit, deren Dichte vom Meniskus bis zum Boden des Gefäßes kontinuierlich zunimmt. Die Flüssigkeiten können aus Salzlösungen oder aus Mischungen organischer Lösungsmittel bestehen. Sie müssen die zu untersuchende Probe benetzen, dürfen sie aber weder quellen noch lösen. Die zwei Lösungsmittel werden so gemischt,

dass sich die Dichte der resultierenden Flüssigkeit linear mit der Höhe der Flüssigkeitssäule ändert. Die Probe bleibt entsprechend ihrer Dichte in einer bestimmten Höhe schweben. Die Dichte  $\bar{n}_c$  einer völlig kristallinen Substanz wird über deren Röntgendiffraktogramm ermittelt. Sie berechnet sich aus dem Volumen  $V$  der Einheitszelle, der Anzahl  $N$  der in ihr enthaltenen Atome von jeweils der Atommasse  $A_i$  und der Avogadro-Zahl  $N_L$  zu:

$$\rho_c = \frac{\left(\sum_i N_i A_i\right)}{N_L V} \quad (2.2-7)$$

Durch Abschrecken von Polymerschmelzen wird versucht, amorphe Substanzen herzustellen. Alternativ kann man auch versuchen, die spezifischen Volumina  $v_a=1/\bar{n}_a$  der Schmelze über die Schmelztemperatur hinaus zu tieferen Temperaturen zu extrapolieren.

Der Mittelwert der Orientierungsverteilung der kristallinen Phase  $f_c$  wird mit der Methode der Röntgenweitwinkelstreuung bestimmt. Als Röntgenstrahlen bezeichnet man elektromagnetische Wellen, deren Wellenlänge  $\lambda$  etwa in dem Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-11}$  m liegt. Für die Aufklärung von Strukturen im atomaren Maßstab eignen sich Wellenlängen in der Größenordnung von 0.1-1 nm. Die einfallende elektromagnetische Welle regt Hüllenelektronen der Atome zu einer Dipolstrahlung gleicher Frequenz, aber unterschiedlicher Abstrahlrichtung an. Stehen eingestrahlte und von den Elektronen emittierte Wellen in fester Phasenbeziehung zueinander, können sie interferieren. Man spricht dann von elastischer, kohärenter oder Thompson-Streuung. Zur Strukturbestimmung misst man die Streuintensität als Funktion des Streuwinkels  $2\theta$  zwischen Primärstrahl und Streustrahl. Die makroskopisch beobachtbare Summe aller einzelnen Streueffekte bezeichnet man als Beugung. Bei Kristallen treten intensive, diskrete Beugungsmaxima durch konstruktive Interferenz auf. Die amorphen Bereiche teilkristalliner Polymere tragen mit einem breiten, diffusen Halo zur Streuintensität bei. Inelastische, inkohärente oder Compton-Streuung führt zu einer Veränderung der Wellenlänge und lässt die konstruktive Interferenz nicht zu, sondern bewirkt eine mit dem Streuwinkel zunehmende Untergrundstreuung.

Orientierte bzw. verstreckte Fasern liefern im Röntgenweitwinkeldiffraktogramm sichelförmige Reflexe. Die Sichellänge des Reflexes in azimuthaler Richtung spiegelt die Orientierungsverteilung der (hkl)-Gitterebenen-Normalen aller Kristallbereiche im

durchstrahlten Faservolumen wider. Bei der quantitativen Auswertung müssen die Kristallreflexe vom darunter liegenden amorphen Halo abgetrennt werden. Nach einem Verfahren von Wilchinsky [12] kann aus der Orientierungsverteilung voneinander unabhängiger Gitterebenen-Normalen auf die Kettenachsen geschlossen werden. Aus der Orientierungsverteilung  $I(\phi)$  folgt der quadratische Mittelwert  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  des Richtungscosinus  $\cos \phi$ :

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2(\phi) \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (2.2-8)$$

wobei  $\phi$  der Winkel zwischen der Kettenachse und der Faserachse ist.  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  nimmt den Wert 1 an, wenn alle Netzebenennormalen parallel zur Bezugsachse stehen, 1/3 bei statistischer Orientierung und 0, wenn die Netzebenennormalen senkrecht zur Bezugsachse stehen.

## 2.2.2 Online-Bestimmung der amorphen Orientierung mittels der Methode der polarisierten Fluoreszenz

Die Nachteile der indirekten Methode bestehen in sehr langen Messzeiten und großen Messfehlern. Die Ermittlung der benötigten Messwerte nimmt mehrere Tage in Anspruch, was eine Online-Untersuchung unmöglich macht. Wie anfangs erwähnt, wurde eine neue Messeinrichtung entwickelt, um sehr schnell genaue Informationen über die Orientierung der Polymerketten in der amorphen Phase erhalten zu können. Die gemessenen Werte lassen einen Rückschluss auf die strukturellen Veränderungen in der Faser während der unterschiedlichen Verarbeitungsprozesse zu und ermöglichen eine Vorhersage der mechanischen und färberischen Eigenschaften des fertigen Produkts.

Die neuentwickelte Messeinrichtung (Abbildung 2.2-2) besteht aus den drei Komponenten Lichtquelle, Chopper und Detektoreinheit [2].

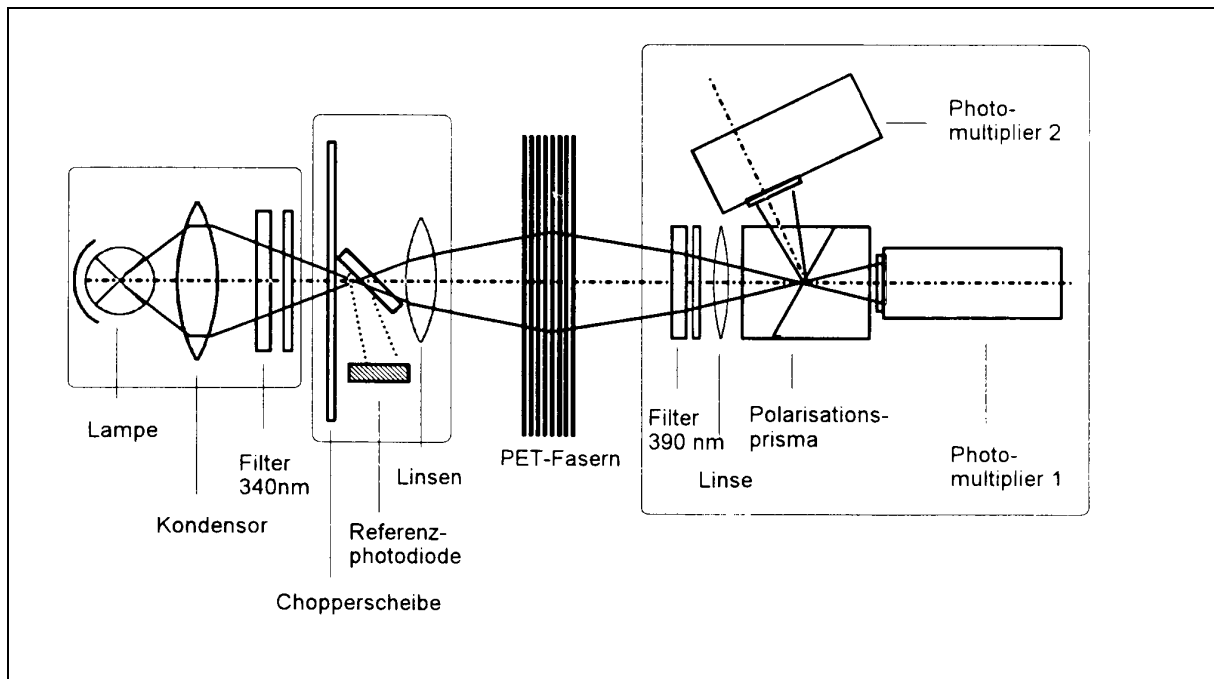


Abbildung 2.2-2: Schematischer Aufbau der Messeinrichtung

Eine 200 W Quecksilber-Xenon-Hochdrucklampe, die als Lichtquelle dient, erzeugt zusätzlich zum kontinuierlichen Xenonspektrum die Quecksilber-Peaks bei 334 nm und 365 nm. Um eine höhere Leuchtdichte zu erreichen, wurde hinter der Lampe ein sphärischer Spiegel angebracht, der die Strahlungsintensität um ca. 30 % steigert.

Der Wellenlängenbereich des einfallenden Lichtstrahls wird unter Verwendung einer Kombination aus einem Interferenzfilter und einem UV-Breitbandfilter, der nur UV-Licht durchlässt, auf den benötigten Bereich eingeschränkt.

Bei der Messung der intrinsischen Fluoreszenz von PET wird ein Interferenzfilter für 340 nm verwendet, während bei der Messung der extrinsischen Fluoreszenz (optischer Aufheller Eastobrite OB1) ein Interferenzfilter für 370 nm benötigt wird. Der gleiche UV-Breitbandfilter kann bei beiden Messungen eingesetzt werden. Durch diese Kombination wird das außerhalb der benötigten Anregungswellenlänge eingestrahle Licht ausreichend abgeschwächt.

Die abwechselnde Polarisation des Primärlichtstrahls wurde mit einer rotierenden Sektorscheibe (Chopper) realisiert. Die Sektoren sind mit einer Polarisationsfolie so beklebt, dass die Scheibe abwechselnd parallel und senkrecht zur Faserachse polarisiertes Licht erzeugt. In aufeinander folgenden gleich langen Zeitintervallen wird der Lichtstrahl also periodisch parallel und senkrecht zur Faserachse polarisiert.

In der Detektoreinheit befindet sich ein Glan-Thompson-Prisma, das die gleichzeitige Messung der parallel und senkrecht polarisierten Komponenten des Fluoreszenzlichtes ermöglicht. Das Fluoreszenzlicht wird in seine parallel und senkrecht zur Faserachse polarisierten Komponenten aufgespaltet und dann getrennt mit zwei Photomultipliern gemessen. Um das Störlicht des Primärstrahls am Detektor auszuschließen, sind vor dem Polarisationsprisma ein Interferenzfilter und ein Verbundfilter, welcher die Wellenlängen des Lichts unterhalb der zu messenden Fluoreszenz abblockt, eingesetzt.

Für die intrinsische Fluoreszenz von PET benötigt man einen Interferenzfilter für 390 nm und einen Glasverbundfilter, der das Licht mit Wellenlängen kleiner 380 nm nicht durchlässt. Die Emission der extrinsischen Fluoreszenz von Fluoreszenzsonden (optischer Aufheller Eastobrite OB1) erreicht ein Maximum um 435 nm, je nach Polarität des umgebenden Polymers. Um diesen Wellenlängenbereich einzuschränken, wird ein Interferenzfilter für 450 nm und ein Glasverbundfilter, das das Licht mit Wellenlängen kleiner als 435 nm abblockt, verwendet. Bei 450 nm wird zwar nicht die höchste Intensität detektiert, allerdings wird auf diese Weise die intrinsische Fluoreszenz vom PET vollkommen unterdrückt.

Die Apparatur ist so konstruiert, dass man die Empfindlichkeit der Detektoreinheit manuell regeln kann. Die Messsignale werden an einen PC weitergeleitet, wo sie gespeichert und ausgewertet werden können. Die Messfrequenz beträgt 1 s.

### 2.2.3 Fluoreszenz

Die neuentwickelte Online-Messtechnik zur Bestimmung der amorphen Orientierung basiert auf fluoreszierenden Eigenschaften des Probenmaterials. Als Fluoreszenz wird die Emission eines Photons durch ein elektronisch angeregtes Molekül bezeichnet, wenn der Elektronenübergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität erfolgt (Abbildung 2.2-3). Die durch Absorption eines Lichtquants vom Molekül aufgenommene Energie wird sehr schnell in Form strahlungsloser und thermischer Deaktivierung teilweise abgegeben. Im allgemeinen gilt nur für den tiefsten angeregten Singulettzustand  $S_1$ , dass die Geschwindigkeit der Energieabgabe durch Emission mit derjenigen der strahlungslosen Deaktivierung vergleichbar ist. In der Regel ist daher die emittierte Strahlung um den strahlungslos abgegebenen Energiebetrag energieärmer und damit entsprechend langwelliger als die absorbierte Strahlung.

Die Form der Absorptionsbande und der Emissionsbande werden in gleicher Weise durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmt, da der Kernabstand während des Elektronenübergangs konstant bleibt. Das hat zur Folge, dass die als Stokes-Verschiebung bezeichnete Verschiebung des Emissionsmaximums gegenüber dem Absorptionsmaximum von der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes und des angeregten Zustandes abhängig ist [13].

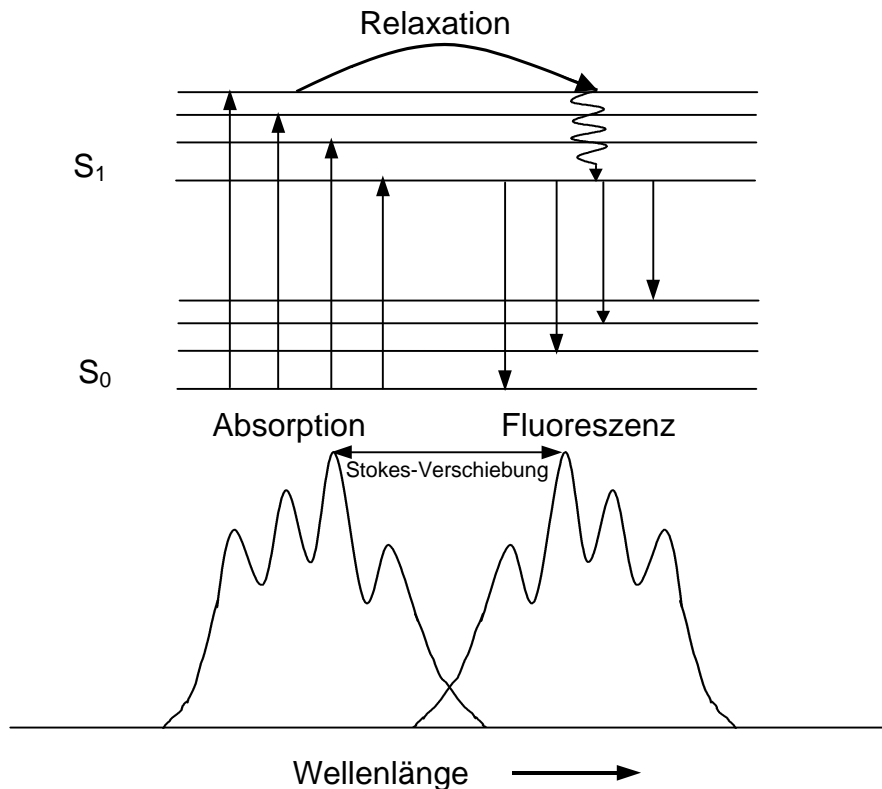


Abbildung 2.2-3: Schematische Darstellung eines Absorptions- und Fluoreszenzspektrums und des entsprechenden Termschemas

Das Absorptionsspektrum repräsentiert die bei einer Wellenlänge gemessene Fluoreszenzintensität bei Anregung über einen größeren Wellenlängenbereich. Das Fluoreszenzspektrum dagegen repräsentiert die bei einer Wellenlänge angeregte und über einen größeren Wellenlängenbereich detektierte Fluoreszenzintensität. Das Maximum des Anregungsspektrums stellt also die günstigste Wellenlänge zur Anregung dar, während das Maximum des Fluoreszenzspektrums die günstigste Wellenlänge zur Detektion der Fluoreszenz angibt.

Die Lichtabsorption beruht auf einer Anregung eines  $\pi$ - oder n (nichtbindenden)-Elektrons, das durch ein Lichtquant in eine energiereichere, leere Bahn vom  $\pi^*$ -Typ befördert wird ( $\pi$ -

$\pi^*$ -Absorption bzw.  $n-\pi^*$ -Absorption). Bei komplexeren aromatischen Systemen sind die  $\pi-\pi^*$ -Übergänge energetisch günstiger, weil eine bessere Überlappung der  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitale möglich ist. Da die  $\pi-\pi^*$ -Übergänge infolgedessen wesentlich kurzlebiger sind und die Wahrscheinlichkeit eines intersystem-crossing in den Tripletzustand klein ist, geht die Fluoreszenz in der Regel von  $\pi$ -Zuständen aus [14]. Während einer  $\pi-\pi^*$ -Absorption oder -Emission werden Elektronen parallel zur Molekülebene bewegt. Dies bedeutet, dass in einem fixierten Molekül ein Lichtquant geeigneter Energie nur dann einen  $\pi-\pi^*$ -Übergang bewirken kann, wenn seine elektrische Feldstärke eine Komponente in der Molekülebene hat. Analog können bei der Fluoreszenz nur Lichtquanten bestimmter Polarisationsrichtung relativ zum Molekül emittiert werden.

Die Quantenmechanik liefert die Aussage, dass intensive optische Übergänge, wie sie an organischen Molekülen beobachtet werden, elektronische Dipolübergänge sind. Das Übergangsmoment hat innerhalb eines Moleküls eine definierte Orientierung. Klassisch kann man dies durch eine „Dipolantenne“ oder einen „Elektronenoszillator“ beschreiben, die auf eine bestimmte Frequenz des Lichtquants abgestimmt sind und eine feste Lage im Molekülgerüst haben. Zu jeder Absorptions- und Emissionsfrequenz gehört ein eigener „Oszillator“ [15].

## 2.2.4 Polymere mit fluoreszierenden Eigenschaften

Die Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung ist seit den sechziger Jahren bekannt [16]. Die in diesen Arbeiten verwendeten Faser- oder Filmproben enthielten einen optischen Aufheller, der vor der Messung entweder durch Diffusion oder Zumischen in der Schmelze in die Proben eingebracht wurde. In den achtziger Jahren hat man angefangen, sich verstärkt mit Polymeren zu beschäftigen, die fluoreszierende Kettensegmente besitzen [17, 18, 19]. Die Idee war, diese Eigenschaft auszunutzen, um die amorphe Orientierung ohne Zugabe von Fluorochromen bestimmen zu können. Die Untersuchungen an PET haben gezeigt, dass dieser Effekt von den Terephthaleinheiten des PET-Moleküls, also einem Bestandteil der Polymerketten selbst, hervorgerufen wird (Abbildung 2.2-4). Da diese Fluoreszenz ketteneigen ist, wird sie intrinsische Fluoreszenz genannt [20].

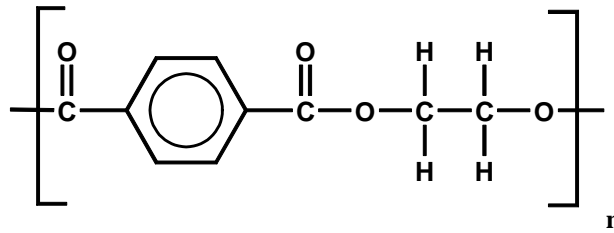


Abbildung 2.2-4: PET-Makromolekül

Der Energietransfer beim Fluoreszenzvorgang kann auf verschiedenen Wegen erfolgen [17] (Abbildung 2.2-5):

a) Monomer-Fluoreszenz:

Eine einzelne Monomereinheit wird durch Energiezufuhr angeregt. Beim Übergang vom angeregten in den Grundzustand wird ein Teil dieser Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung freigesetzt.

b) Excimer-Fluoreszenz:

Diese entsteht dadurch, dass eine angeregte Monomereinheit mit einer Monomereinheit im Grundzustand eine neue Moleküleinheit bildet. Es wird angenommen, dass im Excimer das angeregte und das nicht angeregte Molekül in Form eines „Sandwich“ flach aufeinander liegen. Die Anregungsenergie wird aus diesem neuen Molekülverband als Fluoreszenzstrahlung abgegeben [21].

c) Dimer-Fluoreszenz:

Zwei Monomereinheiten, die sich im Grundzustand befinden, lagern sich parallel aufeinander an und bilden eine neue Moleküleinheit. Dieses Dimer wird dann durch Energiezufuhr in einen angeregten Zustand versetzt.



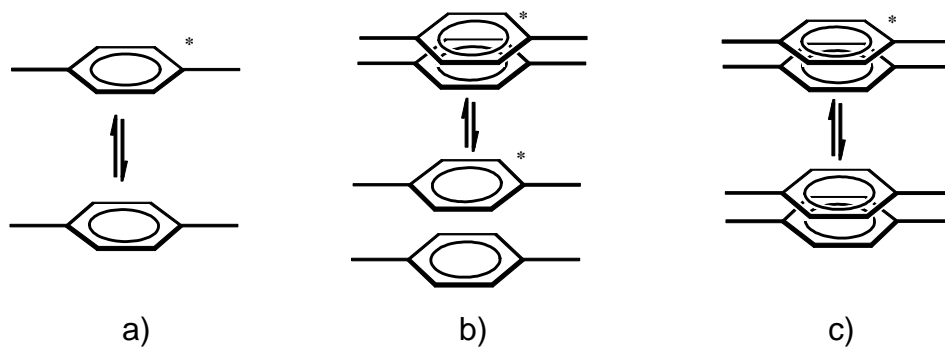


Abbildung 2.2-5: Verschiedene Anregungszustände des PET-Moleküls  
 a) Monomer-Fluoreszenz  
 b) Excimer-Fluoreszenz  
 c) Dimer-Fluoreszenz

Welcher Energie-Transfermechanismus stattfindet, das heißt welche Art von Fluoreszenz auftritt, hängt in hohem Maße von der Anregungswellenlänge ab. Im Wellenlängenbereich von 340 nm beruht die Fluoreszenz auf Dimerbildung im Grundzustand [18], [22]. Die Anregungsenergie wird durch wechselseitigen Elektronenaustausch übertragen. Die Reichweite dieser Wechselwirkungen ist klein und erfordert eine direkte „Berührung“ der Moleküle [14]. Daher ist eine weitgehende Überlappung der Terephthaleinheiten erforderlich.

In den kristallinen Bereichen von PET erlaubt die Geometrie der Elementarzelle keine Überlappung der Benzolringe [23]. PET kristallisiert triklin (Abbildung 2.2-6) mit überwiegend gestreckten Ketten, wobei die Esterdipole durch elektronische Stabilisierung in der Ebene der Benzolringe liegen. Die Gitterzelle enthält nur eine Monomereinheit. Zwischen den Atomen der benachbarten Moleküle wirken die Van-der-Waals-Kräfte. Die Benzolringe sind wegen der besseren Raumerfüllung in Kettenrichtung geringfügig gegeneinander verschoben (Abbildung 2.2-6), so dass die  $\pi$ -Orbitalen nur eine unvollständige Überlappung erreichen [5]. Der Abstand der Benzolringe entspricht der Kantenlänge  $a = 0.456$  nm der Elementarzelle und ist für die Reichweite der Dimerwechselwirkung zu groß.

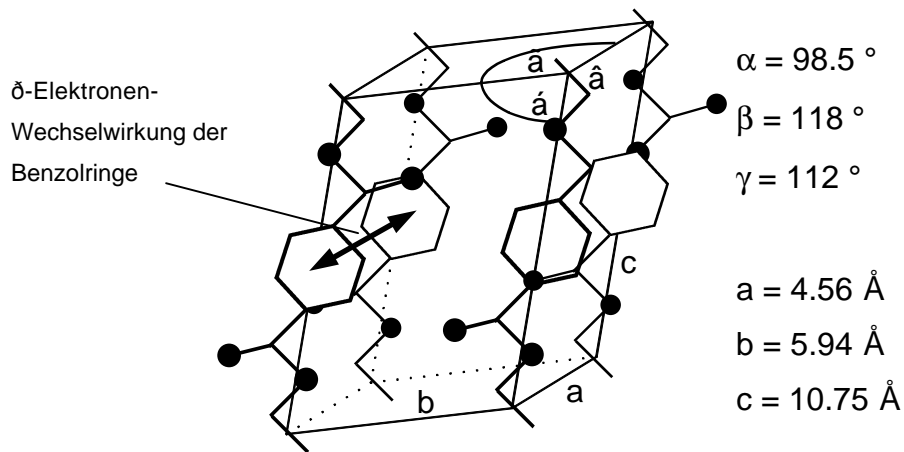


Abbildung 2.2-6: Die trikline Gitterzelle von PET

Der für die Dimerwechselwirkung notwendige Abstand zwischen den Benzolringen der PET-Moleküle beträgt ca. 0.3-0.35 nm [24]. In den amorphen Bereichen kommt es vor, dass sich Dimere ausbilden, da die beweglichen Molekülketten dicht beieinander liegen. Bei einer Fluoreszenzanregung bei 340 nm tritt also ausschließlich eine Dimerfluoreszenz in den amorphen Bereichen des PET-Polymers auf.

## 2.2.5 Niedermolekulare fluoreszierende Sondenmoleküle im Polymer

Wenn Polymere keine Eigenfluoreszenz besitzen, müssen niedermolekulare Stoffe, sogenannte extrinsische Sonden, in das Polymer eingebracht werden. Die wichtigsten Kriterien für die Auswahl des Sondenmoleküls sind ausführlich von Nishijima [25] und McGraw [3] beschrieben worden:

- Die Fluoreszenzmoleküle müssen eine hohe Quantenausbeute und eine ausreichende Absorption haben, weil die Konzentration des Stoffes im Polymer so niedrig gehalten werden muss, dass keine Beeinträchtigung der Polymereigenschaften erfolgt und die Fluoreszenzmoleküle sich nicht gegenseitig beeinflussen (dies wird mit einer Konzentration von kleiner als  $10^{-4}$  mol/l üblicherweise sichergestellt).

- Um den theoretisch abgeleiteten Werten des Polarisationsgrades nahezu kommen, müssen die fluoreszierenden Moleküle eine hohe optische Anisotropie besitzen (ideal: linearer Oszillator).
- Die Beziehung zwischen den Lagen von Absorptions- und Emissionsoszillator muss bekannt sein; der erwünschte, weil der einfachste Fall ist die Übereinstimmung beider Richtungen.
- Die Abklingdauer der Fluoreszenz muss klein sein gegen die Relaxationszeiten der Rotation des fluoreszierenden Moleküls oder der Polymerumgebung, damit die Rotationsdepolarisation nicht stört.
- Das Sondenmolekül muss sich in einer eindeutigen Lage zu den Polymerketten (ideal: parallel zum Nachbarsegment des Polymermoleküls) befinden. Dies macht das Messprinzip bei Orientierungsmessungen erst sinnvoll. Diese Forderung kann durch entsprechende Auswahl der Fluoreszenzmoleküle hinsichtlich ihrer chemischen Natur und Struktur erfüllt werden (Ausnutzung von Dipol-Wechselwirkungen, Nebervalenzbindungen, langgestreckte Form).
- Irreversible photochemische Wechselwirkungen mit dem Polymer oder irreversible photochemische Reaktionen des Fluoreszenzmoleküls sind auszuschließen.

Die ersten experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der molekularen Orientierungsverteilung von Polymeren mittels extrinsischer Fluoreszenz wurden von Nishijima [16] und McGraw [3] durchgeführt.

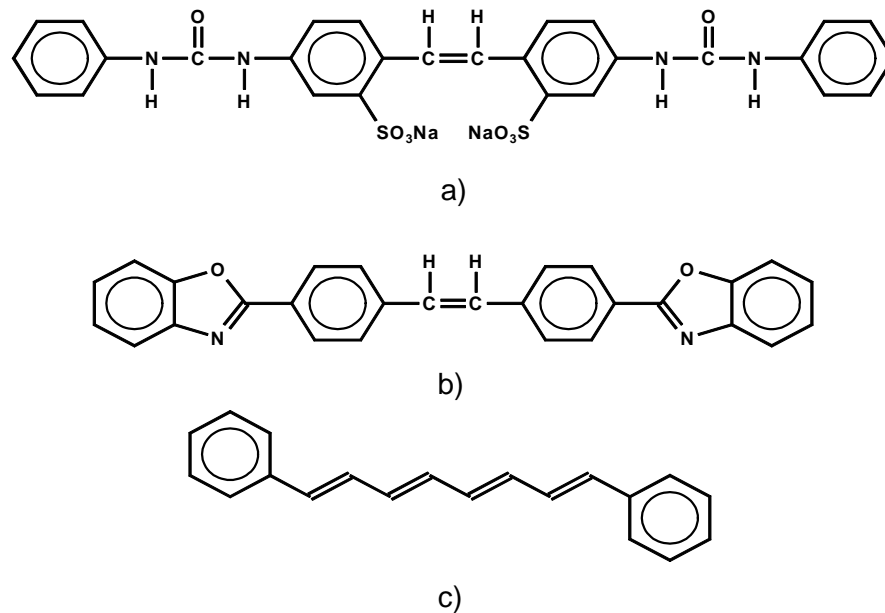


Abbildung 2.2-7: Fluoreszenzmoleküle mit hoher optischer Anisotropie:  
 a) 4,4'-Bis-([N'-phenyl-ureo]stilben-2,2'-disulfonsäuredinatriumsalz)  
 b) 4,4'-(Dibenzoxazolyl)stilben  
 c) 1,8-Diphenyloctatetraen

Nishijima untersuchte das Deformationsverhalten von Polyvinylalkoholfilmen, die aus wässriger Polymerlösung auf ein Glas gegossen wurden. Die Lösung enthielt das Fluoreszenzmolekül Uranin.

Spätere Untersuchungen in der gleichen Arbeitsgruppe bezogen sich auf die Auswirkung einer mechanischen Deformation auf die molekulare Orientierung von Polyvinylalkohol- und Polypropylenfilmen. Das Fluoreszenzmolekül, Whitex RP, 4,4'-Bis-([N'-phenyl-ureo]stilben-2,2'-disulfonsäuredinatriumsalz) (Abbildung 2.2-7a) hat man aus einer konzentrierten Xylollösung in den Polypropylenfilm eindiffundieren lassen [26].

Der Effekt der Doppelbrechung auf die Winkelverteilung der polarisierten Komponenten der Fluoreszenzintensitäten sind am Beispiel eines Polystyrol- und Polyvinylalkoholfilms untersucht worden. Als Sondenmolekül diente Whitex RP, das in den Polymerfilmen gelöst wurde [27].

S. Murase et. al [28] haben dem PA 6-Granulat während des Spinnprozesses Whitex RP zugegeben und auf diese Weise PA 6-Fasern mit 0,01 Gewichtsprozent Whitex RP bei einer Spinnengeschwindigkeit von 800 m/min hergestellt und anschließend verstreckt. Die amorphe Orientierung wurde mit Hilfe der polarisierten Fluoreszenz bestimmt und mit den berechneten Werten (Berücksichtigung von Doppelbrechung, Dichte- und Röntgenmessungen) verglichen. In beiden Fällen ist bei Verstreckverhältnissen über 2,0 ein

Anstieg der Orientierung der amorphen Bereiche zu sehen. Unterhalb 2,0 ergeben sich widersprüchliche Orientierungsentwicklungen. Bei der Messung mittels der polarisierten Fluoreszenz nimmt die amorphe Orientierung im Gegensatz zu den stetig ansteigenden, berechneten Werten ab. Als Ursache für die Abnahme der Orientierung bei diesen niedrigen Verstreckverhältnissen wird die teilweise Ausrichtung der amorphen Kettensegmente senkrecht zur Faserachse diskutiert. Ähnliche Beobachtung gibt es für die lamellaren Kristallite, die sich bei niedrigen Verstreckverhältnissen auch senkrecht ausrichten [29]. Mit verschiedenen Polyamidfasern und deren Verhalten bei unterschiedlichen Spinnengeschwindigkeiten und Verstreckverhältnissen beschäftigte sich auch Seki [30]. Er stellte fest, dass beim Tempern die molekulare Orientierung senkrecht zur Faserachse zunimmt. Dies würde bedeuten, dass es einen Zusammenhang zwischen der durch das Tempern einsetzenden Kristallisation und der Ausrichtung der amorphen Kettenteile gibt. Bei Fasern mit größerem Amidgruppenanteil und höherer Dichte ist die Orientierung entlang der Faserachse niedriger. Polyacrylnitrilfasern zeigten beim Tempern das gleiche Verhalten [31].

Fuhrmann und Hennecke [32] untersuchten das Deformationsverhalten von Polystyrolfolien mittels Diphenylanthracen, das sie vor der Messung aus methanolischer Lösung eindiffundieren ließen. Später führten sie Untersuchungen zur Orientierung von Polyethylen durch [33], wobei eine Vielzahl unterschiedlicher Sondenmoleküle Verwendung fand. Es zeigte sich, dass nach Möglichkeit starre, stäbchenförmige Moleküle eingesetzt werden sollten, deren optische Eigenschaften die obengenannten Kriterien erfüllen.

Monnerie et al. verwendeten DPO, 1,8-Diphenyloctatetraen (Abbildung 2.2-7c), als Fluoreszenzsonde für Orientierungsmessungen bei Versteckversuchen von Polypropylenfilmen [34]. Polypropylenpulver wurde in einer benzolischen Lösung durch Diffusion mit der Fluoreszenzsonde dotiert und anschließend zu Filmen gegossen.

Aufgrund der guten optischen und thermischen Eigenschaften wird 4,4'-(Dibenzoxazolyl)stilben (Abbildung 2.2-7b), das unter dem Handelsnamen Eastobrite OB1 geführt wird, am häufigsten als Fluoreszenzsonde eingesetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 361 °C und die Zersetzung setzt erst bei 428 °C ein.

Außerdem hat dieses Sondenmolekül hervorragende optische Eigenschaften [3]:

- Die Verbindung hat eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute, so dass schon eine geringe Konzentration zur Detektion ausreicht (speziell beim PET liegt die optimale Konzentration bei 50-200 ppm). Bei höheren Konzentrationen besteht die Gefahr einer Fluoreszenz- und Polarisationslöschung.
- Es ist wichtig, den Zusammenhang zwischen dem Absorptions- und Emissionsoszillator und den Symmetrieachsen des Fluoreszenzmoleküls zu kennen. Durch Berechnungen sowie experimentelle Untersuchungen am trans-Stilben wurde festgestellt, dass das  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangsmoment entlang der Längsachse des Moleküls liegt. Dies bedeutet, dass die Polarisation des Fluoreszenzlichtes mit der Längsachse des fluoreszierenden Moleküls übereinstimmt. Das substituierte trans-Stilben verhält sich aber nicht wie ein idealer Dipol. Deshalb muss bei Eastobrite OB1 die nichtideale optische Anisotropie von Absorption und Emission berücksichtigt werden. Nobbs et al. [35] haben Messungen an isotropen PET-Proben durchgeführt und festgestellt, dass der Winkel zwischen dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangsmoment und der Längsachse des Moleküls  $17.5 \pm 1^\circ$  beträgt (Abbildung 2.2-8). Ausgehend von Gleichung (2.2-9) [34] kann man dann den Anisotropiefaktor  $r_0$  berechnen:

$$r_0 = \left\langle \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{5} \right\rangle \quad (2.2-9)$$

$$r_0 = 0.343 \quad \text{für } \alpha = 17,5^\circ$$

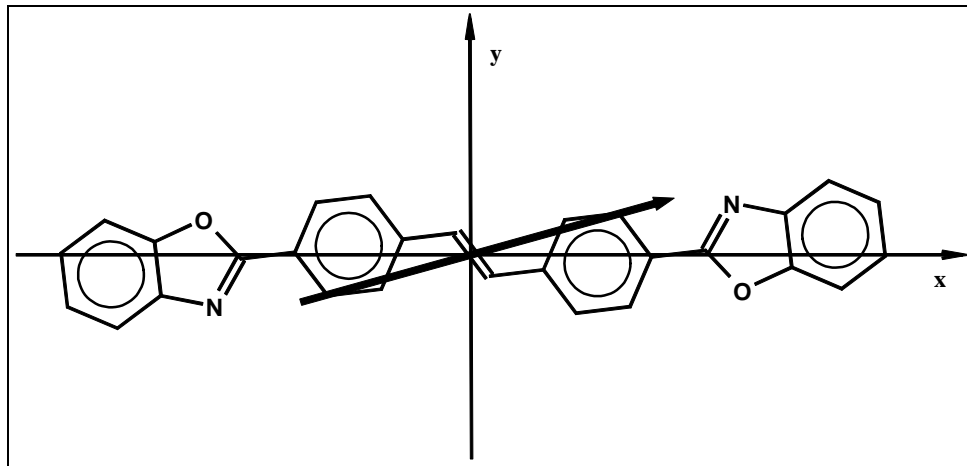


Abbildung 2.2-8: Zusammenhang zwischen dem Übergangsmoment  $\pi\text{-}\pi^*$  und der Längsachse x des Fluoreszenzmoleküls

- Die Anregungswellenlänge liegt bei 365 nm und ausreichend hohe Emissionsintensität bei 450 nm. Deshalb kann die Verfälschung der Messdaten durch Eigenfluoreszenz von PET unter Verwendung geeigneter Filterkombination ausgeschlossen werden.
- Das Fluoreszenzmolekül ist photostabil, d.h. die Fluoreszenzintensität und die Polarisation des Moleküls in PET ändern sich während der Bestrahlung mit UV-Licht nicht.

McGraw [3] hat Eastobrite OB1 zur Untersuchung des Verstreck- und Schrumpfverhaltens von PET-Filmen und -Fasern bei verschiedenen Temperaturen sowie des Deformationsverhaltens von PET-Fasern, die bei verschiedenen Spinnengeschwindigkeiten gesponnen wurden, eingesetzt. Die Fluoreszenzsonde wurde vor dem Verspinnen in der Polymerschmelze gelöst. Diese Messmethode konnte auf andere Polymere übertragen werden, unter anderem auf Celluloseacetat und Poly(1,4-cyclohexylen-dimethylterephthalat). Nobbs und Ward et al. [35, 36] untersuchten mittels der polarisierten Fluoreszenz, in wieweit die Orientierung der Sondenmoleküle (Eastobrite OB1) mit der der Polymerketten übereinstimmt, und ob sich diese tatsächlich nur in den amorphen Bereichen des Polymers befinden. Die Fluoreszenzsonde wurde während der Polykondensation von PET in Konzentrationen zwischen 50 und 200 ppm beigemischt.

Die Untersuchungen zeigten, dass sich die Sondenmoleküle in teilkristallinem PET nur in die amorphen Bereiche einlagern und damit die Orientierungsbestimmung ermöglichen. Durch Vergleich der Orientierungswerte, die mittels unterschiedlicher Messmethoden wie polarisierte Fluoreszenz, Raman und IR-Dichroismus, gemessen wurden, hat man festgestellt, dass die Fluoreszenzsonden nur die Orientierung der amorphen Ketten in trans-Konformation widerspiegeln und nicht den Mittelwert der amorphen Orientierung liefern. Die Ursache dafür soll die bevorzugte Anlagerung der langgestreckten Sondenmoleküle an die trans-Kettensegmente sein.

Monnerie et al. haben Eastobrite OB1 zur Untersuchung der Kinetik der spannungsinduzierten Kristallisation bei PET-Filmen, die bei verschiedenen Temperaturen verstreckt wurden, eingesetzt [37, 38, 39]. Dabei sind sie auch davon ausgegangen, dass sich die Fluoreszenzsonde bevorzugt an die trans-Kettensegmente anlagert.

In Rahmen eigener Arbeiten [4] sind Orientierungsuntersuchungen an verstreckten und unverstreckten PET-Fasern durchgeführt worden. Die Konzentration an Eastobrite OB1 in der Faser betrug 50 ppm. Die neuentwickelte Messtechnik ermöglichte die Bestimmung der amorphen Orientierung mittels der Methode der intrinsische, also der ketteneigenen, und der extrinsischen polarisierten Fluoreszenz an ein und derselben Faserprobe. Der Vergleich der Messwerte hat eine sehr gute Übereinstimmungen der Orientierung von PET-Molekülketten und der angelagerten, extrinsischen Fluoreszenzsonden ergeben. Die von Nobs und Ward et al. [35, 36] beschriebene bevorzugte Anlagerung der Sonde an die höher orientierten trans-Kettensegmente konnte nicht bestätigt werden.



## 2.3 Struktur und physikalische Eigenschaften von speziellen Faserpolymeren

Um die möglichen Wechselwirkungen zwischen dem Sondenmolekül und den zu untersuchenden, nicht fluoreszierenden Polymeren PA 6, PA 6.6 und PP sowie deren Strukturverhalten während eines Spinnprozesses zu diskutieren, soll im folgenden Abschnitt kurz auf die Eigenschaften der einzelnen Polymere eingegangen werden.

### 2.3.1 Polyamid 6 und Polyamid 6.6

Die chemischen Eigenschaften und die übermolekulare Struktur von PA 6 und PA 6.6 werden im hohen Masse von der Fähigkeit der Carbonamidgruppe, Wasserstoffbrücken zu bilden, beeinflusst. Das Wasserstoffatom der NH-Gruppe wird vom Sauerstoffatom der benachbarten CO-Gruppe angezogen, wobei die Bindungskraft pro Einzelbindung in der Regel zwischen der kovalenten und der ionischen Bindung liegt. Die Zahl und die Verteilung der Wasserstoffbrücken sind maßgeblich für die Netzwerkstruktur der Makromoleküle und damit für die Eigenschaften des Festkörpers verantwortlich [40].

In einem PA 6.6-Kristallit liegen sich die CO- und NH-Gruppen immer gegenüber, so dass jede funktionelle Gruppe ohne Moleküldeformation eine Wasserstoffbrücke bilden kann (Abbildung 2.3-1a). Das PA 6.6 kristallisiert wie das PET in einem triklinen Gitter.

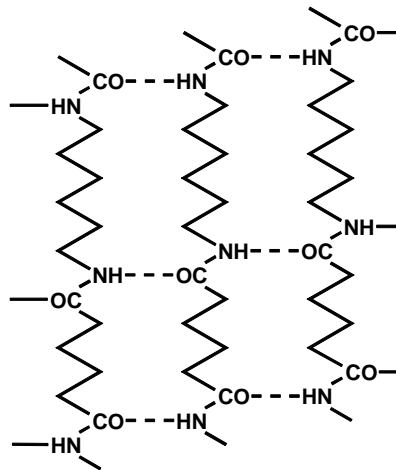
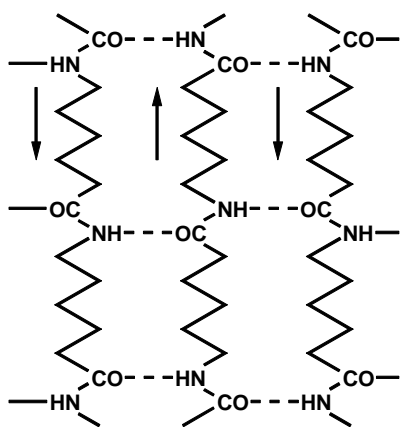
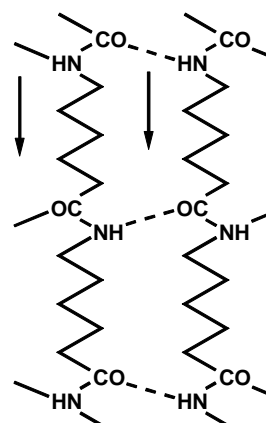


Abbildung 2.3-1a: Anordnung der Wasserstoffbrücken bei PA 6.6

Die vollständige Ausbildung der Wasserstoffbrücken bei PA 6 erfordert eine bestimmte Konformation der Makromoleküle. Dies ist nur dann möglich, wenn die Polymerketten entweder gegenläufig in Ebenen („Rostebenen“) angeordnet sind (Abbildung 2.3-1b) oder die gleiche Laufrichtung aufweisen, aber gegeneinander verschoben sind (Abbildung 2.3-1c).



b) gegenläufig



c) gegenläufig, versetzt

Abbildung 2.3-1: Anordnung der Wasserstoffbrücken bei PA 6

Die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten des Makromoleküls haben zur Folge, dass PA 6 polymorph ist, das heißt verschiedene Kristallmodifikationen ausbilden kann. Dabei

hängt die Bildung einer bestimmten Kristallmodifikation wesentlich von den Kristallisationsbedingungen ab.

Am besten verstanden ist die  $\alpha$ -Modifikation (Abbildung 2.3-2), die zuerst von Brill und Holmes et al. veröffentlicht wurde [41, 42]. Innerhalb der Schichten (Rostebenen) werden die gegenläufigen Moleküle, die eine ebene Zickzack-Konformation aufweisen, durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Die monokline Einheitszelle enthält acht Monomereinheiten.

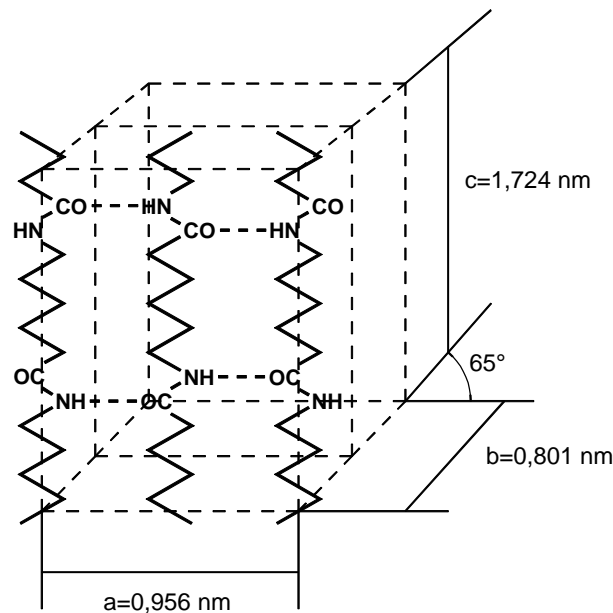


Abbildung 2.3-2:  $\alpha$ -Modifikation von PA 6

Die  $\gamma$ -Modifikation stellt neben der  $\alpha$ -Modifikation die häufigste Kristallmodifikation von PA 6 dar. Der Hauptunterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Modifikation besteht im Übergang der Ebenen mit Wasserstoffbrückenbindungen von der gegenläufigen in die gleichläufige Molekülanordnung [43].

Der pseudo-hexagonale Typ, eine weitere  $\gamma$ -Modifikation, die von Vogelsong vorgeschlagen wurde, weist ein regelmäßiges, raumerfüllendes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken auf [44].

Das Modell des orthorhombischen Typs von Brandburry basiert auf der statistischen Anordnung von Rostebenen mit gegen- und gleichläufigen Polymermolekülen [45].

Von Ziabicki wurde die  $\beta$ -Modifikation mit hexagonaler Kristallstruktur vorgeschlagen, die durch eine weniger perfekte Molekülpackung gekennzeichnet ist [46].

Die Unterschiede in der molekularen Struktur von PA 6 und PA 6.6 beeinflussen deren Eigenschaften, so ist die Lage des Schmelzpunktes von PA 6 bei  $220^\circ\text{C}$  gegenüber

260 °C bei PA 6.6 eine Folge der Unterschiede in der Fähigkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden. Auch die geringere Wasseraufnahme von PA 6.6 hat diese strukturelle Ursache.

Bei den üblichen Verarbeitungsverfahren aus der Schmelze (z.B. Extrusion, Spritzguss) kristallisieren PA 6 und PA 6.6 als Lamellenkristalle aus, deren Anordnung und Verteilung in der Probe ihre Morphologie bestimmt. Es entstehen Sphärolithe durch radiale Anordnung der Lamellenkristalle sowie Reihenstrukturen und transkristalline Schichten durch parallele Stapelung der Lamellen in benachbarten Sphärolithen. Durch Schmelzspinnen und Warmverstrecken hergestellte PA 6- und PA 6.6-Fasern bestehen aus hintereinander gestapelten Lamellenkristallen, die in Faserrichtung verlaufende Mikrofibrillen bilden [47]. Die schematische Darstellung zeigt, dass die Mikrofibrillen durch ungeordnete und gestreckte Kettensegmente zusammengehalten werden (Abbildung 2.3-3).

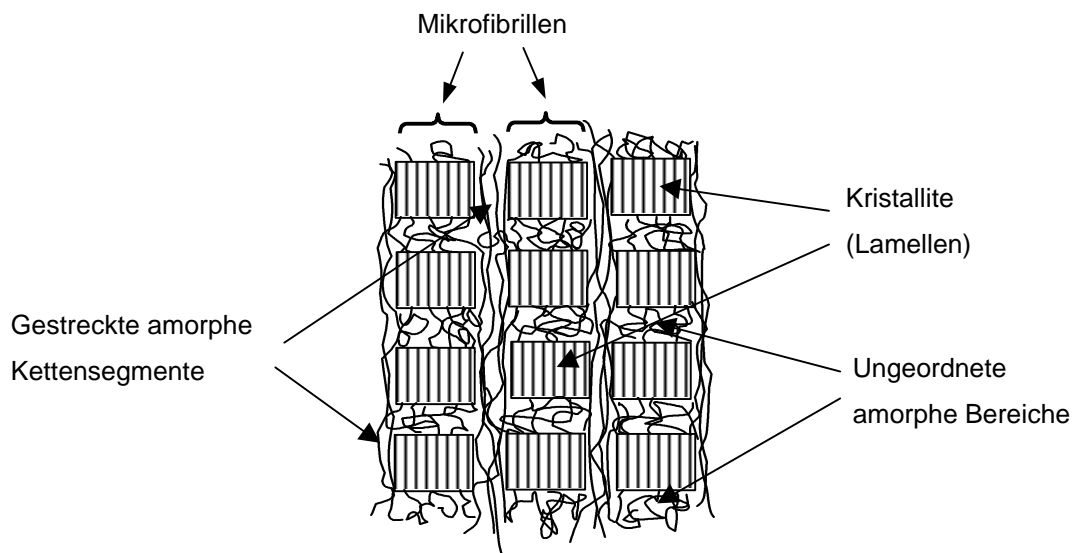


Abbildung 2.3-3: Schematische Darstellung einer PA 6-Faser [47]

PA 6-Fasern, die bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hergestellt werden, weisen eine instabile Struktur auf. Die Eigenschaften des Materials sind sehr stark von den Lagerzeiten und -bedingungen abhängig. So steigt z.B. die Doppelbrechung bei Fasern, die bei 500 - 3000 m/min hergestellt werden, schon kurze Zeit nach dem Verspinnen rapide an [48]. Bei Spinnengeschwindigkeiten über 4000 m/min werden kleinere Veränderungen beobachtet. Dieses Phänomen wird durch das in die amorphen Bereiche eindiffundierte Wasser ausgelöst. Der Glasumwandlungspunkt von PA 6 liegt dann nahe oder sogar unterhalb der Raumtemperatur (je nach Feuchtigkeitsgehalt). Die Kettensegmente in den amorphen

Bereichen werden beweglicher und die Nachkristallisation [49] setzt ein. Bei den schnell oder superschnell gesponnenen Fasern tritt während des Verspinnens die spannungsinduzierte Kristallisation ein. Dies führt zur Bildung einer stabileren Struktur, die sich zum einen aufgrund der Verringerung des Anteils an amorpher Phase und zum anderen auch aufgrund der insgesamt geringeren Wasseraufnahmefähigkeit weniger verändert. Ähnlich verhält sich auch PA 6.6. Wegen der strukturellen Unterschiede ist aber die Aufnahmefähigkeit von Wasser hier geringer und somit sind die Veränderungen von Materialeigenschaften etwas verlangsamt.

### 2.3.2 Polypropylen

Das isotaktische Polypropylen ist wie PA 6 polymorph, das heißt es ist in der Lage, je nach thermischer und mechanischer Vorbehandlung verschiedene Kristallmodifikationen auszubilden. Die  $\alpha$ -Modifikation ist die am häufigsten vorkommende Form des Polypropylens. Die monokline Einheitszelle dieser Modifikation wurde von Natta und Corradini bestimmt [50] (Abbildung 2.3-4). Die PP-Moleküle besitzen eine helikale Konformation und die c-Achse verläuft parallel zur Helix-Achse.

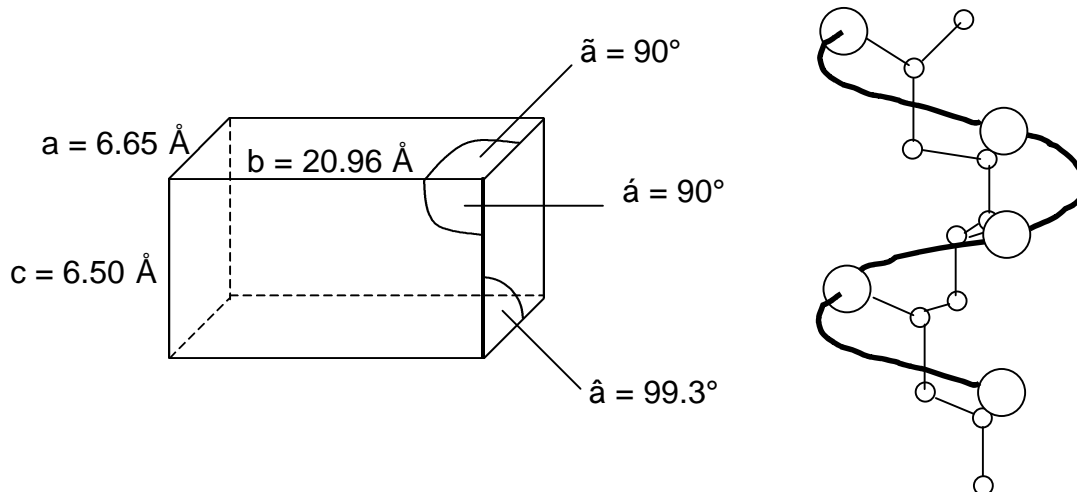


Abbildung 2.3-4: Monokline Elementarzelle des Polypropylens

Außerdem ist eine hexagonale  $\hat{\alpha}$ -Modifikation bekannt [51, 52], die in stark doppelbrechenden Sphärolithen entdeckt wurde. Die triklinen  $\tilde{\alpha}$ -Modifikation wurde nur in Proben niedriger molekularer Masse beobachtet [52]. Die Entstehung dieser Modifikation

wird mit der hohen Mobilität der Polymerketten begründet. Durch schnelle Abkühlung bildet sich aus der Schmelze eine triklone smektische Modifikation [53, 54].

In PP-Fasern, die bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten versponnen wurden, wurden Kristallite mit zwei verschiedenen Orientierungen gefunden [53]. Die erste ist die c-Orientierung, bei der die c-Achse der Elementarzelle mit der Vorzugsrichtung zusammenfällt. Dieser Typ kommt überwiegend in Fasern, die bei hohen Spinnengeschwindigkeiten gesponnen wurden oder in verreckten Fasern vor. Die zweite ist die sogenannte  $a^*$ -Orientierung, bei der die  $a^*$ -Achse des reziproken Gitters mit der Vorzugsrichtung zusammenfällt. Beim niedrigen Spinnengeschwindigkeiten wird eine Überlagerung der beiden Orientierungen beobachtet (Abbildung 2.3-5) [53, 54, 55].

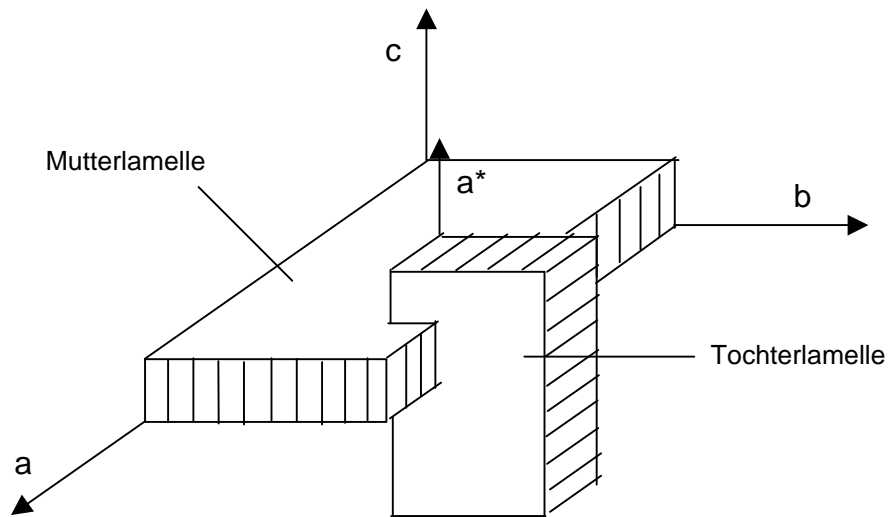


Abbildung 2.3-5: Schematische Darstellung von zwei verschiedenen Orientierungstypen bei PP-Fasern hergestellt bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten oder niedrigen Fließraten [55]

## 2.4 Physikalische Beschreibung der Orientierung von Makromolekülen

Unter dem Begriff Orientierung versteht man in der Polymerphysik die Angabe der Richtung von Strukturelementen in einem äußeren festen Bezugssystem. Als Strukturelemente werden hier Kettensegmente der Polymerketten betrachtet.

Die Orientierung eines Kettensegments kann, wie in Abbildung 2.4-1 angegeben, in einem vorgegebenen Koordinatensystem durch die drei Eulerschen Winkel  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\psi$  beschrieben werden [2]:

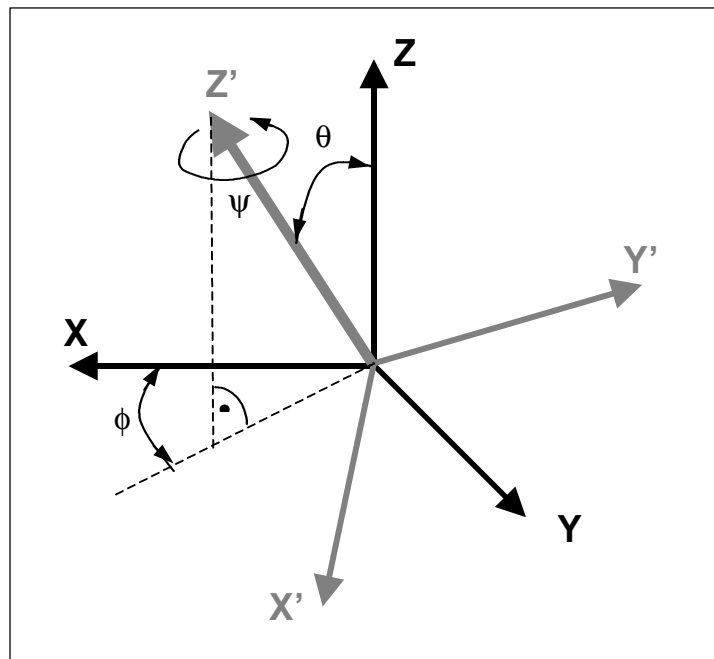


Abbildung 2.4-1: Eulersche Winkel [2]

Dabei gibt  $\theta$  den Winkel mit der Z-Achse,  $\phi$  den Winkel der Projektion auf die X-Y-Ebene mit der X-Achse und  $\psi$  die Drehung um die eigene Achse an.

Sind viele solcher Strukturelemente zu beschreiben, so kann man ihre Orientierung durch eine Dichtefunktion  $N = N(\theta, \phi, \psi)$  angeben. In der Regel wird  $N(\theta, \phi, \psi)$  auf 1 normiert.

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} N(\theta, \phi, \psi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi = 1 \quad (2.4-1)$$

Bei den Kettensegmenten, die hier betrachtet werden, kann man annehmen, dass sie rotationssymmetrisch zu ihrer Längsachse sind. Der Drehwinkel um die eigene Achse spielt also keine Rolle. Somit vereinfacht sich die Dichtefunktion auf  $N = N(\theta, \phi)$  mit der Normierung

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} N(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 1 \quad (2.4-2)$$

Durch diese Darstellung wird jedem Molekül ein Punkt auf der Oberfläche einer Kugel, der Polkugel, zugeordnet. Dabei werden die Moleküle durch Pole, also durch die Punkte, an denen ihre Orientierungsvektoren auf die Polkugeltreffen, präsentiert (Abbildung 2.4-2).

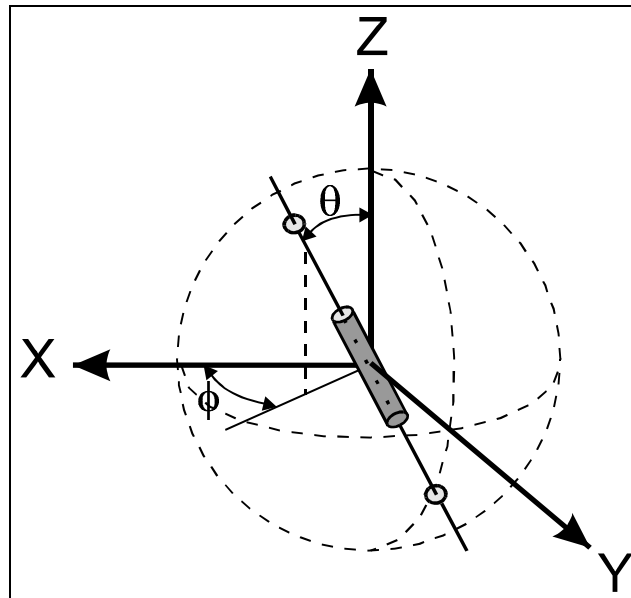


Abbildung 2.4-2: Orientierung eines Kettensegments

Kommen alle Orientierungswinkel gleich häufig vor, so bedecken die Pole die Kugeloberfläche gleichmäßig. Jede Art von Vorzugsorientierung macht sich durch eine Konzentration der Pole in bestimmten Bereichen der Polkugel bemerkbar.



Betrachtet man den uniaxialen Orientierungszustand, das heißt die Kettensegmente sind rotationssymmetrisch zur Z-Achse der Faser verteilt, dann kann der Winkel  $\phi$  für jedes  $\theta$  als gleich verteilt betrachtet werden. Damit erhält man eine Dichtefunktion  $N = N(\theta)$ , die nur vom Winkel  $\theta$  abhängt.

Die Normierungsbedingung vereinfacht sich zu

$$2\pi \int_0^{\pi} N(\theta) \sin \theta \, d\theta = 1 \quad (2.4-3)$$

Diese Dichtefunktion  $N(\theta)$  kann in eine Reihe von Kugelfunktionen entwickelt werden. Kugelfunktionen, die auch Legendrepolynome  $P_n$  genannt werden, sind orthogonale, harmonische Polynome, die auf der Einheitskugel gegeben sind. Diese Entwicklung bietet sich an, weil der Definitionsbereich der Legendrepolynome dem der Dichtefunktion  $N(\theta)$  entspricht [56].

$$N(\theta) = \sum a_n P_n(\cos \theta) \quad (2.4-4)$$

Wegen der Symmetrie der Moleküle werden entgegengesetzte Richtungen entlang der Kettenachse nicht unterschieden. Deshalb gilt

$$N(\theta) = N(\pi - \theta) \quad (2.4-5)$$

Daraus folgt  $a_n = 0$  für alle ungeraden  $n$ .

Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation für die Legendrepolynome kann man die Koeffizienten  $a_n$  berechnen [2]

$$a_n = \frac{1}{2\pi} \frac{2n+1}{2} \langle P_n(\cos \theta) \rangle \quad (2.4-6)$$

Dabei ist  $\langle P_n(\cos \theta) \rangle$  Mittelwert über die gesamte Polkugel. Die beiden ersten Terme dieser Entwicklung, die nicht 0 sind, sind damit  $a_2$  und  $a_4$ . In der Schreibweise der Legendrepolynome erhält man

$$P_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \cdot (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (2.4-7, 8)$$

$$P_4 = \langle P_4(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{8} \cdot (35\langle \cos^4 \theta \rangle - 30\langle \cos^2 \theta \rangle + 3)$$

$P_2$  und  $P_4$  werden Momente der Orientierungsverteilungsfunktion genannt. Sie stellen Mittelwerte der Orientierungsverteilung dar und sind deshalb das Ziel der Berechnungen und Messungen.

Das zweite Moment der Orientierungsverteilungsfunktion ist auch als Hermans'scher Orientierungsfaktor  $f$  bekannt [57].

$$f = \frac{1}{2} \cdot (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (2.4-9)$$

## 2.5 Polarisation und Anisotropie

Die Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der mittleren Orientierung in den nichtkristallinen Bereichen von Fasern basiert auf dem anisotropen Verhalten der Fluoreszenzsonden bei der Absorption und der Emission vom Licht. Bei der Messung der mittleren Orientierung wird die Probe mit senkrecht und parallel zur Faserachse polarisiertem Licht bestrahlt und die polarisierten Komponenten des Fluoreszenzlichtes senkrecht und parallel zur Faserachse gemessen. Um den Zusammenhang zwischen den polarisierten Intensitäten des Fluoreszenzlichtes und dem Orientierungsfaktor darzustellen, müssen Modelle zur Beschreibung von Absorption und Emission bei optisch anisotropen Molekülen herangezogen werden.

### 2.5.1 Oszillatormodell für ein optisch anisotropes Molekül

Viele Substanzen sind optisch anisotrop. Mit anderen Worten, ihre optischen Eigenschaften sind nicht in allen Richtungen innerhalb einer bestimmten Probe dieselben. Am Beispiel der Doppelbrechung im Kapitel 2.2.1 wurde erläutert, wie sich die Anisotropie der Bindungskräfte auf die optischen Fasereigenschaften auswirkt. Analog folgt aus der Anisotropie der Bindungskräfte, dass andere optische Effekte ebenfalls anisotrop sind. Im folgenden wird nur noch die Anisotropie von Absorption und Fluoreszenzemission betrachtet, da diese Effekte die Grundlage für die Methode der polarisierten Fluoreszenz bilden.

Am folgenden Beispiel (Abbildung 2.5-1) soll für ein vollständig anisotropes Molekül der Zusammenhang zwischen der Anregungsrichtung und dem Winkel, den die Oszillatorachse und die betrachtete Polarisationsrichtung einschließen, erklärt werden.

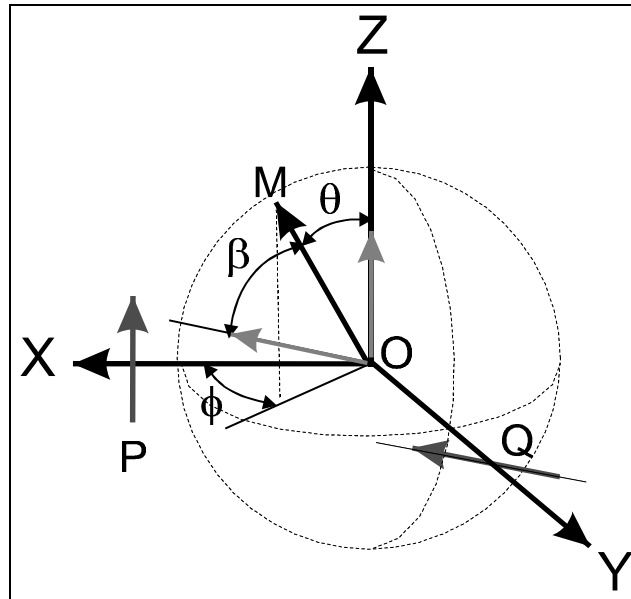


Abbildung 2.5-1: Veranschaulichung der Absorption und Emission bei vollständig anisotropem Molekül

Die Absorptionsrichtung des vollständig anisotropen Moleküls ist durch den Vektor M (also durch die Winkel  $\theta$  und  $\phi$ ) bestimmt. Das Molekül wird mit einem Lichtstrahl aus der X-Richtung mit dem Polarisationsvektor P angeregt.

Die Intensität des absorbierten Lichts  $I_p$  ist gegeben durch

$$I_p = K \cdot \cos^2 \theta \quad \theta = \text{Winkel zwischen P und M} \quad (2.5-1)$$

Das Molekül strahlt Fluoreszenzlicht mit dem Polarisationsvektor parallel zu M ab. Wird die Fluoreszenzintensität entlang der Y-Achse durch einen Analysator gemessen, dann ergibt sich die Intensität der in Q-Richtung polarisierten Komponente des Fluoreszenzlichts  $I_{pQ}$  aus

$$I_{pQ} = K' \cdot \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \beta \quad \beta = \text{Winkel zwischen Q und M} \quad (2.5-2)$$

K und K' sind Material- und Gerätekonstanten. Nur im Idealfall misst man aber die molekuleigene Polarisation.

Aus verschiedenen Gründen wird stets ein kleinerer Wert gemessen [14, 32], das heißt es tritt eine graduelle Depolarisation auf:

- Einmal wird Anregungsenergie vom Fluorophor auf gleichartige Nachbarmoleküle transferiert, deren Übergangsmomente nicht parallel liegen müssen, ehe diese schließlich Licht emittieren. Mit steigender Konzentration der Fluorophore wird der Prozess dieser Energieübertragung gefördert, die Fluoreszenzpolarisation nimmt daher ab.
- Zum anderen wird sich ein Fluorophor zwischen Anregung und Emission aufgrund der Rotationsdiffusionsprozesse drehen. Dieser Prozess lässt sich durch die sogenannte Rotationsrelaxationszeit quantifizieren. Sie beschreibt die rotatorische Beweglichkeit eines Moleküls, die unter anderem durch seine Lagerung und durch die Viskosität der Mikroumgebung bestimmt ist.
- Wenn die Oszillatorrichtung für die Absorption nicht mit der für die Emission übereinstimmt. Das ist oft der Fall, wenn Anregung und Fluoreszenzemission zu verschiedenen Übergängen gehören.

Im weiteren wird die Polarisation des Fluoreszenzlichts durch optische Eigenschaften des Materials, welches das fluoreszierende Element umgibt, beeinflusst, wie beispielsweise Doppelbrechung. Durch Einstrahlen des Erregerlichts senkrecht oder parallel zur Faserachse gelingt es jedoch, bei der Messung den Einfluss der Doppelbrechung zu eliminieren.

Die Fluoreszenzmessungen werden immer an einer Materialprobe durchgeführt, die sehr viele Moleküle enthält. Deshalb stellt der gemessene Wert einen Mittelwert der Orientierung aller in der Probe enthaltenen Moleküle dar.

Man muss also das Modell des einfachen linearen Oszillators für ein einzelnes Molekül so erweitern, dass die oben genannten Phänomene berücksichtigt werden, um den realen Messbedingungen näher zu kommen.

Zudem sind die meisten Fluoreszenzsonden nicht vollständig sondern nur teilweise anisotrop. In einem solchen Molekül sind die Übergangsmomente in den verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich groß. Bei diesem Modell hängt der Absorptionsgrad des Lichts von der Richtung des Polarisationsvektors der eingestrahlten Lichtwelle in bezug auf die Hauptoszillatorrichtung ab.

## 2.5.2 Erweitertes Modell von Nomura und Kawai unter Berücksichtigung nichtidealer optischer Anisotropie

Um den realen Sondereigenschaften näher zu kommen, wird nun ein teilweise anisotropes Molekül als Modell angenommen. Damit wird berücksichtigt, dass sich die Moleküle nicht wie ideale Dipole verhalten, aber dennoch die für die Orientierungsmessung notwendige Anisotropie aufweisen [58], [59].

Folgende Annahmen werden zur Erweiterung der Theorie gemacht:

- Das Polymer wird mit polarisierter Strahlung mit dem elektrischen Feldvektor  $\vec{P}$  angeregt und die Fluoreszenzemission mit dem Analysator  $\vec{Q}$  detektiert.
- Die Hauptachse der optischen Anisotropie für Absorption und Emission, die von der Verteilung der Elektronen im fluoreszierenden Element abhängen können, verändert ihre Richtung nicht in Bezug auf das Koordinatensystem, das fest im fluoreszierenden Element definiert ist.
- Die fluoreszierende Gruppe rotiert nicht merklich während der Lebensdauer der Anregung.
- Die emittierte Fluoreszenzstrahlung ist inkohärent, damit die Intensitäten addiert werden können.
- Die Orientierungsverteilung der fluoreszierenden Gruppen und der Kettensegmente weist eine biaxiale Symmetrie auf.

Die Berechnung der Orientierungsmomente wurde ausführlich von Merkel [2] durchgeführt. Die Ableitung umfasst die Einführung eines Gesamtanisotropietensors, der sich aus den Anisotropietensoren für Absorption und Emission zusammensetzt.

Die Anisotropie geht letztlich in Form der Parameter  $r_0$  bzw.  $\varepsilon_p$  in die Berechnung ein, welche die Abweichung vom einfachen Modell des linearen Oszillators angeben. Diesen Parameter kann man aus Messungen an einer Probe mit bekannter Orientierung bestimmen. Dies ist der Fall bei einer unorientierten Probe, bei der alle Winkel gleich verteilt sind.

Es ergibt sich folgender Zusammenhang

$$r_0 \equiv \left( \frac{I_{33} - I_{31}}{I_{33} + 2I_{31}} \right)_{\text{isotrop}} \quad (2.5-3)$$

$$r_0 = \frac{(2 - 3\varepsilon_p)^2}{10} \quad (2.5-4)$$

$$\varepsilon_p = \frac{2}{3} - \frac{1}{3} \cdot \sqrt{10 \cdot r_0} \quad (2.5-5)$$

Die Emissionsanisotropie  $r_0$  gibt den Polarisationsgrad der Probe relativ zur gesamten Fluoreszenzintensität an, wenn diese mit parallel zur Faserachse polarisiertem Licht bestrahlt wird. Um aus den gemessenen Intensitäten die Werte  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  und  $\langle \cos^4 \theta \rangle$  berechnen zu können, muss die Gesamtintensität normiert werden. Damit erhält man die Normierungskonstante  $K$

$$K = K(I_{11}, I_{13}, I_{33}) \quad (2.5-6)$$

$$= \frac{(3 - 2\varepsilon_p) \cdot I_{33} + 8 \cdot I_{11} + 4 \cdot (3 - \varepsilon_p) \cdot I_{33}}{(3 - 2\varepsilon_p + \varepsilon_p^2)}$$

Für uniaxiale Symmetrie im Fall von nicht vollständig anisotropen Fluoreszenzmolekülen folgt dann

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \langle \cos^4 \theta \rangle - \frac{16(1 - \varepsilon_p) \frac{I_{11}}{K} + 4\varepsilon_p \frac{I_{33}}{K} - 4\varepsilon_p(1 - \varepsilon_p)}{(2 - 3\varepsilon_p)^2(3 - \varepsilon_p)} \quad (2.5-7)$$

$$\langle \cos^4 \theta \rangle = \frac{16\varepsilon_p \frac{I_{11}}{K} + (12 - 10\varepsilon_p) \frac{I_{33}}{K} - \varepsilon_p(6 - 7\varepsilon_p + 3\varepsilon_p^2)}{(2 - 3\varepsilon_p)^2(3 - \varepsilon_p)} \quad (2.5-8)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (2.4-7,8) kann man daraus das zweite und vierte Moment der Orientierungsverteilungsfunktion ableiten.

## 2.6 Zusammenhang zwischen molekularer Orientierung und Kristallisation

Die Orientierung der Kettensegmente in der kristallinen und der amorphen Phase ist unmittelbar miteinander gekoppelt. Es ist bekannt, dass z.B. bei der Herstellung von PET-Fasern die Vororientierung der Kettensegmente bei einer ausreichend hohen Spinnengeschwindigkeit zur Bildung von Kristallfibrillen führt. Die an der Kristallisation nicht beteiligten, weniger orientierten Kettensegmente verbleiben in der amorphen Phase. Diese orientierungsbedingte Kristallisation ist die Ursache für eine in der Praxis beobachtete Abnahme der amorphen Orientierung bei hohen Spinnengeschwindigkeiten. Bei der Kristallisation aus der Schmelze, die ohne Einwirkung einer Deformation stattfindet, oder bei schnellkristallisierenden Polymeren wie PA 6.6 und PP, die bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hergestellt wurden, bilden sich Lamellenkristallite aus. Es ist zu erwarten, dass die unterschiedlichen Kristallisationsmechanismen die Morphologie der Faser entscheidend beeinflussen. In folgendem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen der amorphen und der kristallinen Orientierung während eines Kristallisationsprozesses erläutert werden.

### 2.6.1 Kristallisationsmechanismen

Die Geschwindigkeit der Kristallisation hängt von zwei Größen ab, erstens von der Geschwindigkeit, mit der ein wachstumsfähiger Keim gebildet wird, und zweitens von der Geschwindigkeit, mit der dieser Keim wächst. Unterhalb des Schmelzpunktes erfolgt der Übergang in die feste Phase spontan und es wird dabei Energie frei. Die Energie setzt sich zusammen aus der Differenz an freier Enthalpie zwischen dem Inneren der beiden Phasen und der Arbeit, die zur Bildung der Grenzfläche fest – flüssig angewendet werden muss. Das Verhältnis von Oberfläche zu Inhalt der festen Phase wird mit steigender Größe des Kristallits immer kleiner und damit auch der Anteil an aufzuwendender Arbeit pro Molekül. Ist der Kristallit genügend klein, dann überwiegt die Oberflächenarbeit. Anhäufungen, die so klein sind, dass zum Wachsen Arbeit angewandt werden muss, heißen Embryonen. Die Arbeit bis zur Ausbildung eines wachstumsfähigen Keims ist die Keimbildungsarbeit. Die Grenzflächenenergie ist nur in geringem Maße von der Temperatur abhängig, die Differenz an freier Enthalpie zwischen dem Inneren der beiden



Phasen dagegen sehr stark. Die Mindestgröße, die ein Embryo haben muss, um wachsen zu können, verringert sich daher, wenn man vom Schmelzpunkt zu niedrigeren Temperaturen übergeht. Embryonen bilden sich durch die Anziehungskräfte der Moleküle und die Schwankungen der Wärmebewegung. Unterhalb des Schmelzpunktes können sie die Größe von Keimen erreichen. Man spricht dann von thermischer oder homogener Keimbildung [6], die sporadisch erfolgt. Oberhalb des Schmelzpunktes sind nur Embryonen vorhanden, die entstehen und wieder verschwinden. Je weiter die Temperatur  $T_1$  oberhalb des Schmelzpunktes liegt, desto kleiner sind sie. Schreckt man nun eine Schmelze auf eine Temperatur  $T_2$  unterhalb des Schmelzpunktes ab, so ist eine gewisse Anzahl von Embryonen vorhanden, die bei der Temperatur  $T_2$  auf die Mindestgröße von Keimen anwachsen. Diese Zahl wird um so größer sein, je näher  $T_1$  am Schmelzpunkt und je weiter  $T_2$  vom Schmelzpunkt entfernt ist. Diese Keime werden zur gleichen Zeit anfangen zu wachsen. Es entsteht eine große Anzahl gleichgroßer und gleichschnellwachsender Sphärolithe. Diese Art der Keimbildung nennt man athermische Keimbildung.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe nimmt mit fallender Temperatur anfangs sehr stark zu. Der große Temperaturkoeffizient ist ein Zeichen dafür, dass nicht Diffusionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind, sondern dass an den Sphärolithlamellen eine sekundäre Keimbildung stattfindet [60]. Später nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit wieder ab, weil die Makromoleküle unbeweglicher werden. So ergibt sich für alle Polymeren eine Temperatur, bei der die Wachstumsgeschwindigkeit ein Optimum erreicht. Die Bruttokristallisationsgeschwindigkeit lässt sich nach einer von Avrami [61] aufgestellten und von Morgan [62] abgeleiteten Beziehung darstellen:

$$\Gamma = \exp(-kt^n) \quad (2.6-1)$$

Darin bedeutet  $\Gamma$  den Bruchteil des zur Zeit  $t$  noch unveränderten Materials (nicht sphärolithisch),  $k$  ist die Geschwindigkeitskonstante und der Exponent  $n$  ist abhängig von der Art der Nukleation und des Keimwachstums. Beim kugelförmigen Wachstum und thermischer Keimbildung soll der Exponent  $n$  den Wert  $n=4$  haben und bei athermischer Keimbildung den Wert  $n=3$ . Für  $n=2$  wird ein fibrilläres Wachstum und thermische Keimbildung vorausgesetzt.

Bei der heterogenen Keimbildung wird durch Zugabe von fremden Keimbildnern die Keimbildungsenergie erniedrigt. Ein Kettenmolekül lagert sich unter Kettenfaltung an die

Oberfläche eines bestehenden Keimes an. Die Oberflächenanteile sind geringer bezüglich der inneren freien Enthalpie und das Kristallitwachstum wird somit begünstigt.

## 2.6.2 Thermodynamische Grundlagen zur Beschreibung der Kristallisation

Die Beziehung zwischen der Zugspannung und der resultierenden molekularen Orientierung ist äußerst wichtig für das Kristallisationsverhalten von Polymeren bei hohen Spinnengeschwindigkeiten. Um die komplexen Vorgänge zu beschreiben, die während einer Kristallisation auftreten, werden grundlegende thermodynamische Größen wie Gleichgewichtsenthalpie  $\Delta H$  und die –entropie  $\Delta S$  herangezogen

$$\Delta H = H_c - H_a \qquad \Delta S = S_c - S_a \qquad (2.6-2)$$

sowie die Gleichgewichtsschmelztemperatur

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \qquad (2.6-3)$$

$H_a$  und  $S_a$  sind die Enthalpie bzw. Entropie pro Kettensegment in der amorphen Phase. Entsprechend sind  $H_c$  und  $S_c$  die Enthalpie und die Entropie pro Kettensegment in der kristallinen Phase. Wird die Schmelze unter ihren Schmelzpunkt  $T_m$  abgekühlt, erfolgt die Kristallisation, sobald die freiwerdende Enthalpie  $\Delta H$  den gleichzeitigen Entropieverlust  $\Delta S$  übersteigt.

Die Kinetik der Kristallisation wird wie oben schon beschrieben in zwei elementare Prozesse unterteilt [63]:

- 1) Bildung des kritischen Keims (Nukleierung)
- 2) Wachstum von Keimen zu makroskopischen Kristalliten

Die treibende Kraft für die Bildung von kritischen Keimen ist die Gibbs'sche freie Energie  $\Delta F$  für die Transformation von  $g$  kinetischen Elementen (z.B. Atomen, Molekülen, Kettensegmenten, usw.) in einen Kristallkeim

$$\Delta F(g) = F_{\text{Keim}}(g) - gF_1 \quad (2.6-4)$$

$F_{\text{Keim}}$  ist die freie Energie des Kristallkeims und  $F_1$  ist die freie Energie eines einzelnen, isolierten kinetischen Elements. Die freie Energie des Kristallkeims setzt sich zusammen aus dem Volumenbeitrag  $\Delta f$ , der proportional zur Anzahl  $g$  der Elemente ist, die den Keim bilden, und der Oberflächenenergie  $a$ , die proportional zu  $g^{2/3}$  ist. Es ergibt sich folgender Zusammenhang [48]

$$\Delta F(g) = \Delta f(g - 1) + a(g^{2/3} - 1) \quad (2.6-5)$$

Die freie Volumenenergie pro kinetisches Element,  $\Delta f$  ist eine Funktion der Temperatur sowie der Gleichgewichtsenthalpie und -entropie  $\Delta H$  und  $\Delta S$

$$\Delta f = \Delta f(\Delta S, \Delta H, T) \quad (2.6-6)$$

In der Nähe des Schmelzpunktes gilt folgende Näherung

$$\Delta f = \Delta H - T\Delta S = \Delta H \frac{T_m - T}{T_m} \quad (2.6-7)$$

$\Delta f$  ist negativ, wenn die Temperatur unter der kritischen Übergangstemperatur  $T_m$  liegt. Nur dann ist eine Kristallisation möglich. Weil die Oberflächenenergie positiv ist, kann  $\Delta F(g)$  positive und negative Werte annehmen und erreicht ein Maximum, wenn  $\Delta f$  negativ ist.

Die Theorie von der Gleichgewichtsnukleierung beinhaltet zwei wichtige kinetische Charakteristika, nämlich die kritische Keimgröße  $g^*$  und die maximale freie Nukleierungsenergie  $\Delta F^*$

$$g^* = -\left(\frac{2a}{3\Delta f}\right)^3 \quad (2.6-8)$$

$$\Delta F^* = \Delta F(g^*) = \frac{4a^3}{27(\Delta f)^2} - (a + \Delta f) \quad (2.6-9)$$

Je höher die absolute freie Energie des Übergangs  $\Delta f$  und je niedriger die freie Oberflächenenergie  $a$  ist, umso kleiner ist  $g^*$  und  $\Delta F^*$  und umso schneller ist der Nukleierungsprozess.

### 2.6.3 Einfluss der molekularen Orientierung auf die Kristallisation

Die Orientierung von Makromolekülen im System wirkt sich auf die Enthalpie und die Entropie der amorphen und der kristallinen Phase aus. Im orientierten System verändert sich die Übergangsenthalpie um  $\delta H$  und die –entropie um  $\delta S$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_0 + \delta H \\ \Delta S &= \Delta S_0 + \delta S \end{aligned} \quad (2.6-10)$$

$\delta H$  und  $\delta S$  können von der orientierungsinduzierten Veränderung sowohl in der amorphen als auch in der kristallinen Phase stammen.

Die molekulare Deformation (Orientierung) und Spannung in der amorphen Phase bestimmen die Spannungsenergie der Kristalle und tragen so zu  $\delta H$  und  $\delta S$  bei. Diese deformationskontrollierten Terme wirken sich auf die Gleichgewichtskristallisationstemperatur  $T_m$  aus

$$T_m = \frac{\Delta H_0 + \delta H}{\Delta S_0 + \delta S} = \frac{T_m^0(1 + \delta H/\Delta H_0)}{1 + \delta S/\Delta S_0} \quad (2.6-11)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.6-5) und (2.6-6) ergibt sich folgender Ausdruck für die gesamte freie Energie

$$\Delta f = \Delta f_0 + \delta H - T\delta S = \Delta f_0 + \delta f \quad (2.6-12)$$

und der Ausdruck für die maximale freie Keimbildungsenergie ist

$$\Delta F^* = \Delta F_0^* \Delta f_0^2 (\Delta f_0 + \delta f)^{-2} = \Delta F_0^* \left( 1 + \frac{\delta f}{\Delta f_0} \right)^{-2} \quad (2.6-13)$$

In den Ausdrücken (2.6-12) und (2.6-13) beziehen sich alle Symbole mit Index 0 auf nicht deformierte Polymere. Die Orientierung der Kettensegmente reduziert die Konformationsentropie  $S_a$ . Die mittlere Änderung dieser Entropie pro Kettensegment in der amorphen Phase ergibt sich zu [48]

$$\delta S_a = \frac{1}{N} k \int [W(h) - W_0(h)] \ln W_0(h) dh \quad (2.6-14)$$

wenn sich der Beitrag für die Kettenendenvektorenverteilung von  $W_0(h)$  zu  $W(h)$  ändert. Der Kettenendenvektor  $h$  lässt sich mit Hilfe der Irrflugstatistik beschreiben (Abbildung 2.6-1). Er wird als Vektorsumme über alle Segmente  $N$  einer Polymerkette ausgedrückt. Jeder dieser Segmentvektoren  $l$  ist durch seine Länge und Richtung definiert [64].

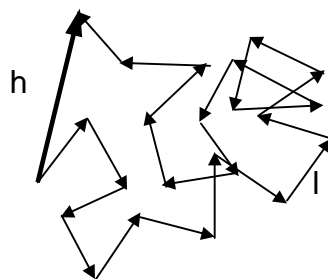


Abbildung 2.6-1: Zweidimensionale Darstellung einer Irrflugkette, wobei der Kettenendenabstand durch den Vektor  $h$  gegeben ist.

Im Realfall liegt aber nicht nur eine Polymerkette vor, sondern eine Materialprobe mit sehr vielen Kettenmolekülen. Man betrachtet hier also eine Verteilung  $W(h)$  der Kettenendenvektoren.

Die Ausrichtung der Makromoleküle während des Spinnprozesses verursacht die Zunahme der Kristallisationstemperatur  $T_m$  über die Temperatur  $T_m^0$  (für das nicht deformierte Polymer) und die Reduktion der Keimbildungsenergie  $\Delta F^* \ll \Delta F_0^*$ . Diese zwei Phänomene führen zu einer Zunahme der Keimbildungsrate  $\dot{N} > \dot{N}_0$ . Die Keimbildungsrate ist definiert als Anzahl der Keime, die sich in einer Sekunde ausbilden, und kann näherungsweise durch folgenden Ausdruck beschrieben werden

$$\dot{N} \cong \text{const.} \exp\left(\frac{-\Delta F^*}{kT}\right) \quad (2.6-15)$$

Eine detaillierte Analyse anderer  $\Delta f$ -Beiträge [65], einschließlich der Enthalpie von Polymerketten in der amorphen Phase und der Spannungsenergie der Kristalle, zeigt, dass all diese Effekte zur Erhöhung der Kristallisationstemperatur  $T_m$  und der gesamten freien Energie der Kristallisation  $|\Delta f|$  beitragen und so den Kristallisationsprozess begünstigen [48]. Die Änderung der Konformationsentropie von den Makromolekülen in der amorphen Phase  $\Delta S_a$  stellt jedoch den größten Beitrag zu  $\Delta f$ .

Der Effekt der Zugspannung ist also für die Nukleation und die Kristallisation der Makromoleküle bei hohen Spinnengeschwindigkeiten verantwortlich, selbst wenn die für die Kristallisation verfügbare Zeit mit der zunehmenden Spinnengeschwindigkeit beträchtlich abnimmt.

Betrachtet man ein einzelnes Kettensegment, das an einem Nukleierungs- bzw. Wachstumsprozess beteiligt ist, wird die Anlagerung dieses Kettensegments an einen Keim nur dann möglich sein, wenn sich der Keim und das Kettensegment innerhalb eines kleinen Toleranzwinkels  $\Delta$  befinden. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wird der Term  $\Delta \tilde{F}(g, \Theta)$  für die freie Keimbildungsenergie eingeführt, der sich auf die Orientungsverteilung einzelner Elemente  $w(\Theta)$  bezieht. Dazu wird der Ausdruck (2.6-5) entsprechend modifiziert

$$\Delta \tilde{F}(g, \Theta) = a(g^{2/3} - 1) + \Delta \tilde{f}(\Theta)(g - 1) \quad (2.6-16)$$

$\Delta \tilde{f}(\Theta)$  ist die freie Energie pro kinetisches Element in Abhängigkeit von deren Orientierung bezüglich eines wachsenden Keims.  $\Theta$  ist die Abkürzung für ein Paar von Polarwinkeln  $(\theta, \zeta)$ . Sie beschreiben die Orientierung des Kristallits bzw. des

Kettensegments in einem vorgegebenen Koordinatensystem XYZ, wobei die X-Achse in Faserrichtung zeigt (Abbildung 2.6-2).

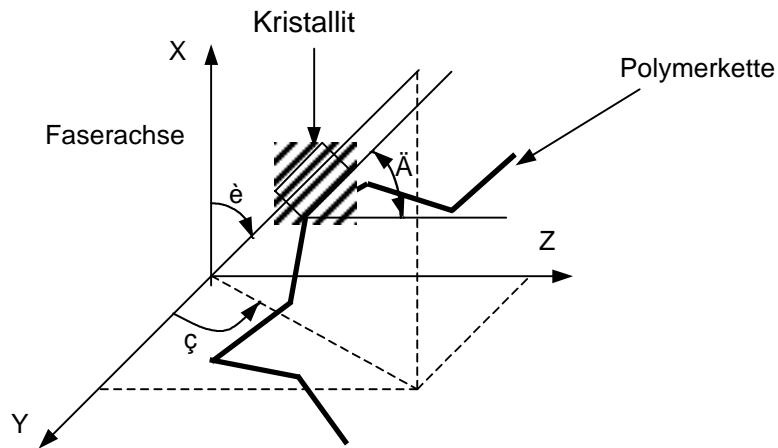


Abbildung 2.6-2: Schematische Darstellung eines Kristallits und eines kristallisierenden Kettensegments im XYZ-Koordinatensystem (X-Achse entspricht der Faserrichtung)

Die Tatsache, dass  $\Delta\tilde{F}(g, \Theta)$  orientierungsabhängig ist, führt zur folgenden wichtigen Erkenntnis für die spannungsinduzierte Kristallisation:

Unterschiedlich orientierte Kristallite nukleieren und wachsen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, das heißt die Gleichgewichtskristallisationstemperatur  $T_m$  wird für Kristallite mit unterschiedlicher Orientierung verschieden sein und liefert somit die natürliche Quelle für den weiten Bereich der Kristallisations- bzw. Schmelztemperaturen.

Das Keim- und Kristallitwachstum erfolgt bei Fibrillen durch Anlagerung von Kettensegmenten, die unterschiedlichen Makromolekülen angehören. Diese Kristallisation wird auch intermolekulare Kristallisation genannt (Abbildung 2.6-3a). Im Gegensatz dazu spricht man von einer intramolekularen Kristallisation, wenn nur eine Polymerkette durch Kettenfaltung am Keim- und Kristallitwachstum beteiligt ist (Abbildung 2.6-3b).

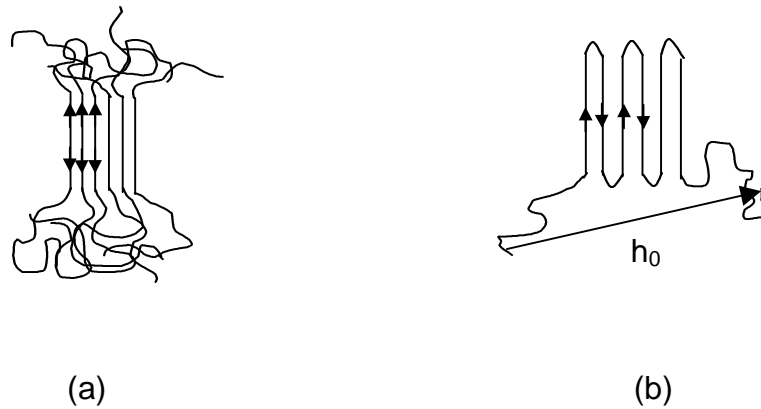


Abbildung 2.6-3: Schematische Darstellung zweier Kristallisationsmodelle:  
 (a) Bildung von Fibrillen (b) Kettenfaltung

Die Kettenfaltung ist charakteristisch für die Bildung und das Wachstum von Sphärolithen oder für die Anlagerung von Kettenmolekülen bei der heterogenen Kristallisation [6].

#### 2.6.4 Zusammenhang zwischen kristalliner und amorpher Orientierung

In Polymersystemen, die einer spannungsinduzierten Kristallisation unterworfen sind, ist die Orientierungsverteilung von Kettensegmenten  $w_a(\Theta)$  in den amorphen Bereichen mit der Orientierungsverteilung der Kristallite  $w_c(\Theta)$  unmittelbar gekoppelt. Aus der Theorie der orientierten Nukleierung leitet Ziabicki ein System von Differenzialgleichungen zur Beschreibung der beiden Orientierungsverteilungen in Abhängigkeit von der Kristallinität  $\chi$  ab [48]

$$\frac{\delta w_a}{\delta \chi} = \frac{1}{1-\chi} \left[ w_a - \frac{j(\Theta)}{\int j d\Theta} \right] \quad (2.6-17)$$

$$\frac{\delta w_c}{\delta \chi} = \frac{1}{\chi} \left[ w_c - \frac{j(\Theta)}{\int j d\Theta} \right] \quad (2.6-18)$$

$j(\Theta)$  stellt die Keimbildungsrate (siehe Gl. 2.6-15) in Abhängigkeit von der Orientierung der Kettensegmente dar. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit, mit der sich amorphe



Kettensegmente an die Keime anlagern, von deren Orientierung abhängt. Dadurch wird letztendlich die Orientierungsverteilung der Kristallite bestimmt.  $j(\Theta)$  ist wie folgt definiert

$$j(\Theta) = \text{const.} \frac{d\dot{N}}{d\Theta} \quad (2.6-19)$$

Multipliziert man die Gleichungen (2.6-17) und (2.6-18) mit dem 2. Legendre Polynom (Gl. 2.4-7) und integriert, ergibt sich eine Beziehung zwischen dem amorphen ( $f_a$ ) und dem kristallinen ( $f_c$ ) Orientierungsfaktor für jeden beliebigen Kristallinitätswert  $\chi$

$$(1-\chi)f_a(\chi) + \chi f_c(\chi) = f_a(\chi = 0) \quad (2.6-20)$$

Aus den Gleichungen (2.6-17, 18) und (2.6-20) ergibt sich folgender Zusammenhang für den Kristallisationsbeginn ( $\chi = 0$ )

$$w_a(\Theta) = w_{a,0}(\Theta) \quad f_a = f_{a,0} \quad (2.6-21)$$

$$w_c(\Theta) = \left[ \frac{j(\Theta)}{\int j d\Theta} \right]_{w_a=w_{a,0}} \quad f_c = f_{c,0} = \frac{\int P_2 j d\Theta}{\int j d\Theta} \quad (2.6-22)$$

Der resultierende kristalline Orientierungsfaktor  $f_c(\chi = 0)$  ist sehr hoch und wird durch die hohe molekulare Orientierung  $w_{a,0}(\Theta)$  am Kristallisationsbeginn bestimmt. Mit zunehmender Kristallinität  $\chi$  nimmt der amorphe Orientierungsfaktor monoton ab. Der kristalline Orientierungsfaktor nimmt auch ab. Am Ende des Kristallisationsprozesses gilt für  $\chi = 1$

$$\begin{aligned} w_a(\Theta) &= \text{const.} & f_a &= 0 \\ w_c(\Theta) &= w_{a,0}(\Theta) & f_c &= f_{a,0} \end{aligned} \quad (2.6-23)$$

Die amorphe Orientierung verschwindet und die Kristallite erreichen die ursprüngliche Orientierung der amorphen Kettensegmente vor der Kristallisation. Ziabicki [48] konnte am Beispiel von PET durch Auftragung des amorphen und des kristallinen Orientierungsfaktors gegeneinander zeigen, dass der kristalline Orientierungsfaktor immer viel höher sein wird als der amorphe Orientierungsfaktor. Die Orientierungsfaktoren

wurden aus den Gleichungen (2.6-17, 18) und (2.6-20) für verschiedene Kristallinitäten, wie sie z.B. durch unterschiedliche Spinnengeschwindigkeiten entstehen, berechnet. Obwohl beide Faktoren mit zunehmender Kristallinität abnehmen, nimmt deren Verhältnis zu. Das bedeutet, dass die amorphe Orientierung durch die spannungsinduzierte Kristallisation viel effektiver reduziert wird als die der Kristallite. Textile Eigenschaften von Fasern wie z.B. Zugkraft, Dehnung oder Schrumpf, die in der ersten Linie von der amorphen Orientierung beeinflusst werden, müssten ungünstiger werden.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die bisherigen Betrachtungen nur für Systeme mit spannungsinduzierter Kristallisation gelten, das heißt, die kristalline Orientierung ist einzig und allein die Folge der ausreichenden Vororientierung von Polymerketten in der Faser.

Diese Bedingungen beschreiben in ausreichendem Maße das Verhalten von langsam kristallisierenden Polymeren wie PET oder PA 6. In dem folgenden Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, wie sich schnell kristallisierende Polymere wie PP und PA 6.6 verhalten, die in der Lage sind, schon bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten während des Spinnprozesses auszukristallisieren.

## 2.6.5 Morphologie teilkristalliner Polymerfasern

Die Strukturbildung bei hohen Spinnengeschwindigkeiten unterscheidet sich entscheidend von der Strukturbildung, die durch die Kristallisation aus unorientierten oder nur schwach orientierten Proben (bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten) erhalten wird. Dabei stellt sich die Frage, welche der kristallinen Strukturen sich bei den gegebenen Verarbeitungsbedingungen bevorzugt ausbildet.

Bei der intermolekularen oder fibrillären Kristallisation, gehört jedes Segment, das an den Kristallkeim angelagert wird, einem andern Makromolekül mit definiertem Kettenendenvektor  $h$  an. Daraus folgt, dass die Kristallisationscharakteristika wie z.B. die kritische Nukleierungstemperatur oder Schmelztemperatur, kritische Keimgröße und die Keimbildungsrate eine Funktion der mittleren freien Energie  $\Delta\tilde{f}_i$  aller an der Kristallisation beteiligten Makromoleküle sind.

Im Falle von intramolekularen Prozessen, also der Kettenfaltung, sind die einzelnen Keimbildungsschritte im direkten Zusammenhang miteinander. Sie werden durch die Anfangsparameter des selben Moleküls,  $h_0$  und  $N_0$ , kontrolliert. Im Gegensatz zur

intermolekularen Kristallisation ist bei der intramolekularen Kristallisation die Keimbildungsenergie für einen Keim, der aus  $g$  kinetischen Elementen besteht, durch die Charakteristika dieses besonderen Moleküls ( $h_0, N_0$ ) bestimmt, welches das erste Segment liefert.

Die durch die Kristallisation induzierte Änderung in der amorphen Phase steht naturgemäß im engen Zusammenhang zu den unterschiedlichen Kristallisationsmechanismen.

Wenn ein Kettensegment des Makromoleküls ( $h, N$ ) aus der amorphen in die kristalline Phase über geht, verändert sich die Anzahl seiner Kettensegmente von  $N$  zu  $N-1$  und sein Fadenendenvektor wird von  $h$  zu  $h'$  modifiziert. Die dadurch verursachte Veränderung im System der ( $N-1$ ) übrig gebliebenen, amorphen Segmente soll für zwei extreme Fälle betrachtet werden:

- 1) Systeme mit fixierten Fadenendenvektoren  $h' = h'_0$  (Abbildung 2.6-4a)
- 2) Systeme, welche sich nach jedem Kristallisationsschritt neu ordnen, so dass die freie Energie von den nicht auskristallisierten Segmenten konstant bleibt (sogenannte Gleichgewichtssysteme;  $\Delta f_{\text{con}} = 0$ ). Dies erfordert eine Kontraktion des Anfangsvektors  $h$  (Abbildung 2.6-4b). Der resultierende Vektor  $h'$  soll kollinear mit dem ursprünglichen Vektor  $h$ ;  $h' = h[(N-1)/N]^{1/2}$  sein.

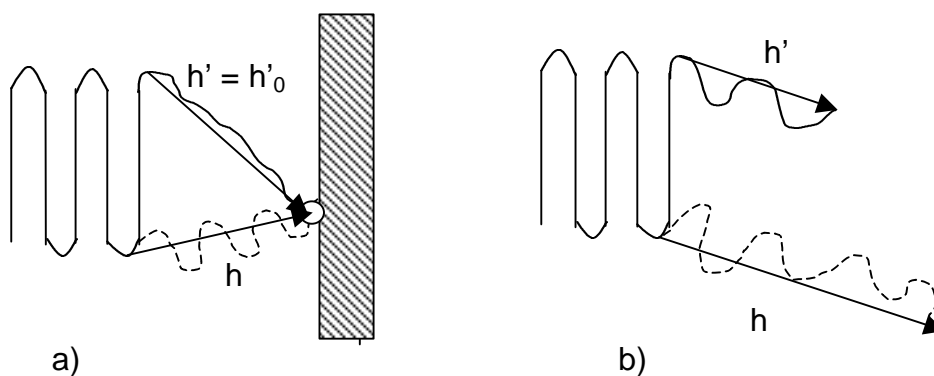


Abbildung 2.6-4: Zwei Arten von Kristallisationsmechanismen:  
a) Anlagerung eines Kettensegments mit fixiertem Kettenende  
b) Anlagerung gefolgt von einer anschließenden Relaxation der Polymerkette.

Das Modell der fixierten Kettenenden scheint sich für die Beschreibung der Kristallisation von Systemen zu eignen, bei denen die Nukleation sehr schnell erfolgt. Die Anlagerung von Kettensegmenten, die zu einer Polymerkette mit freien Kettenenden gehören, würde sich entsprechend für Systeme mit hoher Kettenbeweglichkeit und einer langsamen Nukleation eignen.

Betrachtet man erneut die beiden Modelle im Bezug auf die inter- bzw. intramolekulare Kristallisation:

- 1) Für das *Verhalten eines Systems mit freien Kettenenden* leitet Ziabicki [48] folgende qualitative Aussagen ab: Kristallite, die nahezu parallel zur Faserachse orientiert sind, werden bei höherer Temperatur ausgebildet und wachsen viel schneller als senkrecht orientierte Kristallite. Der Unterschied zwischen der inter- und intramolekularen Kristallisation liegt allerdings darin, dass die Empfindlichkeit von intramolekularer Kristallisation bezüglich der molekularen Orientierung stark reduziert ist. Unter der Bedingung der schnellen Relaxation von Polymerketten nach jedem Anlagerungsschritt wird durch die Deformation und Vororientierung immer die intermolekulare Kristallisation bevorzugt. Daraus ergeben sich die unterschiedlichen orientierungsabhängigen, thermodynamischen und kinetischen Merkmale zwischen den gebildeten fibrillären Kristallitstrukturen. Ein solcher orientierungsabhängiger Unterschied dürfte für die gefalteten Kristallite viel kleiner sein.
  
- 2) Die theoretische *Analyse eines Systems mit fixierten Kettenenden* führt zu dem Schluss, dass wie bei dem System mit freien Kettenenden durch Kettendeformation und Orientierung von Kettensegmenten die Ausbildung von gut orientierten, fibrillären Kristalliten bevorzugt wird. In Richtung senkrecht zur Faserachse ist die Bildung der fibrillären Strukturen stark unterdrückt, während die Bildung der kettengefalteten Kristallite viel weniger beeinflusst wird. Deswegen sind bei den senkrecht zu Faserachse ausgebildeten Kristalliten eher die kettengefalteten Strukturen zu erwarten als die fibrillären.

Dies soll aber nicht bedeuten, dass bei hohen Spinnengeschwindigkeiten und Deformationen nur die fibrillären Kristallite ausgebildet werden. Die tatsächliche Morphologie kann viel komplexer sein, wobei ein „Gemisch“ aus den verschiedenen Strukturen zu erwarten ist.

## 2.7 Schmelzspinnen von Polymeren

Beim Schmelzspinnen wird das getrocknete Polymergranulat in einem Extruder aufgeschmolzen, durch eine Spinndüse mit in der Regel mehreren Düsenlöchern gepresst, und anschließend aufgewickelt. Die Spinnengeschwindigkeiten können bis zu 10 000 m/min betragen. Die Verweilzeit der Schmelze in der Düse beträgt ca. 0,1-100 Millisekunden.

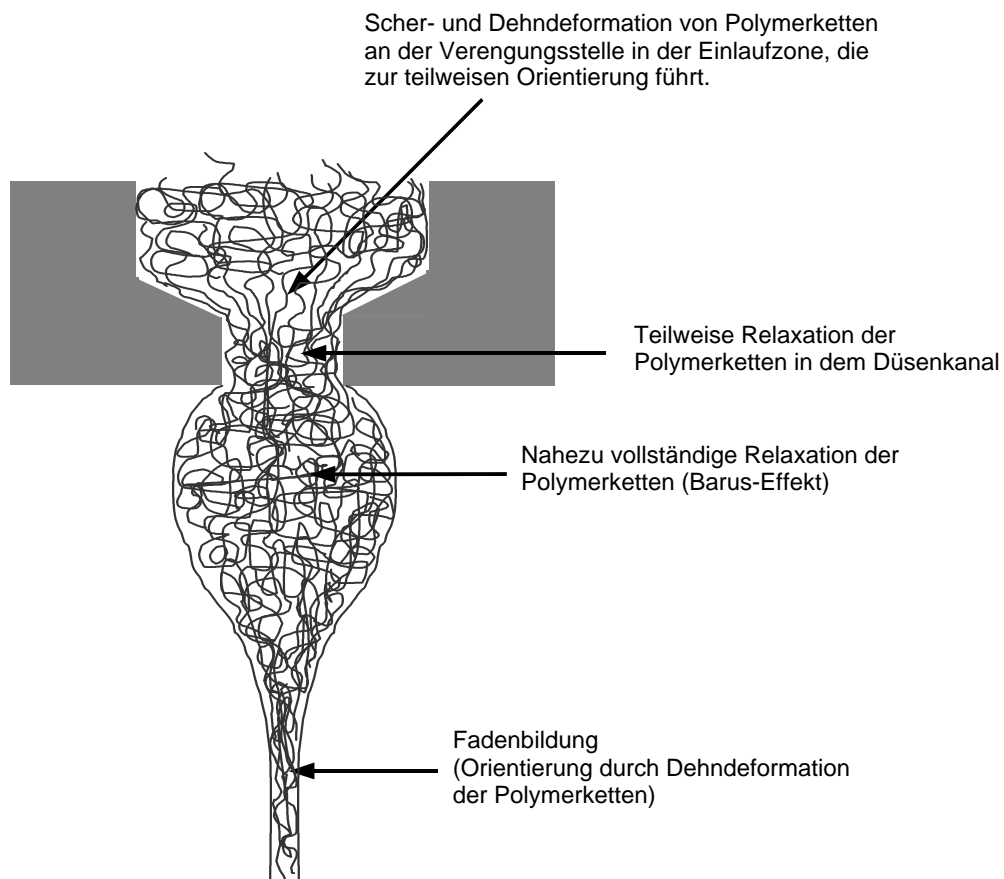


Abbildung 2.7-1: Schematische Darstellung der Fadenbildung während eines Spinnprozesses

Beim Durchpressen der Schmelze werden die Makromoleküle in der Spinndüse zunächst durch eine Scher- und Dehndeformation orientiert, und zwar an der Stelle an der sich der Querschnitt verringert (Abbildung 2.7-1). Diese Orientierung relaxiert zum Teil schon im Düsenkanal und dann nahezu vollständig nach dem Austritt aus der Düse. Die Relaxation der Polymerketten führt zu einer Vergrößerung des Fadendurchmessers (Barus-Effekt). Die Polymerschmelze kann als ein temporäres Netzwerk betrachtet werden. Die Vernetzungspunkte in einem solchen Netzwerk entstehen durch die gegenseitige

Verhakung der Kettenmoleküle. Die molekulare Strukturentwicklung außerhalb der Spindüse resultiert aus zwei konkurrierenden Prozessen. Zum einen ist es die Dehnung der Kettenmoleküle unter der einwirkenden Zugspannung, die eine Deformation des molekularen Netzwerks verursacht. Zum anderen versuchen die Makromoleküle in ihre ursprüngliche Konformation zurück zu kehren und das undeformierte Netzwerk wiederherzustellen. Dieser entgegenwirkende Prozess wird Relaxation genannt. Die charakteristische Zeit, die für die Deformation des molekularen Netzwerks erforderlich ist, wird mit der reziproken Deformationsrate  $\dot{d}^{-1}$  beschrieben. Zur Beschreibung der Relaxationsprozesse wird das Reptationsmodell herangezogen [11, 66]. Man betrachtet eine diffundierende Kette (Testkette) in einer Art Tubus aus Segmenten anderer Ketten. Die Zeit, die diese Kette benötigt um den Tubus zu verlassen, wird charakteristische Relaxationszeit  $\tau$  genannt (Abbildung 2.7-2).

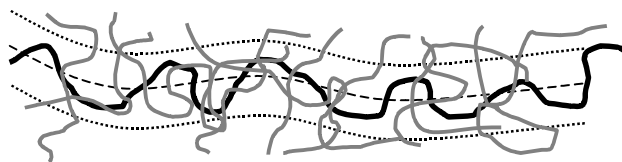


Abbildung 2.7-2: Reptation einer Testkette (schwarz) durch den durch die anderen Ketten (grau) gebildeten Tubus (.....)

Mit zunehmender Entfernung von der Spindüse nimmt die Beweglichkeit der Polymerketten durch die Abkühlung der Schmelze ab. Die Verhakungen können sich nicht mehr lösen und bilden ein permanentes Netzwerk aus. Bei schnell kristallisierenden Polymeren oder bei hohen Spinnengeschwindigkeiten kann dieser Effekt durch Entstehung von ersten Kristalliten verstärkt werden. Gleichzeitig nimmt die Dehndeformation zu und führt zur Orientierung der Polymerketten.

Die durch den Spinnprozess erzeugte Kristallinität des Fadens hängt von der Kristallisierbarkeit des Polymers bei den gegebenen Spinnbedingungen ab. Die Polymere können bezüglich ihres Kristallisationsverhaltens in drei Gruppen unterteilt werden:

- a) nicht kristallisationsfähig (z.B. ataktisches Polystyrol)
- b) langsam kristallisierend (z.B. PET)
- c) schnell kristallisierend (z.B. PA 6.6, PP, PE)

Bei den *nicht kristallisationsfähigen Polymeren* nimmt die molekulare Orientierung mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit zu. Die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Modul, Schrumpf) verändern sich fast proportional mit der Spinnengeschwindigkeit, erreichen aber bei sehr hohen Spinnengeschwindigkeiten ein Sättigungslevel.

*Polymere, die ohne Spannung sehr langsam kristallisieren*, verhalten sich bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten wie die nichtkristallisationsfähigen Polymere. Die molekulare Orientierung und die mechanischen Eigenschaften ändern sich monoton, wenn auch nicht proportional mit der zunehmenden Spinnengeschwindigkeit. Dies trifft auf PET unterhalb von 3000 m/min zu. Wenn die Spinnengeschwindigkeit einen kritischen Wert erreicht (für PET ab 3500 m/min), induzieren die Orientierungseffekte und die molekulare Deformation die Kristallisation. Die Kristallisation findet dann in der vororientierten amorphen Phase statt. Die Konsequenz davon ist eine Reduktion der molekularen Orientierung in den amorphen Bereichen. Da die amorphen und die kristallinen Orientierungseffekte sehr eng miteinander gekoppelt sind, wäre zu erwarten, dass bei ultra hohen Spinnengeschwindigkeiten die Kristallitorientierung auch reduziert wird. Allerdings ist die Abnahme der Kristallitorientierung viel geringer als die der amorphen Orientierung. Folglich sollten sich alle wichtigen Struktureigenschaften der Faser nicht monoton verbessern, sondern ab einer bestimmten Spinnengeschwindigkeiten verschlechtern. Die Untersuchungen an PET-Fasern, die bei ultra hohen Spinnengeschwindigkeiten hergestellt wurden, haben gezeigt, dass die Zugfestigkeit, der Modul, die Doppelbrechung und die Kristallinität bei 7000 m/min ein Maximum erreichen und bei weiterer Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit tatsächlich abnehmen [67].

Die Beziehung zwischen der Faserstruktur und den Spinnbedingungen ist für *Polymere, die schon bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten auskristallisieren können* anders. Ein großer Anteil der Kristallite bildet sich sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Spinnengeschwindigkeiten in einem Bereich aus, in dem der Spinnverzug niedrig ist, also in

der unmittelbaren Nähe zur Spinndüse. Die kristalline und die amorphe Orientierung entwickeln sich in hohem Maße unabhängig voneinander. Die Ausrichtung der verschiedenen Faserdomänen wird nicht durch die spannungsinduzierte Kristallisation kontrolliert, sondern durch Rotation von Kristalliten und Kettensegmenten im Deformationsfluss. Daraus folgt, dass bei der gleichen Spinnengeschwindigkeit der kristalline Orientierungsfaktor viel kleiner und der amorphe Orientierungsfaktor viel höher sein müsste als bei der spannungsinduzierten Kristallisation. Die amorphe Orientierung dürfte durch die Kristallisation nicht erheblich beeinflusst werden und sollte bei hohen Spinnengeschwindigkeiten in ein Plateau übergehen. Zu erwarten wäre auch, dass bei hohen Spinnengeschwindigkeiten die Fasereigenschaften konstant bleiben und sich nicht verschlechtern.

In verschiedenen Arbeiten ist die Strukturentwicklung bei PET-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit bereits untersucht worden [4, 20, 48, 68]. Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretisch abgeleiteten Vorhersagen. Es gilt nun, weitere Untersuchungen durchzuführen, um die wenigen vorhandenen Kenntnisse über die Polymere wie PA 6, PA 6.6 und PP zu vertiefen und das von Ziabicki vorhergesagte Verhalten zu bestätigen oder zu widerlegen.



## 3 Spezieller Teil

### 3.1 Spektroskopische Untersuchungen

Da bei den nicht fluoreszierenden Polymeren niedermolekulare, sogenannte extrinsische Sonden in die Faserprobe eingebracht werden müssen, müssen diese homogen darin verteilt sein. Ferner darf das Anregungs- und Fluoreszenzspektrum des Sondenmoleküls nicht von der umgebenden Polymermatrix beeinflusst werden. Die Sondenverteilung wurde an ultradünnen Faserquerschnitten mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops untersucht. Die Aufnahme von Anregungs- und Fluoreszenzspektren erfolgte in einem Fluoreszenzspektroskop. Außerdem wurden erste Versuche unternommen, um spektroskopisch zu untersuchen, ob sich die Fluoreszenzsonden tatsächlich nur in den amorphen Bereichen der Faser befinden und wie sich eine kristalline Mikroumgebung auf das Anregungs- und Emissionsverhalten des Sondenmoleküls auswirken würde.

#### 3.1.1 Verteilung der Sondenmoleküle im Polymer

Die homogene Verteilung der Sondenmoleküle in der Faser ist neben der „optischen“ und „thermischen“ eine der wichtigsten Anforderungen, die das Sondenmolekül erfüllen muss, um sinnvolle Messergebnisse zu erhalten. Das „master-batch“-Verfahren hat sich als beste Alternative angeboten, um Fluoreszenzsonden in das Polymermaterial einzubringen. Andere Möglichkeiten sind die Fluoreszenzsonden aus einem geeigneten Lösungsmittel vor dem Verspinnen in das Polymergranulat oder -pulver, oder nach dem Spinnprozess in die Fasern eindiffundieren zu lassen. Diese Verfahren sind viel aufwendiger und aus ökologischer Sicht ungünstiger. Außerdem ist nicht gewährleistet, dass bei Anwendung dieser Methode auf Polymerfasern die Sondenmoleküle homogen über den ganzen Faserquerschnitt verteilt sind und dass die Faserstruktur nicht verändert wird. Zur Untersuchung der Sondenverteilung in Fasern, bei denen die Sonden über das „master-batch“-Verfahren inkorporiert wurden, wurden mit Hilfe eines Mikrotoms ultradünne Querschnitte angefertigt und im Fluoreszenzmikroskop untersucht. Die Anregungswellenlänge lag bei 365 nm. Die Abbildungen 3.1-1(a) und (b) zeigen die Querschnitte einer unverstreckten PET- bzw. PA 6.6-Faser. Die Fluoreszenzintensität ist über den gesamten Faserquerschnitt gleichmäßig.

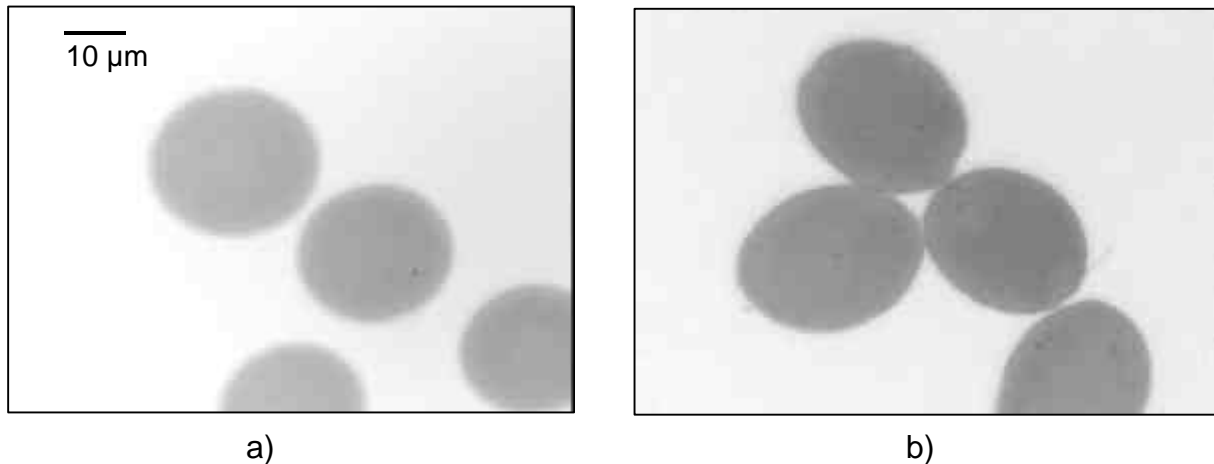


Abbildung 3.1-1: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer unverstreckten PET- (a) bzw. PA 6.6-Faser (b) (Schnittdicke  $250 \pm 50 \text{ nm}$ )

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass sich das Sondenmolekül offensichtlich gut in den Polymeren löst und somit die Anforderung nach einer homogenen Verteilung der Fluoreszenzsonden erfüllt ist.

In den PA 6- und PP-Fasern wurde ebenfalls eine gleichmäßige Verteilung gefunden. Das bedeutet, dass die Vermischung des undotierten und dotierten Granulats im Extruder während des Spinnprozesses zu ausreichend hoher Homogenisierung der Schmelze führt, und die hergestellten Fasern die für die Orientierungsmessungen erforderliche homogene Verteilung der Sondenmoleküle aufweisen.

### 3.1.2 Einfluss der Umgebungsmatrix auf die optischen Sondereigenschaften

Das Lösungsmittel kann durch nicht-spezifische und spezifische Wechselwirkungen die Lichtabsorption und -emission organischer Moleküle beeinflussen [13]. Bei den nicht-spezifischen Wechselwirkungen mit aprotischen Lösungsmitteln handelt es sich vorwiegend um Dipol-Dipol- bzw. Polarisationswechselwirkungen. Daneben können auch spezifische Wechselwirkungen wie in H-Brücken oder in Donor-Akzeptor-Komplexen eine Rolle spielen. Es sind eine Reihe von Lösungsmittelparametern wie die Z-Werte oder die  $E_T$ -Werte eingeführt worden, welche die Polarität des Lösungsmittels unter Einschluss aller verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Molekül erfassen. Die Wechselwirkung nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu, und je nachdem, ob sie den angeregten Zustand oder den Grundzustand stärker stabilisieren,

resultiert eine zunehmende bathochrome oder hypsochrome Verschiebung, die als positive oder negative Solvatochromie bezeichnet wird (Abbildung 3.1-2).

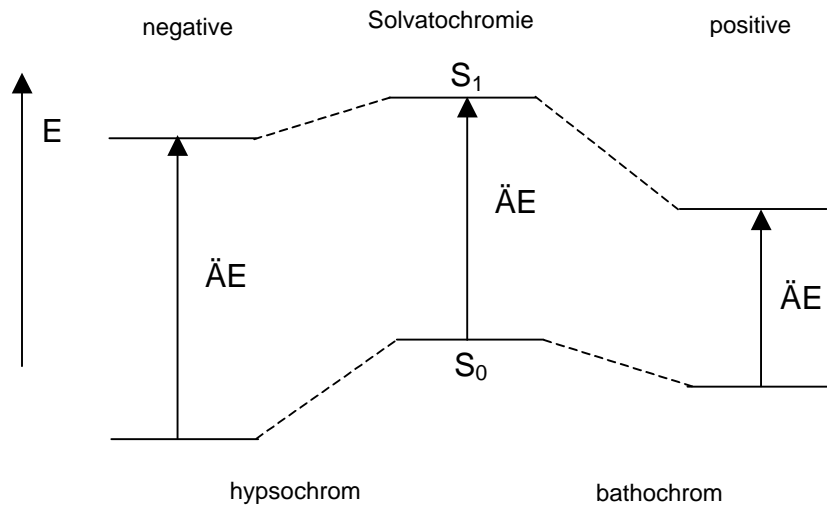


Abbildung 3.1-2: Bathochrome und hypsochrome Verschiebung infolge unterschiedlicher Stabilisierung des Grundzustandes und des angeregten Zustandes durch das Lösungsmittel.

Da bei  $\pi-\pi^*$ -Übergängen der angeregte Zustand meist stärker polarisiert ist als der Grundzustand, beobachtet man in der Regel eine positive Solvatochromie, wie z.B. bei dem in dieser Arbeit eingesetzten optischen Aufheller Eastobrite OB1 (Abbildung 3.1-3). Das bedeutet, dass Anregungs- und Emissionsspektrum mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu höheren Wellenlängen verschoben werden. Diese Verschiebung ist bei den Emissionsspektren meistens stärker ausgeprägt als bei den Anregungsspektren.

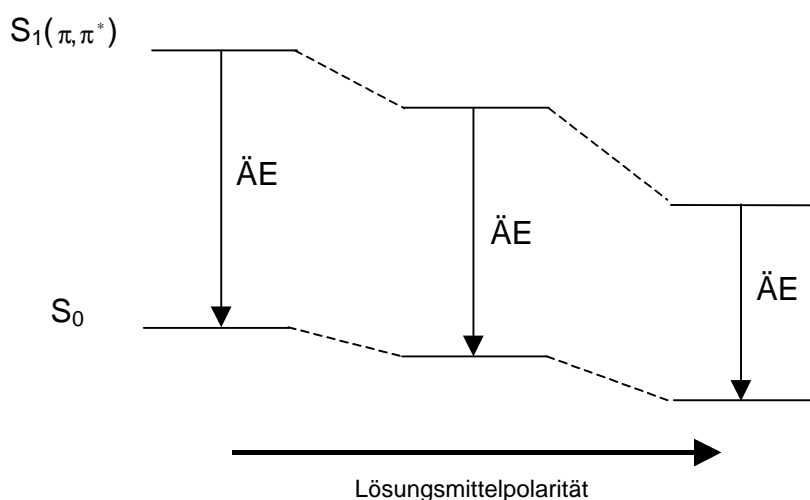


Abbildung 3.1-3: Schematische Darstellung der Zunahme der Fluoreszenzwellenlänge bei einem  $\pi^* \rightarrow \pi$ -Übergang mit steigender Lösungsmittelpolarität

Die Verschiebung des Fluoreszenzspektrums, die in Folge der Polarität des Lösungsmittels bzw. der Fähigkeit des Lösungsmittels H-Brücken auszubilden entsteht, wird analog bei Verwendung von einer Polymermatrix als Lösungsmedium beobachtet [69]. Die Abbildung 3.1-4 zeigt die Fluoreszenzspektren von Eastobrite OB1 in vier unterschiedlichen Polymertypen. Die Anregung erfolgte bei 365 nm. Für die Orientierungsuntersuchungen wurde das Emissionsmaximum um 435 nm gewählt. Das Maximum ist allerdings je nach Polymertyp leicht verschoben. Das PP ist unpolar und kann somit den angeregten Zustand nicht stabilisieren. Das Maximum liegt bei 430 nm. Das PET kann dagegen aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung den angeregten Zustand stabilisieren, der Übergang ist energieärmer und das Maximum erfährt eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen. Es befindet sich bei 440 nm. Ferner wird eine Verschiebung des Maximums des Fluoreszenzspektrums bei Eastobrite OB1 gefunden, das in PA 6 bzw. PA 6.6 aufgelöst wurde. Hier spielt vermutlich die Fähigkeit H-Brücken auszubilden, eine entscheidende Rolle.

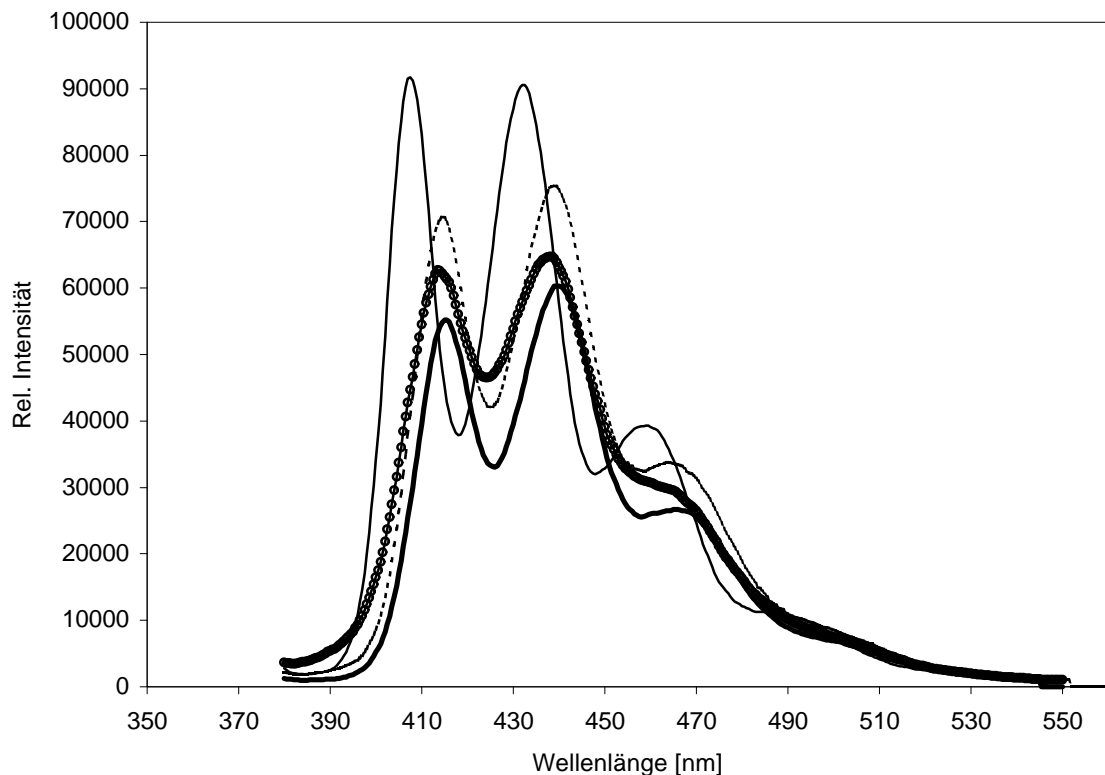
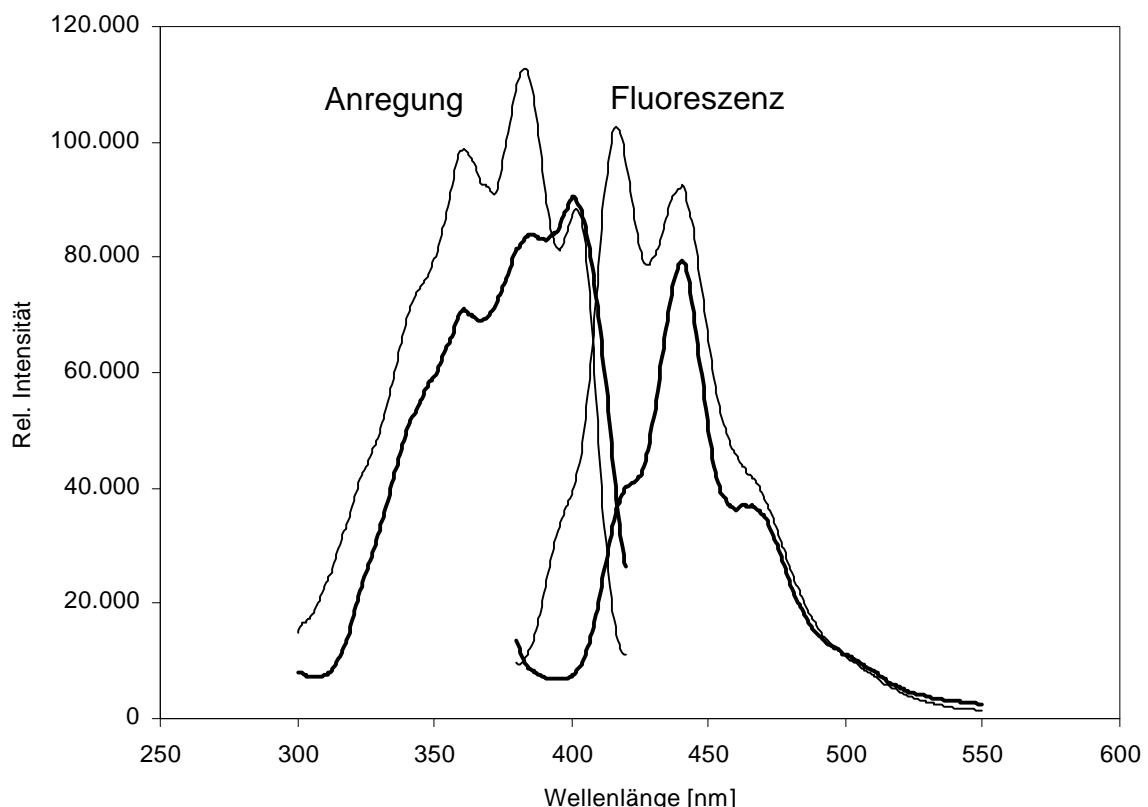


Abbildung 3.1-4: Einfluss der unterschiedlichen Polymertypen bezüglich ihrer Polarität bzw. Fähigkeit H-Brücken auszubilden auf die Lage des Fluoreszenzspektrums von Eastobrite OB1  
 (—○— PET    - - - - - PA 6.6    — PA 6    — PP)

Die für die Bestimmung der amorphen Orientierung relevante Anisotropie des Übergangsmoments und deren Lage entlang der Längsachse des Fluoreszenzmoleküls werden unter den gegebenen Bedingungen nicht merklich beeinflusst [72]. Das bedeutet, dass das Fluoreszenzspektrum zwar, je nach Polarität der Polymermatrix bzw. ihrer Fähigkeit H-Brücken auszubilden, eine Verschiebung erfährt, dies aber keine Auswirkung auf die Anwendbarkeit der Messmethode hat.

Eine der wichtigsten Fragen ist zweifelsohne, ob sich die Sondenmoleküle nur in den amorphen Bereichen der Faser befinden, da auf dieser Annahme letztendlich die Übertragung der Messmethode auf die nicht fluoreszierenden Polymere basiert. Ein Hinweis, der für die ausschließliche Anlagerung der Sondenmoleküle an die amorphen Kettensegmente spricht, ist die beim PET gefundene Übereinstimmung der Orientierungswerte gemessen mittels der Methode der intrinsischen und der extrinsischen polarisierten Fluoreszenz. Außerdem liegen beim PET und PA 6.6 die amorphen Orientierungswerte viel niedriger als die mittels der Röntgenweitwinkelstreuung bestimmten Kristallorientierungswerte. Das PP macht hier eine Ausnahme, da die amorphe Orientierung sehr hohe Werte erreicht und die Möglichkeit in Betracht gezogen werden muss, dass sich die Sondenmoleküle auch in den kristallinen Bereichen befinden. Die Frage war nun, ob sich das Fluoreszenzspektrum verändern würde, wenn Fluoreszenzsonden in eine hoch kristalline Polymermatrix eingebaut werden. Es ist gelungen, das Eastobrite OB1 in eine PET-Matrix einzuschmelzen, die einen niedrigen Polymerisationsgrad besitzt. Durch Abkühlung der Schmelze konnten Kristallisationsgrade von über 70 % erreicht werden

Abbi



In der Abbildung 3.1-5 sind die Anregungs- und Emissionsspektren der Fluoreszenzsonde in einer solchen hoch kristallinen Probe dargestellt und mit den in einer „normalen“ PET-Faser mit einem Kristallisationsgrad von 35 % verglichen. Die Anregungs- und Emissionsspektren werden offensichtlich durch die unterschiedlich hohen Kristallisationsgrade beeinflusst. Es sind weitere spektroskopische Untersuchungen notwendig, um genauere Informationen über die Auswirkungen der Mikroumgebung auf die optischen Eigenschaften des Fluoreszenzmoleküls zu erhalten. Aufgrund der bisherigen vergleichenden Fluoreszenzmessungen kann aber gesagt werden, dass die Veränderung im Fluoreszenzspektrum des Sondenmoleküls, wie sie bei der hochkristallinen Probe gefunden wurde, bei den „normalen“ Faserproben nicht auftritt, was vermuten lässt, dass sich die Fluoreszenzsonden ausschließlich in einer amorphen Umgebungsmatrix befinden.

### **3.2 Untersuchungen an PET-Fasern**

Die Untersuchungen wurden an unverstreckten und verstreckten PET-Fasern durchgeführt. Das verwendete PET-Granulat war unmattiert. Ein Teil des Granulats enthielt 0,1 Gewichtsprozent der Fluoreszenzsonde Eastobrite OB1, die entweder in das handelsübliche Material eingeschmolzen oder während der Polykondensation in dem Reaktor zugemischt wurde. Die Mischung des dotierten mit dem undotierten Granulat erfolgte in einem rotierenden Trockner. Die Granulatmischung erhielt insgesamt 50 ppm Eastobrite OB1.

Aus dem undotierten Granulat und der Granulatmischung wurden bei Spinnengeschwindigkeiten zwischen 2000 und 6000 m/min die unverstreckten Fasern hergestellt. Bei 800 m/min hat man ebenfalls Fasern aus dem undotierten Granulat und der Granulatmischung hergestellt und anschließend verstreckt. Dabei variierte das Verstreckverhältnis von 1,5 bis 4.

### 3.2.1 Indirekte Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PET-Fasern

An diesem Beispiel soll noch einmal detailliert auf die Nachteile der indirekten Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung eingegangen werden. In der Abbildung 3.2-1 (Tabelle 7-1, Kapitel 7) ist die amorphe Orientierung der undotierten, unverstreckten PET-Fasern in Abhängigkeit von der Spinningsgeschwindigkeit dargestellt.

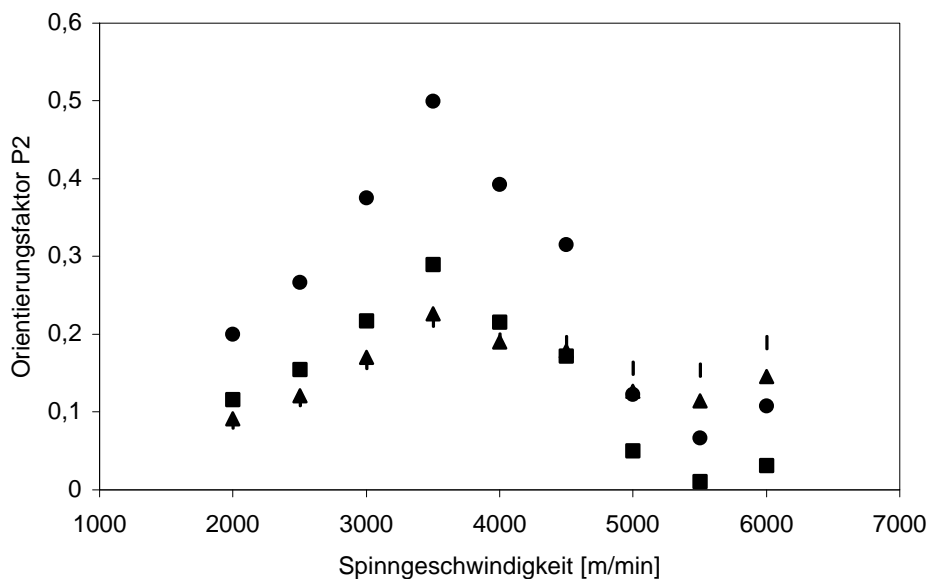


Abbildung 3.2-1: Amorphe Orientierung von undotierten unverstreckten PET-Fasern berechnet nach der indirekten Methode. Kurvenverlauf für die verschiedenen literaturbekannten intrinsischen Doppelbrechungen.  
 ◆  $\Delta n(\text{intrin.})c/a=0,22/0,275$  [69]    ■  $\Delta n(\text{intrin.})c/a=0,290/0,207$  [71]  
 ▲  $\Delta n(\text{intrin.})c/a=0,24/0,265$  [20]    ●  $\Delta n(\text{intrin.})c/a=0,280/0,120$  [20]

Nach der Gleichung 2.2-5 (Kapitel 2.2.1) erfolgt die Berechnung der amorphen Orientierung aus drei Messwerten: der Doppelbrechung als Maß für die Gesamtorientierung, dem Kristallinitätsgrad, ermittelt aus der Dichtemessung, und der Kristallitorientierung, bestimmt aus den Röntgenuntersuchungen.

$$f_a = \frac{\Delta n - \chi f_c \Delta n_c^0}{(1 - \chi) \Delta n_a^0} \quad (2.2-5)$$

Die intrinsischen Doppelbrechungen für die amorphe ( $\Delta n_a^0$ ) und die kristalline ( $\Delta n_c^0$ ) Phase sind literaturbekannt. Allerdings weichen sie je nach Bestimmungsmethode sehr von einander ab. Die meist verwendeten Werte stammen von Dumbleton [71]. Aus den Schallgeschwindigkeitsmessungen und unter der Annahme des Zwei-Phasen-Modells von Samuels [72] ergab sich für die amorphe intrinsische Doppelbrechung der Wert 0,275 und für die kristalline 0,220. Als Ausgangsmaterial benutzte Dumbleton gesponnene, unorientierte PET-Fasern mit niedrigem Kristallinitätsgrad. Die Messungen wurden sowohl an getemperten, unorientierten Proben durchgeführt als auch an verstreckten Fasern. Clauß und Salem [20] haben unverstreckte PET-Fasern, die bei hohen Spinnengeschwindigkeiten hergestellt wurden, und verstreckte PET-Fasern untersucht. Die Berechnung basierte auf der Methode der intrinsischen Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung. Die amorphe und die kristalline intrinsische Doppelbrechung waren offensichtlich in hohem Maße von der Faserherstellung abhängig. Für die gesponnenen Fasern ergaben sich folgende Werte:  $\Delta n_a^0 = 0,12$ ,  $\Delta n_c^0 = 0,28$ . Die verstreckten Fasern zeigten dagegen umgekehrte Tendenz:  $\Delta n_a^0 = 0,265$ ,  $\Delta n_c^0 = 0,24$  und entsprachen in etwa denen von Dumbleton. Die Anordnung und Dichte der Makromoleküle in den amorphen und kristallinen Bereichen scheint sich für die gesponnenen und verstreckten Fasern wesentlich zu unterscheiden und sollte daher bei der Berechnung der amorphen Orientierung berücksichtigt werden. Gupta et al. [73] benutzten wie Dumbleton die Schalltechnik, um die intrinsische Doppelbrechung in der amorphen und kristallinen Phase zu untersuchen. Sie haben verstreckte PET-Fasern im Silikonbad bei verschiedenen Temperaturen und Expositionszeiten getempert. Die berechnete intrinsische Doppelbrechung beträgt für  $\Delta n_a^0 = 0,207$  und für  $\Delta n_c^0 = 0,290$ . Die Werte von Dumbleton und Gupta et al. weichen wesentlich voneinander ab. Die Messungen wurden in beiden Fällen an verstreckten Fasern durchgeführt, allerdings haben Gupta et al. die verstreckten Fasern vor den Messungen getempert.

Es stellt sich nun die Frage, welche dieser Werte zur Berechnung eingesetzt werden sollen, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Wenn zudem kein Vergleichswert zur Verfügung steht, ist es unmöglich zu entscheiden, welche Orientierungswerte die richtigen sind. Der Kurvenverlauf und die Lage des Maximums erlauben eine Aussage über das Einsetzen der spannungsinduzierten Kristallisation bei 4000 m/min, die von einer Abnahme der amorphen Orientierung begleitet wird.



Der Vergleich der dotierten und undotierten PET-Fasern zeigt, dass die Orientierungswerte bei den niedrigen Spinnengeschwindigkeiten sehr gut miteinander übereinstimmen (Abbildung 3.2-2, Tabelle 7-1;-3 Kapitel 7). In diesem Geschwindigkeitsabschnitt geht nur die Doppelbrechung in die Berechnung ein, weil die Kristallinität der Fasern so niedrig ist ( $< 10\%$ ), dass keine Röntgenmessungen zur Ermittlung der Kristallitorientierung  $f_c$  möglich sind. Wie in der Abbildung 3.2-2 zu sehen ist, driften die Werte ab 4000 m/min beträchtlich auseinander. Die Abweichung beträgt 15-20 %, je nach Spinnengeschwindigkeit.

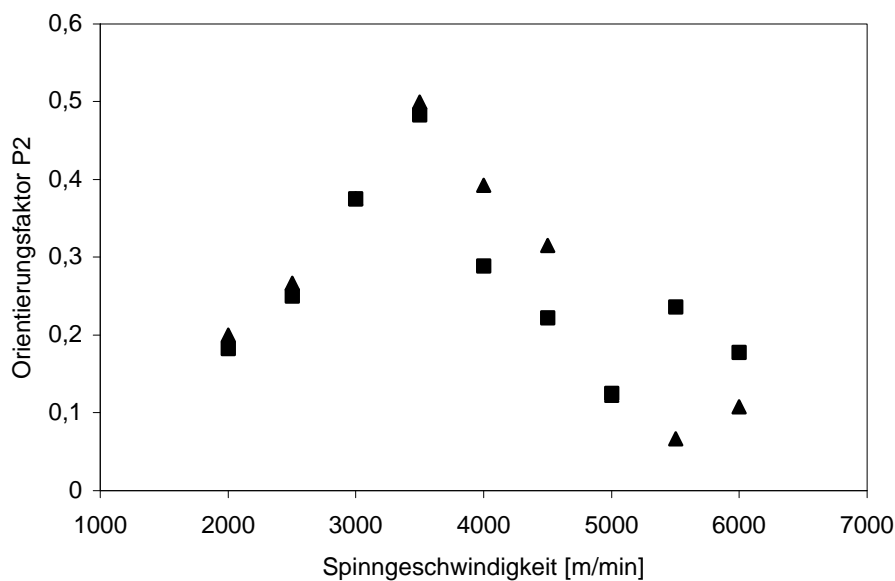


Abbildung 3.2-2: Amorphen Orientierung von unverstreckten PET-Fasern berechnet nach der indirekten Methode ( $\Delta n_{c/a}^0 = 0,280 / 0,120$ ) [20]  
 (▲ undotiert ■ dotiert)

### 3.2.2 Vergleich der Materialeigenschaften von undotierten und dotierten unverstreckten PET-Fasern

In folgendem Abschnitt sollen die Messwerte für die Doppelbrechung, die Dichte und die Kristallitorientierung bei dotierten und undotierten PET-Fasern verglichen werden, um die möglichen Ursachen für die Abweichung bei den berechneten Werten zu diskutieren.

Zudem soll festgestellt werden, ob sich diese Abweichung auch bei den mechanischen Eigenschaften wie der feinheitbezogenen Höchstzugkraft und dem Anfangsmodul bemerkbar macht.

### 3.2.2.1 Doppelbrechung von unverstreckten PET-Fasern

Wie eingangs erwähnt ist die Doppelbrechung ein Maß für die Gesamtorientierung der kristallinen und der amorphen Bereiche. Es wäre zu erwarten, dass mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit die Gesamtorientierung ansteigt, da sich die Polymerketten durch die immer größer werdende Zugspannung ausrichten.

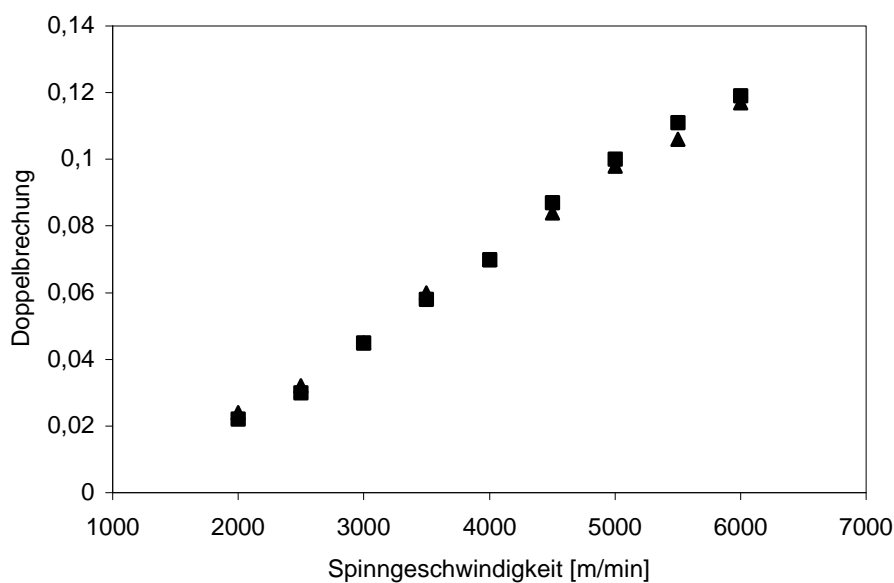


Abbildung 3.2-3: Doppelbrechung von unverstreckten PET-Fasern (▲ undotiert ■ dotiert)

In der Abbildung 3.2-3 (Tabelle 7-2;-4, Kapitel 7) ist eine lineare Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Spinnengeschwindigkeit zu sehen. Die Doppelbrechungswerte werden im allgemeinen ausschließlich auf die Molekülorientierung zurückgeführt. Der Effekt der spannungsinduzierten Kristallisation und der damit verbundenen Zunahme der Kristallinität haben keinen Einfluss auf die Bruttoorientierung aller kristallinen und nichtkristallinen Kettensegmente. Wie schon erwähnt (Kapitel 2.2.1) gehen die kristallinen Bereiche wegen der Lorentz-Lorenz-Beziehung lediglich mit ihrer höheren Dichte, nicht aber mit ihrer Gestalt in die Überlegungen ein.

Ab 4500 m/min weichen die Werte um ca. 2 % von einander ab. Diese Abweichung ist unwesentlich und ist kleiner als der erwartete Messfehler von 5 %. Der Messfehler kommt durch die Probenpräparation und Ablesungenauigkeit zustande. Dies zeigt eindeutig,

dass die Abweichung der berechneten Orientierungswerte bei hohen Spinnengeschwindigkeiten nicht mit einem strukturellen Unterschied zwischen den dotierten und undotierten Fasern zusammenhängt.

### 3.2.2.2 Dichte und Kristallinität von unverstreckten PET-Fasern

Die Dichte, bzw. die nach der Gl. 2.2-6 (Kapitel 2.2.1) aus der Dichte berechnete Kristallinität, nimmt ebenfalls mit der Spinn­geschwindigkeit zu. Die Abbildungen 3.2-4 und 3.2-5 (Tabelle 7-2;-4, Kapitel 7) zeigen die Dichte bzw. die Kristallinität von dotierten und undotierten PET-Fasern in Abhängigkeit von der Spinn­geschwindigkeit.

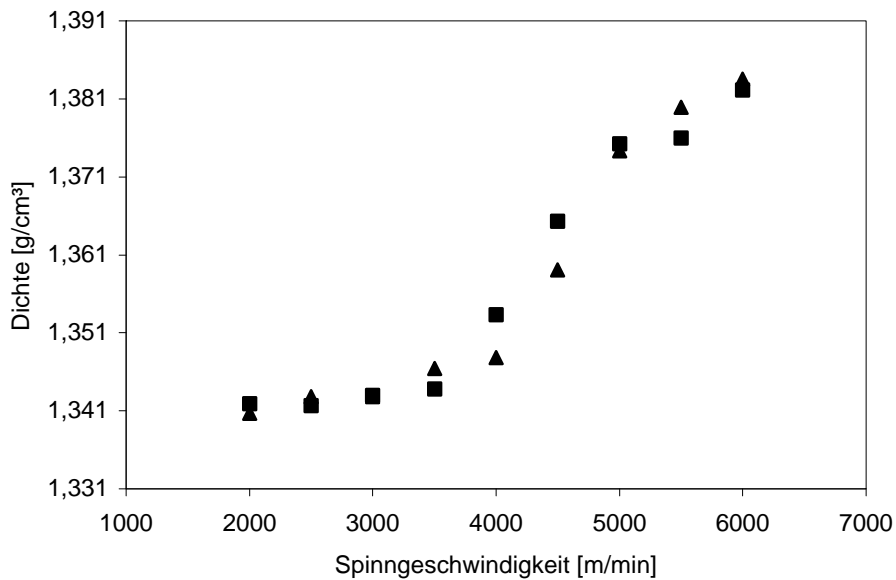


Abbildung 3.2-4: Dichte von unverstreckten PET-Fasern (▲ undotiert ■ dotiert)

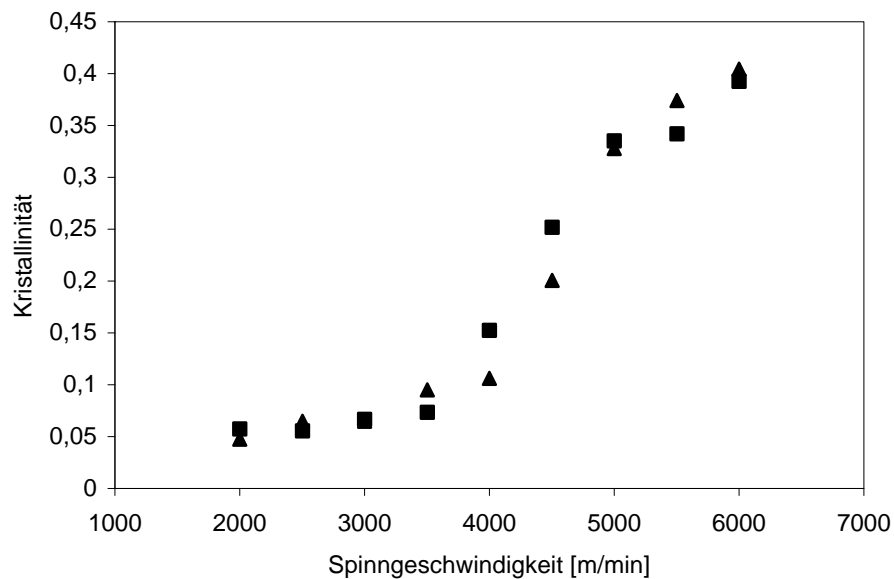


Abbildung 3.2-5: Kristallinität von unverstreckten PET-Fasern (▲ undotiert ■ dotiert)

Die Dichte kann in zwei verschiedenen Geschwindigkeitsabschnitten betrachtet werden. Einmal bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten zwischen 2000 und 3500 m/min und zum anderen bei hohen Spinnengeschwindigkeiten ab 4000 m/min. Auffällig ist der steile Anstieg der Messwerte ab 3500 m/min. Die beträchtliche Dichtezunahme wird auf die spannungsinduzierte Kristallisation zurückgeführt. Der Kristallitanteil steigt von 10 % bei 3500 m/min bis auf über 40 % bei 6000 m/min. Bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten nimmt die Orientierung der amorphen Bereiche zu, wobei die Kristallinität relativ konstant bleibt. Das bedeutet, dass die Zunahme der Doppelbrechung hauptsächlich auf den Orientierungsvorgängen in der amorphen Phase basiert. Ab 4000 m/min kristallisieren die hoch orientierten amorphen Segmente aus. Sie bilden Fibrillen aus. Deren Dichte ist viel höher als die Dichte in den amorphen Bereichen und mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit liegen immer mehr hoch orientierte Bereiche vor, die an dem Kristallisationsprozess teilnehmen können. Wie im Kapitel 2.2.1 erwähnt, kann bei Makromolekülen, die in Kristalliten die trans-Anordnung bevorzugen, der Dichteunterschied zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen bis zu 15 % betragen.

Die Abweichung der Messwerte bei dotierten und undotierten PET-Fasern ist ab 4000 m/min zum Teil signifikant. So beträgt die mittlere Abweichung bei 4000 bzw. 4500 m/min etwa 18 bzw. 11 %. Zu den höheren Spinnengeschwindigkeiten hin ist die Abweichung geringer, wobei die Messwerte bei 5000 und 6000 m/min nahezu identisch sind. Die Abweichung bei 5500 m/min ist geringer und beträgt ca. 4 %.

Der Messfehler dieser Messmethode liegt bei etwa 5 %. Die Abweichung der Messwerte bei 4000 und 4500 m/min ist also viel höher als der erwartete Messfehler, wobei die dotierten Fasern die höhere Dichte bzw. Kristallinität aufweisen. Die Ursache dafür kann nicht eindeutig der Zugabe von Eastobrite OB1 zugeordnet werden, da bei Spinnengeschwindigkeiten über 4500 m/min die Werte zum Teil übereinstimmen. Bei 5500 m/min zeigen die undotierten Fasern sogar höhere Dichte als die dotierten Fasern. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung ist die Tatsache, dass die Spinnparameter für die beiden Geschwindigkeitsreihen nicht exakt konstant gehalten werden konnten. Um bei den höheren Spinnengeschwindigkeiten den Spinnprozess stabil zu halten, musste zum Teil die Temperatur der Schmelze im Extruder und am Spinnkopf variiert werden.

### 3.2.2.3 Kristallorientierung von unverstreckten PET-Fasern

Die Kristallorientierung wurde mittels Röntgenweitwinkelmessungen bestimmt. Dabei tritt das Problem auf, dass man die einzelnen Reflexe voneinander trennen sowie den amorphen Halo abziehen muss. Es gibt kein Verfahren, mit dessen Hilfe in einem vertretbaren Zeitaufwand diese Aufgabe exakt gelöst werden könnte. Die Röntgenstreuung wurde in einem Texturgoniometer über einen größeren Streuwinkelbereich bei verschiedenen Stellungen des Detektors gemessen (Abbildung 3.2-6). Der Messbereich bei PET-Fasern liegt zwischen 5 und 45°, weil sich hier die Kristallreflexe befinden, die für die Orientierungsbestimmung relevant sind. Während der Messung wird die Faserprobe nicht bewegt.

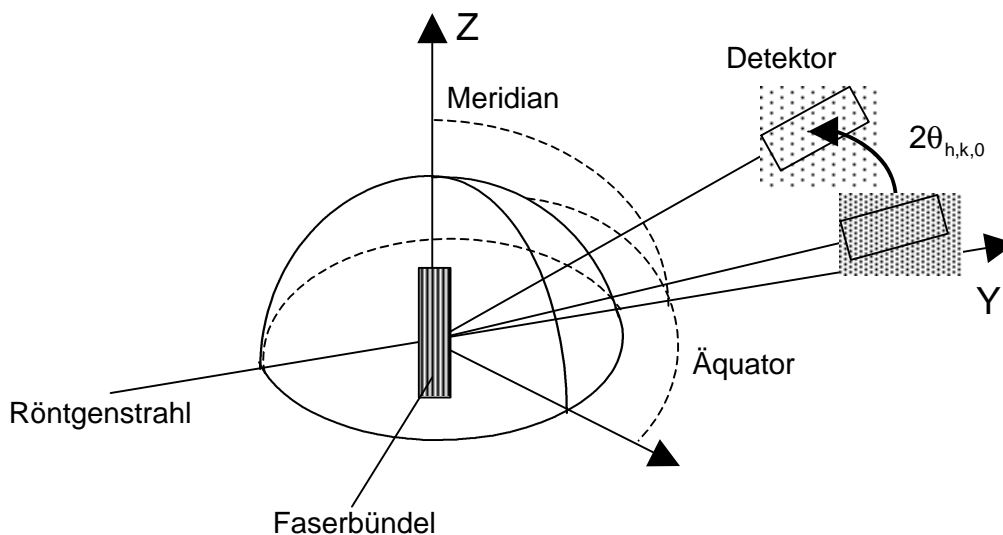


Abbildung 3.2-6: Schematische Darstellung einer Röntgenweitwinkelmessung mit einem Texturgoniometer (Äquatoraufnahme)

Die Abbildung 3.2-7 zeigt die Röntgenstreucurve von PET-Fasern, die bei 5000 m/min hergestellt worden sind, mit der entsprechenden Bezeichnung der Reflexe.

Die Anzahl der zur Orientierungsbestimmung benötigten Reflexe ergibt sich aus der Geometrie der Elementarzelle. Das PET hat eine trikline Elementarzelle (Kapitel 2.2.4) und zeigt drei  $h,k,0$ -Reflexe, nämlich 010, -110, 100, die sich für die Berechnung der Kristallorientierung nach Wilchinsky eignen [12, 74]. Den ersten Reflex 010 findet man bei 17,4°, den zweiten Reflex -110 bei 22,6°. Der dritte Reflex 100 liegt bei 25,7°.

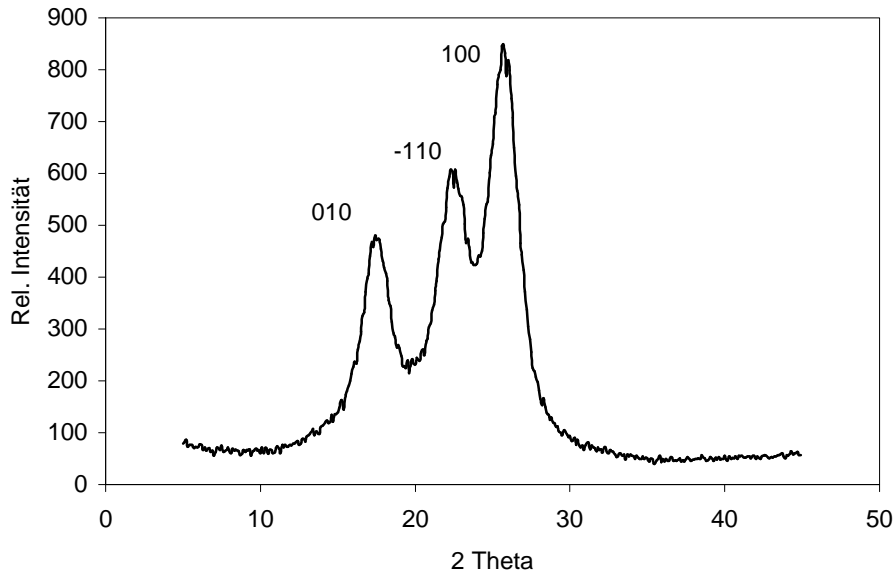


Abbildung 3.2-7: Röntgenweitwinkeldiagramm von undotierten PET-Fasern, die bei 5000 m/min hergestellt wurden

Zur anschließenden Bestimmung der Kristallitorientierung wird der Detektor auf einen konstanten Winkel eingestellt, der genau dem Maximum eines Kristallreflexes entspricht und die Faserprobe wird um die eigene Achse gedreht, um die azimuthale Verteilung der Reflexintensität zu ermitteln (Abbildung 3.2-8).

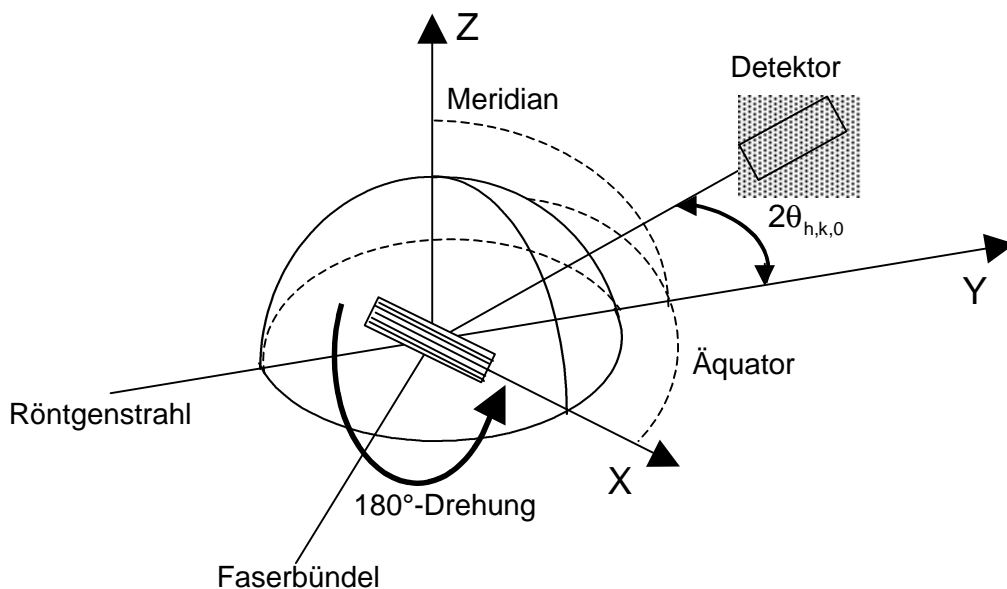


Abbildung 3.2-8: Schematische Darstellung des Texturgonimeters zur Bestimmung der azimuthalen Orientierungsverteilung von Netzebenen-Normalen

Dabei können Verfälschungen der Messwerte entstehen, wenn die Fäden nicht so aufgewickelt wurden, dass ein paralleles Faserbündel vorhanden ist. Nach der Gleichung 2.2-8 (Kapitel 2.2.1) lässt sich aus der azimuthalen Verteilung der Reflexintensität für jede Netzebenen-Normale (Abbildung 3.2-9) das mittlere Quadrat von  $\cos \phi$  berechnen, wobei  $\phi$  der Winkel zwischen der Netzebenen-Normalen und der Faserachse ist.

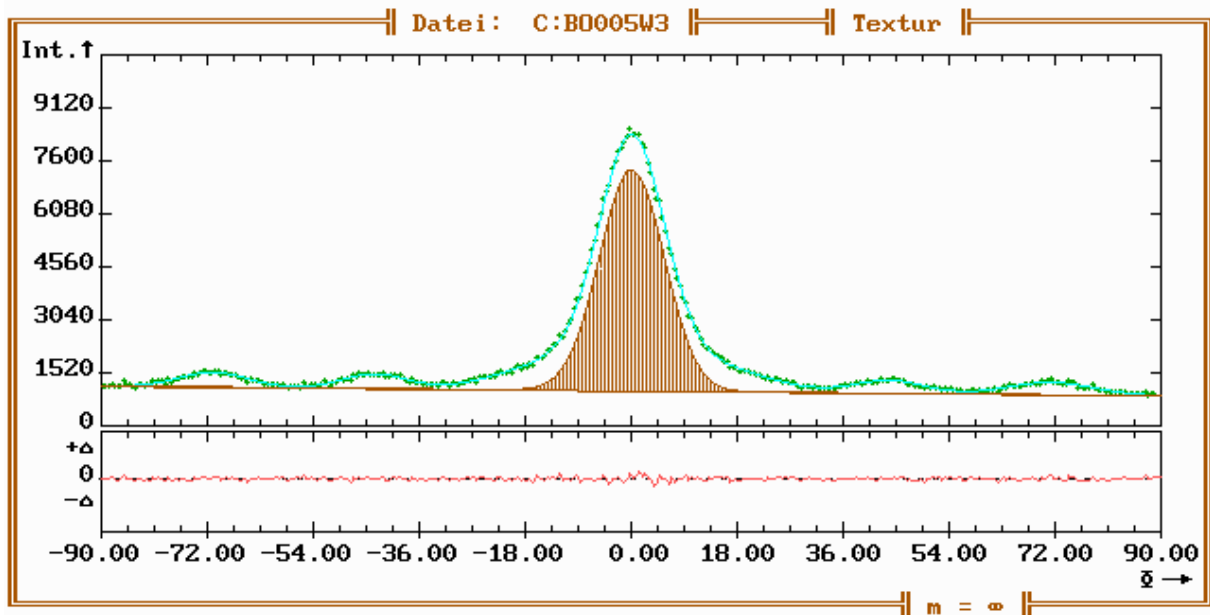


Abbildung 3.2-9: Orientierungsanalyse des 100-Reflexes von undotierten PET-Fasern, die bei 5000 m/min hergestellt wurden

Die auf diese Weise berechneten Orientierungswerte für die drei Netzebenen-Normalen 010, -110, 100 werden dann in die von Wilchinsky für die PET-Fasern abgeleitete Beziehung (3.2-1) eingesetzt [74].

$$\langle \cos^2 \theta_{c,z} \rangle = 1 - 0,3465 \langle \cos^2 \phi_{100} \rangle - 0,8799 \langle \cos^2 \phi_{010} \rangle - 0,7735 \langle \cos^2 \phi_{-110} \rangle \quad (3.2-1)$$

In der Abbildung 3.2-10 (Tabelle 7-1;-3, Kapitel 7) ist die nach der Gl. (2.4-9) berechnete Kristallorientierung für die dotierten und undotierten PET-Fasern dargestellt. Hier findet man sehr gute Übereinstimmung der Messwerte für die dotierten und undotierten Fasern. Die Kristallorientierung ändert sich mit der Spinnengeschwindigkeit nicht wesentlich. Das bedeutet, dass nur die hochorientierten amorphen Bereiche an der spannungsinduzierten Kristallisation beteiligt sind, wie im Kapitel 2.6.6 diskutiert wurde.



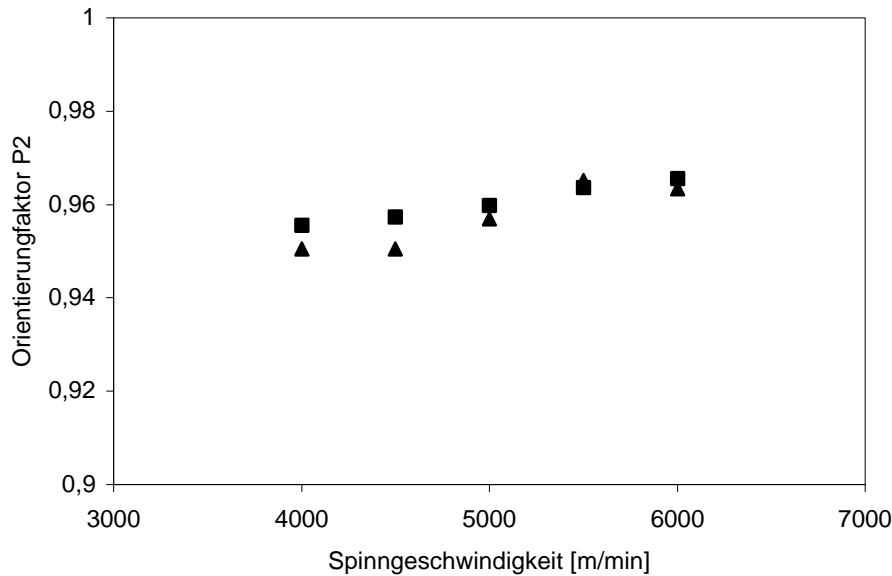


Abbildung 3.2-10: Kristallitorientierung von unverstreckten PET-Fasern  
 (▲ dotiert ■ undotiert)

Die daraus entstandenen fibrillären Kristallite werden also diese hohe Vororientierung der amorphen Phase beibehalten. Die Ausbildung von fibrillären Strukturen senkrecht zur Faserachse ist entsprechend den theoretischen Betrachtungen von Ziabicki eher unwahrscheinlich, so dass bei niedrigen Spinningsgeschwindigkeiten unterhalb 4000 m/min die Zugspannung und die damit verbundene molekulare Orientierung nicht ausreicht, um in den amorphen Bereichen eine Kristallisation zu induzieren.

Die Nahrungsverfahren, die zur Berechnung der Orientierungsverteilung der Netzebenen-Normalen eingesetzt werden, und das Abziehen des amorphen Halos bergen große Fehler. Allein schon die Auswahl der Kurvenform, die man in dem Berechnungsprogramm festlegen kann, führt zu einem Unterschied von ca. 15 % zwischen den Werten des Orientierungsfaktors  $P_2$  für die jeweilige Kurvenform.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die indirekte Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung sehr aufwendig ist und außerdem einen großen Fehler aufweist. Aus der vorliegenden Fehlerbetrachtung ergibt sich ein Gesamtfehler von über 20 %. Zudem ist die am Anfang erwähnte intrinsische Doppelbrechung ein zusätzlicher Unsicherheitsfaktor, da die unterschiedlichen Bestimmungsbedingungen zu einer Vielfalt an Messwerten führen.

### 3.2.2.4 Mechanische Eigenschaften von unverstreckten PET-Fasern

Die mechanischen Eigenschaften von Polymerfasern hängen sehr wesentlich von dem Mengenverhältnis der kristallinen Bereiche zu den amorphen Anteilen ab. Der kristalline Anteil bedingt die hohe Festigkeit, Steifigkeit, Härte und Abriebfestigkeit, während die amorphen Anteile für Flexibilität, Elastizität und Dehnbarkeit verantwortlich sind. Es ist also zu erwarten, dass bei Fasern, die bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hergestellt wurden und einen hohen amorphen Anteil aufweisen, niedrige Höchstzugkraft und hohe Dehnung gemessen wird. Mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit sollte die Festigkeit der Fasern zunehmen, da sich die Kristallinität erhöht.

Bei den Zugversuchen wird eine Faserprobe mit konstanter Geschwindigkeit im allgemeinen bis zum Bruch gedehnt und die dabei aufzuwendende Kraft, also die Höchstzugkraft, möglichst weggarm gemessen. Die feinheitsbezogene Höchstzugkraft zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit und scheint durch die stark ansteigende Kristallinität ab 4000 m/min nicht beeinflusst zu werden (Abbildung 3.2-11, Tabelle 7-2;-4, Kapitel 7).

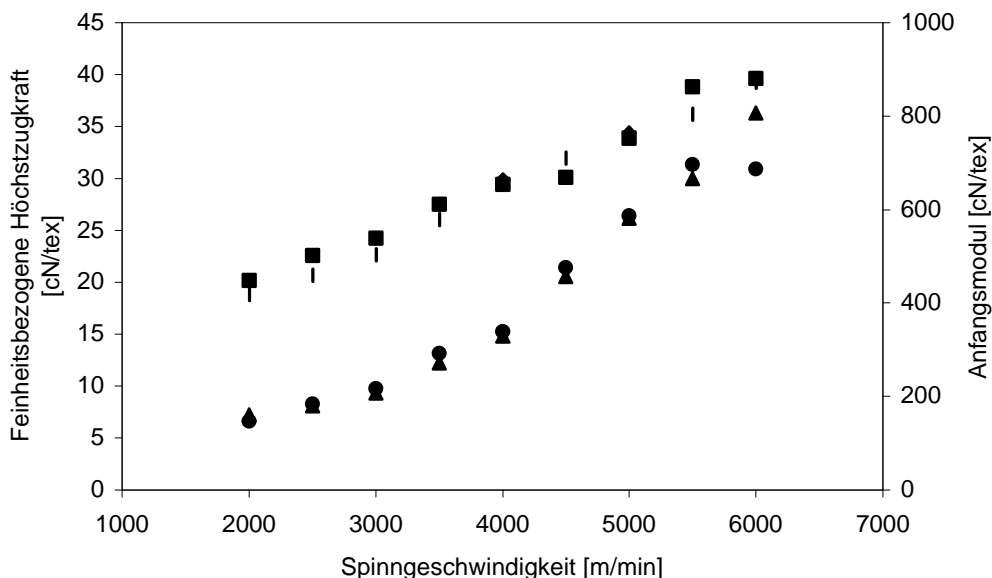


Abbildung 3.2-11: Feinheitsbezogene Höchstzugkraft und Anfangsmodul von unverstreckten PET-Fasern

- ◆ Höchstzugkraft dotiert    ■ Höchstzugkraft undotiert
- ▲ Anfangsmodul dotiert    ● Anfangsmodul undotiert

Außerdem korreliert sie mit der Doppelbrechung, d.h. mit der Gesamtorientierung aller kristallinen und amorphen Bereiche (Abbildung 3.2-12, Tabelle 7-2;-4, Kapitel 7).

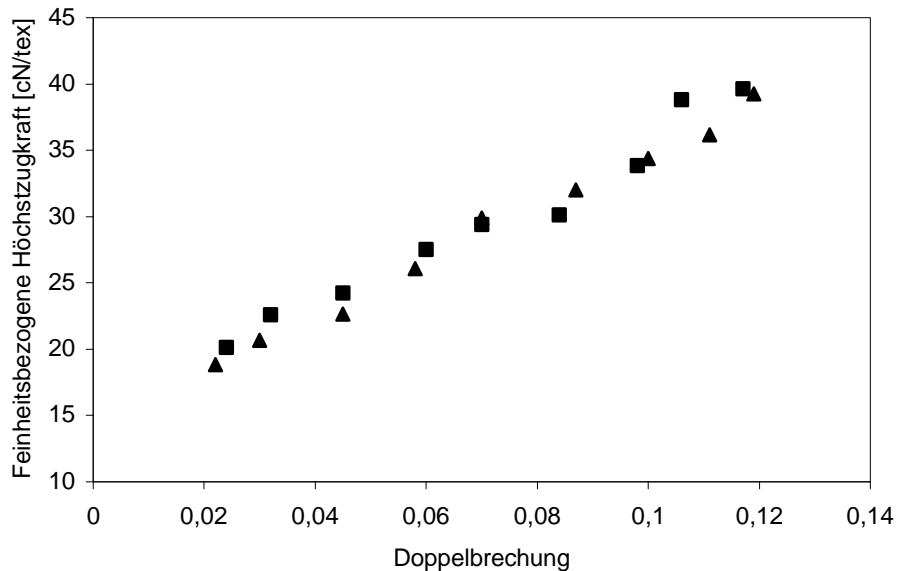


Abbildung 3.2-12: Korrelation der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft mit der Doppelbrechung von unverstreckten PET-Fasern (▲ dotiert ■ undotiert)

Der Anfangsmodul ist durch das Verhältnis von Spannung zu dadurch erzielter elastischer Verformung gegeben, das heißt ein Material besitzt einen hohen Anfangsmodul, wenn zu einer geringen elastischen Dehnung eine hohe Zugspannung erforderlich ist. Wie die Abbildung 3.2-11 (Tabelle 7-2;-4, Kapitel 7) zeigt, bleibt der Anfangsmodul bis zu einer Spinnengeschwindigkeit von 4000 m/min nahezu unverändert. Danach steigt er beträchtlich an und korreliert mit der Kristallinität der Fasern (Abbildung 3.2-13, Tabelle 7-2;-4, Kapitel 7).

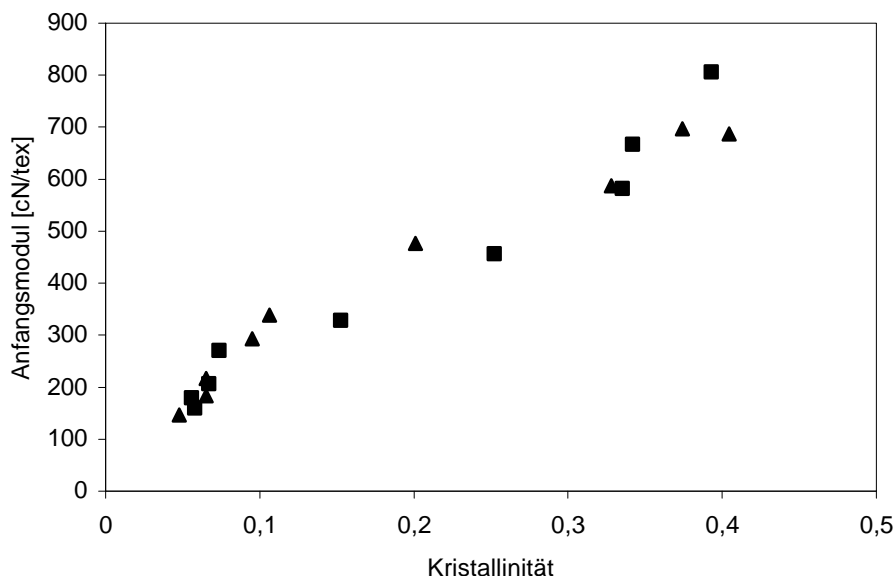


Abbildung 3.2-13: Korrelation des Anfangsmoduls mit der Kristallinität von unverstreckten PET-Fasern (▲ undotiert ■ dotiert)

Die feinheitsbezogene Höchstzugkraft und der Anfangsmodul für die dotierten und undotierten Fasern stimmen über den ganzen Geschwindigkeitsbereich sehr gut überein. Das bedeutet, dass die Abweichung der Orientierungswerte, die mittels der indirekten Methode gefunden wurde, nicht auf die strukturellen Unterschiede zurückgeführt werden sollte, sondern eher durch den sehr großen Messfehler zustande kommt.

### 3.2.3 Methode der polarisierten Fluoreszenz zur direkten Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PET-Fasern

Die Messungen der amorphen Orientierung erfolgen entweder online während des Spinnprozesses oder offline nach dem Spinnprozess. Zur Online-Messung wird das Messgerät direkt oberhalb der Wickelanlage platziert und das Filamentbündel durch den Lichtstrahl geführt. Die Faserproben für die Offline-Messung werden bündelweise auf ein Rähmchen befestigt und in den Lichtstrahl gebracht. Es muss darauf geachtet werden, dass die Filamente in dem Faserbündel parallel zueinander ausgerichtet sind. Außerdem können die Filamente bei der Präparation leicht verzogen werden. Dies führt zu Verfälschung der Messergebnisse. Aus diesem Grund wurde die Messeinrichtung zur Offline-Messung geringfügig modifiziert. Die Faserproben werden nicht mehr einzeln auf Rähmchen befestigt sondern von einer Spule abgewickelt und durch den Lichtstrahl

geführt. Die auf diese Weise durchgeführte Bestimmung ist gewissermaßen eine Simulation der Online-Messung und kommt den Messbedingungen während eines Spinnprozesses sehr nahe. Die ersten Untersuchungen an PET-Fasern [4] haben gezeigt, dass die intrinsischen und extrinsischen Orientierungswerte, die nach der Methode der polarisierten Fluoreszenz gemessen wurden, sehr gut übereinstimmen. Die Messungen wurden offline auf Proben durchgeführt, die auf Rähmchen befestigt worden sind. Die Konzentration der Sonde in den Fasern betrug 50 ppm. Darauf folgende Online-Messungen haben diese Ergebnisse bestätigt. Zuerst wurde ein Spinnversuch mit undotiertem Material durchgeführt und die intrinsische amorphe Orientierung gemessen. Das heißt, das Fluoreszenzlicht stammt von den angeregten Dimeren in der amorphen Phase. Anschließend wurde ein zweiter Spinnversuch durchgeführt und dabei die extrinsische amorphe Orientierung gemessen. Zur Fluoreszenz wurden in diesem Fall extrinsische Fluoreszenzsonden angeregt, die sich nur an die Kettensegmente in den amorphen Bereichen der Faser anlagern sollen. Wie die Abbildung 3.2-14 (Tabelle 7-1;-3, Kapitel 7) zeigt, stimmen die Orientierungswerte bis 4500 m/min sehr gut überein.

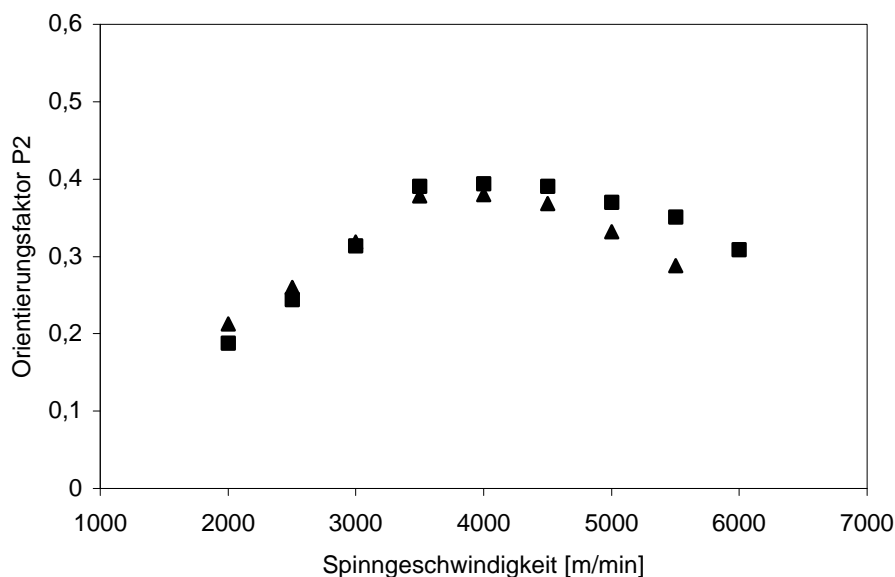


Abbildung 3.2-14: Online-Messung der amorphen Orientierung an unverstreckten PET-Fasern (▲ extrinsisch ■ intrinsisch)

Bei Spinningsgeschwindigkeiten über 4500 m/min erfolgt die Abnahme der amorphen Orientierung bei dotierten Fasern schneller wie bei dem Spinnversuch mit undotiertem Material. Aus verfahrenstechnischen Gründen konnten die Spinnbedingungen bei den hohen Spinningsgeschwindigkeiten nicht gleich gehalten werden. Um zu zeigen, dass die

extrinsische Sonden sich tatsächlich an die Polymerketten in den amorphen Bereichen anlagern, soll die Abbildung 3.2-15 (Tabelle 7-3, Kapitel 7) diskutiert werden.

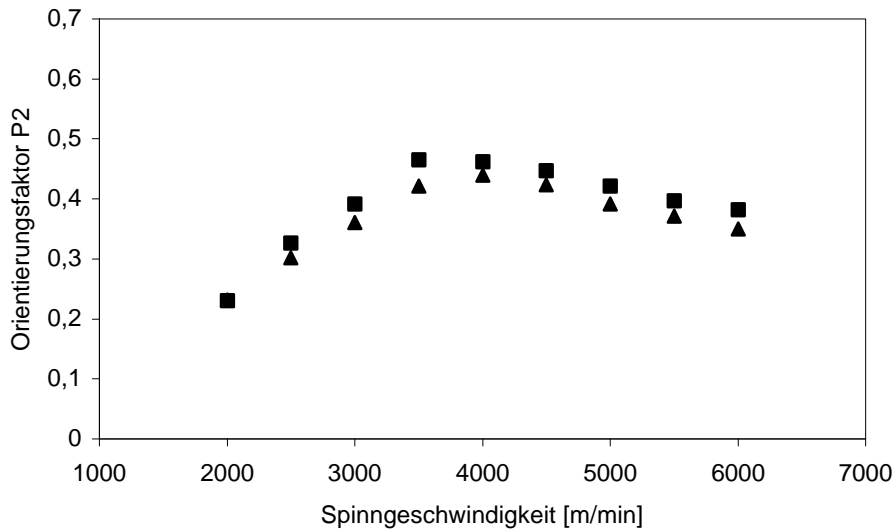


Abbildung 3.2-15: Amorphen Orientierung von unverstreckten PET-Fasern gemessen offline an der gleichen Faserprobe (▲ intrinsisch ■ extrinsisch)

Die hier verglichenen Werte wurden an PET-Fasern gemessen, die mit 50 ppm Eastobrite OB1 dotiert sind. In diesem Fall war es möglich die Orientierung mittels der intrinsischen und extrinsischen Fluoreszenz an der gleichen Faserprobe zu untersuchen und zu vergleichen. In der Abbildung 3.2-15 kann man sehen, dass die Werte über den ganzen Geschwindigkeitsbereich miteinander übereinstimmen. Die mittlere Abweichung für die Offline-Messung mit den Rähmchen ist etwas höher als bei der Online-Messung oder dem nachträglichen Abwickeln von der Spule und liegt bei 5-7%. Die Abweichung der Messwerte in der Abbildung 3.2-15 beträgt ca. 5% und kann daher dem Messfehler zugeschrieben werden.

Die Orientierungswerte, die mittels der Methode der polarisierten Fluoreszenz und der indirekten Methode bestimmt wurden, werden in der Abbildung 3.2-16 (Tabelle 7-3, Kapitel 7) miteinander verglichen. Die Messwerte korrelieren über den gesamten Geschwindigkeitsbereich, wobei man bei den langsam gesponnenen Fasern eine sehr gute Übereinstimmung findet. Bei den hohen Spinningsgeschwindigkeiten ist der Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Messmethoden erheblich. Aber in Anbetracht des enormen Messfehlers, der bei der indirekten Methode berücksichtigt werden muss, kann

gesagt werden, dass die Methode der polarisierten Fluoreszenz sinnvolle und aussagefähige Messergebnisse liefert.

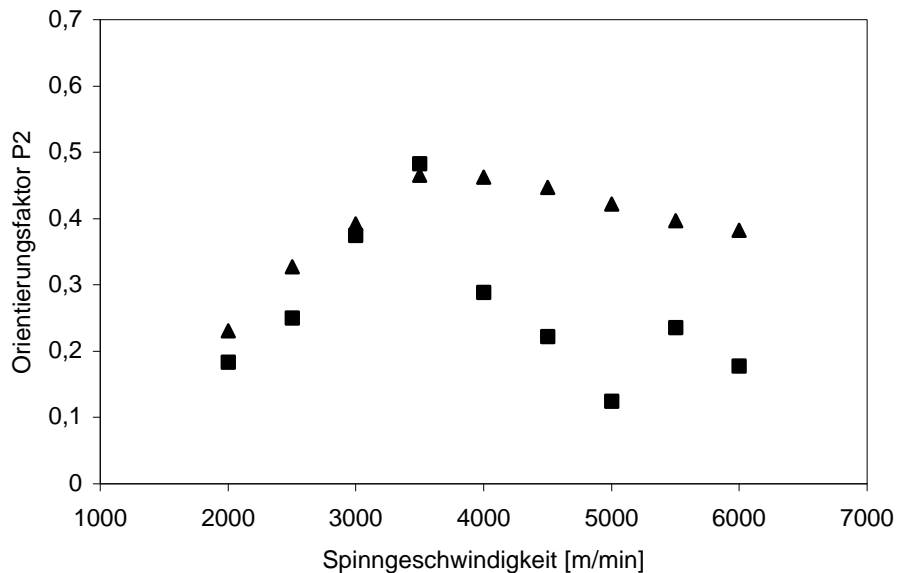


Abbildung 3.2-16: Amorphe Orientierung von undotierten PET-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit (Vergleich: ▲Methode der polarisierten Fluoreszenz, offline / ■ indirekte Methode)

Wie bereits erwähnt, nimmt die amorphe Orientierung zu den hohen Spinnengeschwindigkeiten hin ab. Die Messwerte erreichen im Bereich zwischen 3500 und 4000 m/min ein Maximum. Im Folgenden wird die spannungsinduzierte Kristallisation als Ursache für diese Abnahme betrachtet. Das PET gehört der Gruppe der langsam kristallisierenden Polymere an (Kapitel 2.6.6). Die Abbildung 3.2-17 soll vereinfacht die Vorgänge der Faserbildung außerhalb einer Spinn Düse zeigen.

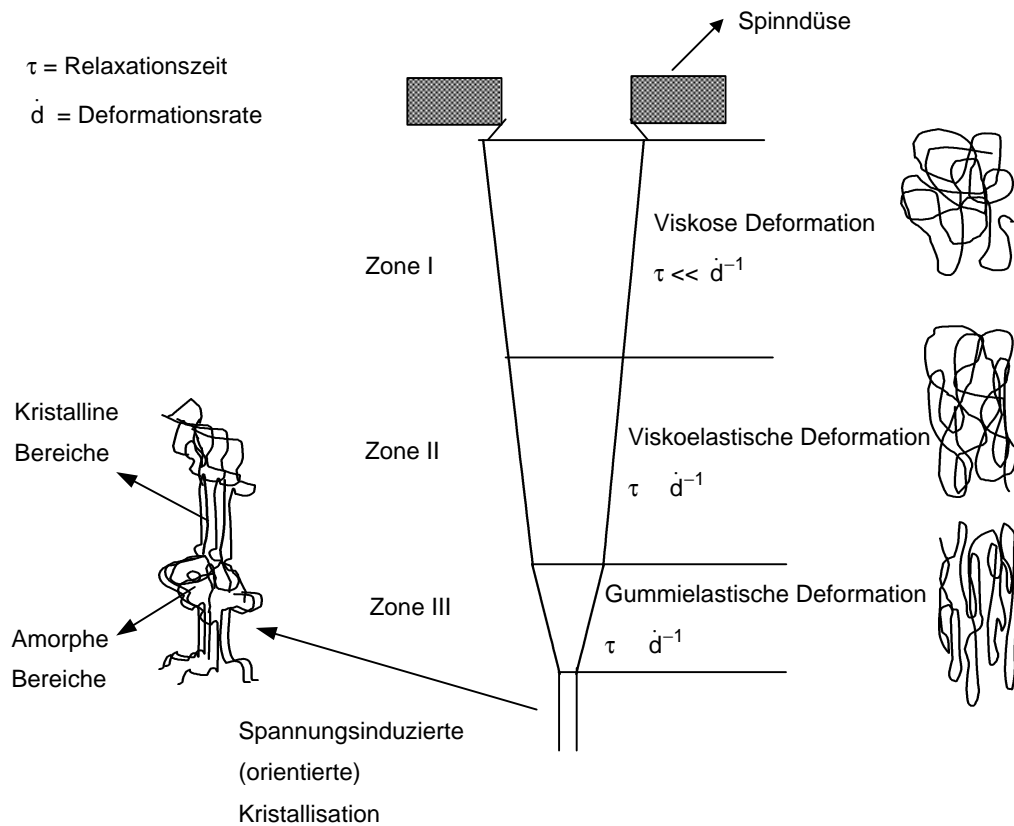


Abbildung 3.2-17: Schematische Darstellung der Strukturentwicklung von langsam kristallisierenden Polymeren wie PET bei einem Spinnprozess

In der Nähe des Spinnkopfes herrschen Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes. In dieser Region (Zone I) sind die Relaxationsprozesse viel schneller als die Deformation ( $\tau \ll \dot{d}^{-1}$ ) (s. Kapitel 2.7). Das Abziehen der Schmelze verursacht in diesem Bereich keine merkliche Streckung der Kettenmoleküle und deren Konformation bleibt nahezu unverändert. Die elastischen Deformationseffekte spielen keine signifikante Rolle. Mit zunehmender Entfernung von der Spinndüse nehmen die Filamenttemperatur und -durchmesser ab. Gleichzeitig erhöht sich die Dehnrage und der Zustand wird erreicht, bei dem die charakteristische Relaxations- und Deformationszeit  $\tau$  und  $\dot{d}^{-1}$  ungefähr gleich groß sind. Der Beitrag der elastischen Deformation kann nicht mehr vernachlässigt werden. Die Polymerketten dehnen sich aus und verursachen eine zunehmende Deformation des Polymernetzwerks (Zone II). Durch weitere Temperaturabnahme und zunehmende Deformationskräfte, die zur weiteren Dehnung der Molekülketten führen, verringert sich deutlich deren Mobilität. Nach der Reptationstheorie ist die Beweglichkeit einer völlig ausgestreckten Polymerkette gleich null [11, 66]. Die Makromoleküle können auf die einwirkenden Deformationskräfte nicht mehr durch Lösen von temporären



Verhakungspunkten reagieren. Es bildet sich ein permanentes Netzwerk aus (Zone III). Die drastische Reduktion des Filamentdurchmessers in dem sogenannten „Necking-Point“ kann man in guter Näherung der gummielastischen Deformation der Schmelze zuschreiben [11]. Der Beitrag der viskosen Deformation kann vernachlässigt werden. Die molekulare Orientierung erreicht hier das Maximum und bei ausreichend hoher Spinnengeschwindigkeit setzt die spannungsinduzierte Kristallisation ein.

### 3.2.4 Orientierungsuntersuchungen an verstreckten PET-Fasern

Die Methode der polarisierten Fluoreszenz und die indirekte Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung wurden ebenfalls bei verstreckten PET-Fasern angewandt. Das heißt, dass die Fasereigenschaften wie Doppelbrechung, Dichte, Kristallorientierung aber auch die mechanischen Eigenschaften sowohl an dotierten als auch an undotierten Faserproben gemessen und verglichen wurden.

In der Abbildung 3.2-18 (Tabelle 7-5;-7, Kapitel 7) ist die amorphe Orientierung in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis aufgetragen. Die amorphe Orientierung wurde nach der Gleichung 2.2-5 (Kapitel 2.2.1) unter Berücksichtigung der Doppelbrechung, der Kristallinität und der Kristallorientierung berechnet. Die intrinsische Doppelbrechung für die kristalline und die amorphe Phase ( $\Delta n_c^0 = 0,220$  /  $\Delta n_a^0 = 0,275$ ), die Dumbleton [71] für verstreckte PET-Fasern bestimmt hat, wurden bei der Berechnung eingesetzt.

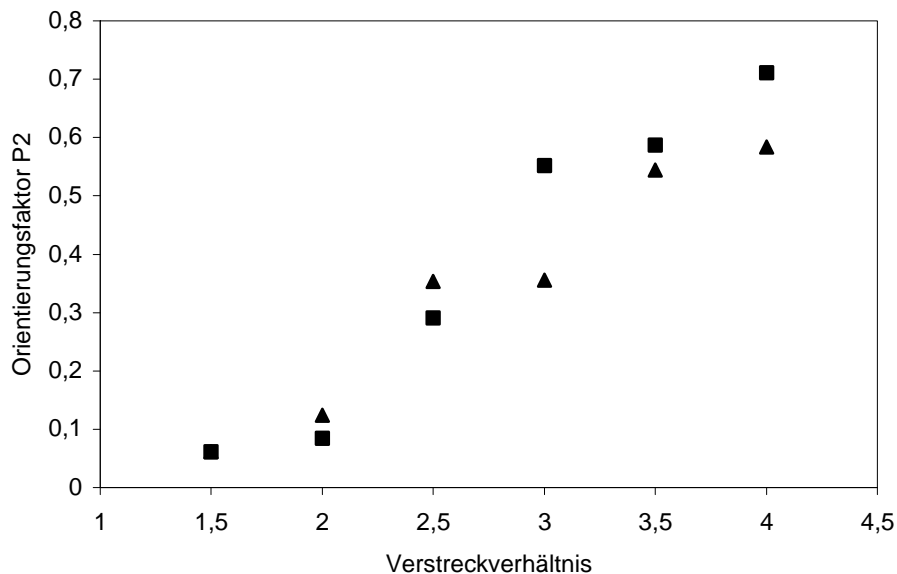


Abbildung 3.2-18: Amorphe Orientierung von PET-Fasern in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis (berechnet nach der indirekten Methode ▲ undotiert ■ dotiert)

Der Orientierungsfaktor bleibt bis zu einem Verstreckverhältnis von 2.0 relativ konstant. Die Orientierung der Polymerketten in der amorphen Phase ist bei diesen Verstreckverhältnissen sehr niedrig. Drastische Zunahme der amorphen Orientierung ist ab einem Verstreckverhältnis von 2.5 zu sehen. Die Abweichung der Messwerte bei höheren Verstreckverhältnissen liegt auch hier in dem Fehlerbereich der Messmethode, wie im Kapitel 3.2.2 bereits diskutiert wurde. Der deutliche Anstieg der amorphen Orientierung bei den hohen Verstreckverhältnissen deutet auf die spannungsinduzierte Kristallisation hin, die in der Literatur bereits mehrfach im Zusammenhang mit Streckversuchen beschrieben wurde [37, 75, 76]. Die Kinetik dieser Kristallisation wird durch das Verstreckverhältnis, die Verstrecktemperatur und die Verstreckgeschwindigkeit bestimmt. Das Verstreckverhältnis, bei dem die spannungsinduzierte Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur und Verstreckgeschwindigkeit einsetzt, wird auch das kritische Verstreckverhältnis genannt [37]. Für eine bestimmte Temperatur und Verstreckverhältnis nimmt der Kristallisationsgrad mit der Verstreckgeschwindigkeit zu. Dies beruht allerdings nicht auf kinetischen Effekten, sondern an der Relaxation der amorphen Orientierung während der Verstreckung. Das heißt, je niedriger die Verstreckgeschwindigkeit, umso stärker die Relaxation. Dies führt zu einer Orientierungsabnahme und verursacht dadurch eine Erniedrigung des Kristallisationsgrades. Bei konstant gehaltenem Verstreckverhältnis und -geschwindigkeit nimmt die

Kristallinität mit zunehmender Temperatur ebenfalls ab. Die Relaxation der Polymerketten ist bei höheren Temperaturen begünstigt, was niedrigere Orientierung und somit Kristallinität mit sich bringt.

Die Streckdeformation verursacht folglich eine Dehnung des im Kapitel 2.7 beschriebenen permanenten Netzwerks, da man sich bei den Verstreckversuchen in Temperaturbereichen weit unterhalb des Schmelzpunktes der Kristallite befindet, die dann als Vernetzungspunkte dienen. Immer mehr Polymerketten in den amorphen Bereichen orientieren sich entlang der Faserachse und tragen so zur Bildung von zusätzlichen stabilen Kristallisationskeimen bei. Durch die Variation der Verstreckparameter kann man also gezielt die Eigenschaften der verstreckten Fasern beeinflussen.

Die Verstreckversuche in der vorliegenden Arbeit wurden bei konstanter Verstrecktemperatur und -geschwindigkeit durchgeführt. Das Verstreckverhältnis 2,5 entspricht bei der vorgegebenen Temperatur und Geschwindigkeit dem kritischen Verstreckverhältnis, bei dem die spannungsinduzierte Kristallisation einsetzt. Denselben Kurvenverlauf findet man bei der Bestimmung der amorphen Orientierung mittels der polarisierten Fluoreszenz. Die Abbildung 3.2-19 (Tabelle 7-7, Kapitel 7) zeigt eine außerordentlich gute Übereinstimmung der Messwerte, die zum einen über die ketten-eigene Fluoreszenz ermittelt wurde, und zum anderen über die extrinsische Fluoreszenzsonden. Dies liefert eine weitere Bestätigung für die Anlagerung der extrinsischen Fluoreszenzsonden an die Kettensegmente, und zwar nur in den amorphen Bereichen der Faser.

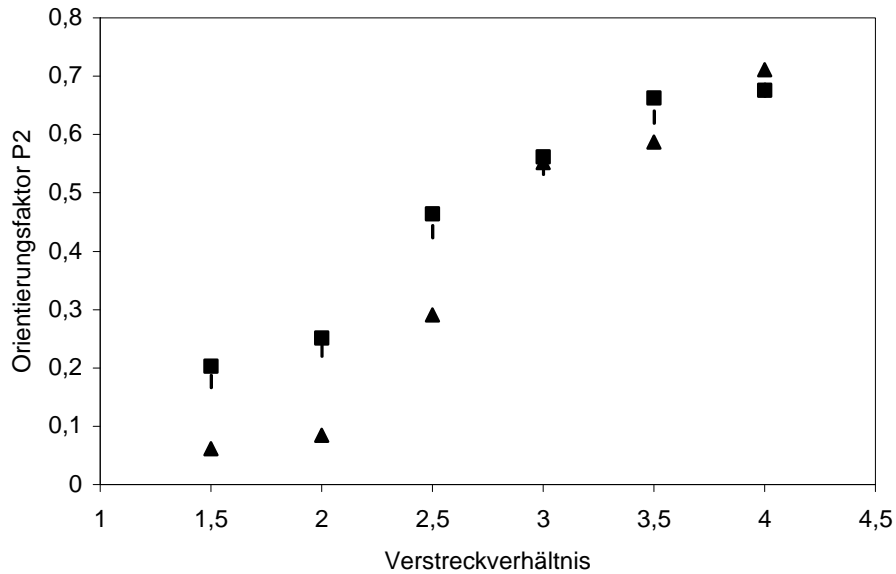


Abbildung 3.2-19: Amorphe Orientierung gemessen an dotierten verstreckten PET-Fasern (Vergleich: ▲ indirekte Methode; ◆ intrinsischen / ■ extrinsischen polarisierten Fluoreszenz)

Der direkte Vergleich der beiden unterschiedlichen Messmethoden, also der indirekten und der polarisierten Fluoreszenz, in der Abbildung 3.2-19 (Tabelle 7-7, Kapitel 7) zeigt, dass bei den hohen Verstreckverhältnissen die Messwerte nahezu identisch sind. Bei den niedrigen Verstreckverhältnissen driften die Werte beträchtlich auseinander. Allerdings wird hier, wie bei den unverstreckten Fasern bereits diskutiert, der große Messfehler, der bei der indirekten Methode auftritt, eine wichtige Rolle spielen.

Die Frage ist nun, ob und wie sich das Verstreckverhältnis und die Dotierung mit Eastobrite OB1 auf die weiteren Eigenschaften der Fasern auswirken. In folgendem Abschnitt sollen die physikalischen Eigenschaften von undotierten und dotierten verstreckten PET-Fasern betrachtet werden.

### 3.2.5 Vergleich der Materialeigenschaften von undotierten und dotierten verstreckten PET-Fasern

#### 3.2.5.1 Doppelbrechung von verstreckten PET-Fasern

Die Doppelbrechung verändert sich zunächst bis zu einem Verstreckverhältnis 2,0 nicht merklich. Ursache hierfür sind die Relaxationsprozesse, die unterhalb des kritischen Verstreckverhältnisses zu einer Orientierungsabnahme führen (Abbildung 3.2-20, Tabelle 7-6;-8, Kapitel 7). Erst ab dem Verstreckverhältnis 2,5 steigen die Messwerte beträchtlich an.

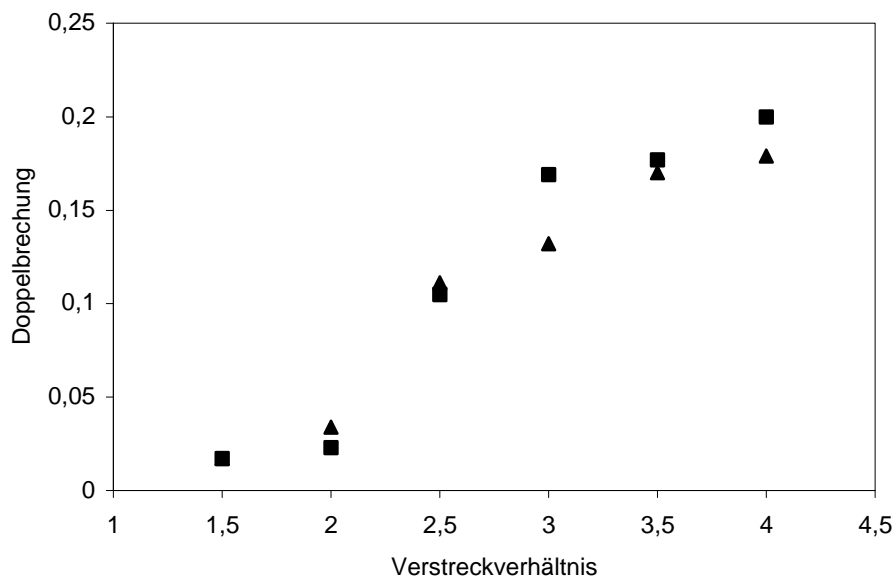


Abbildung 3.2-20: Doppelbrechung von PET-Fasern in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis (▲ undotiert ■ dotiert)

Bei den hohen Verstreckverhältnissen ab 3,0 ist der Anstieg der Doppelbrechung allerdings nicht mehr so ausgeprägt. Die Dotierung der Fasern mit Eastobrite OB1 scheint bei diesen niedrigen Konzentrationen keinen Einfluss auf die Entwicklung der Doppelbrechung bei den gegebenen Verstreckbedingungen zu haben.

### 3.2.5.2 Dichte und Kristallinität von verstreckten PET-Fasern

Die Abbildungen 3.2-21 und 3.2-22 (Tabelle 7-6;-8, Kapitel 7) zeigen die Dichte bzw. die aus der Dichte berechnete Kristallinität der verstreckten PET-Fasern. Bis auf die Messwerte bei dem Verstreckverhältnis 2,5 stimmen die Ergebnisse sehr gut überein, so dass die Abweichung bei diesem einen Verstreckverhältnis nicht eindeutig der Zugabe von Eastobrite OB1 zugeordnet werden kann. Auch hier ist der Effekt der spannungsinduzierten Kristallisation deutlich zu sehen. Die Kristallinität ist bei dem Verstreckverhältnis 2,0 relativ niedrig und liegt bei ca. 7 %. Bei einem Verstreckverhältnis 3,0 steigt der kristalline Anteil schon auf über 30 %. Die Veränderung der Dichte mit der weiteren Verstreckung ist relativ gering und trägt nicht mehr als 5 % zur Erhöhung der Kristallinität bei.

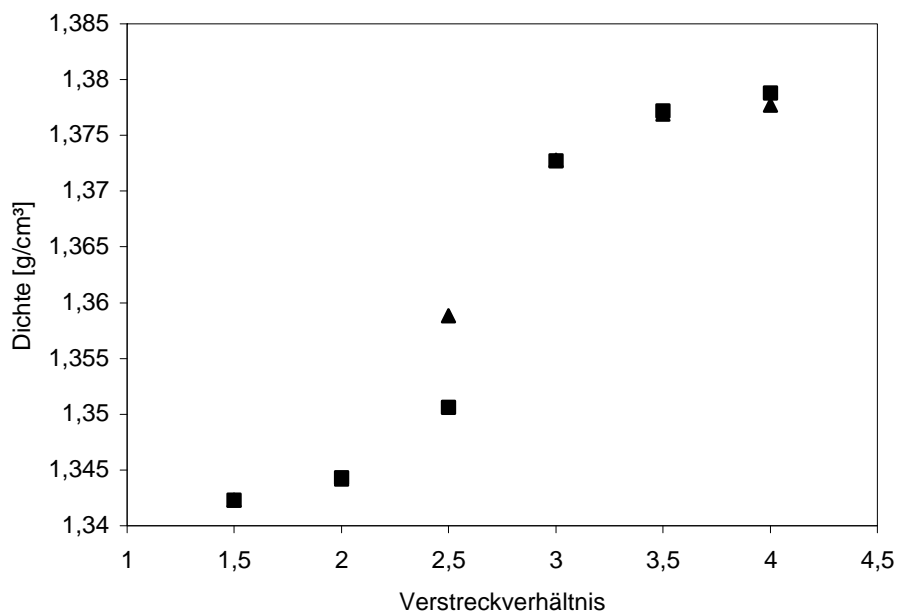


Abbildung 3.2-21: Dichte von verstreckten PET-Fasern ( ▲ dotiert ■ undotiert)

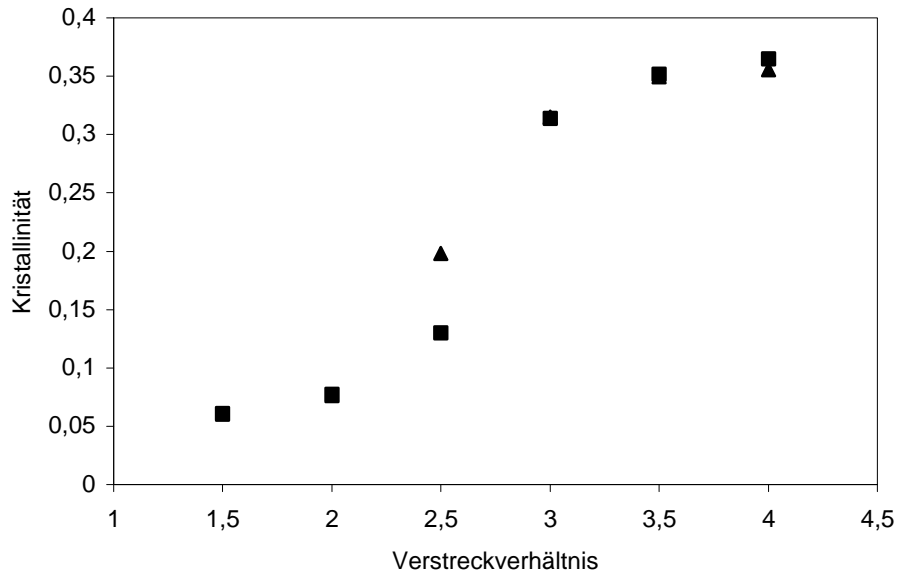


Abbildung 3.2-22: Kristallinität von verstreckten PET-Fasern (▲ dotiert ■ undotiert)

### 3.2.5.3 Kristallitorientierung von verstreckten PET-Fasern

Die Abbildung 3.2-23 (Tabelle 7-5;-7, Kapitel 7) zeigt die Kristallitorientierung der dotierten und der undotierten PET-Fasern in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis. Da es sich hierbei um eine spannungsinduzierte Kristallisation handelt, war zu erwarten, dass man unabhängig vom Verstreckverhältnis eine sehr hohe Kristallitorientierung findet.

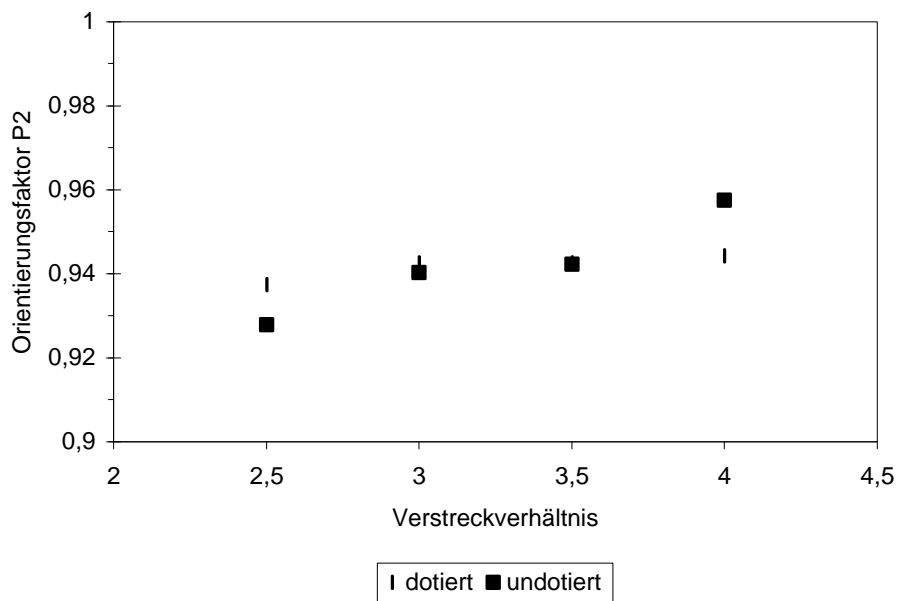


Abbildung 3.2-23: Kristallitorientierung von verstreckten PET-Fasern  
 (▲ dotiert ■ undotiert)

Das Verstreckverhältnis muss allerdings oberhalb des kritischen Verstreckverhältnisses liegen. Erst dann ist die Vororientierung in der amorphen Phase ausreichend hoch und führt zu einer intermolekularen Kristallisation (s. Kapitel 2.6.6). Dabei zeigt die Dichte bzw. die Kristallinität, wie hoch der kristallisationsfähige Kettensegmentanteil in der Faser ist. Es ist ein ungefährender Wert, da ein 2-Phasen-Model (s. Kapitel 2.1) für die Berechnung angenommen wird, der Übergang zwischen der amorphen und der kristallinen Phase dagegen fließend ist. Die Dichtezunahme kann auch von den hochorientierten amorphen Bereichen, die aufgrund von Defekten nicht auskristallisiert sind, stammen, wird aber bei der Umrechnung trotzdem der Kristallinität zugeschrieben.



### 3.2.5.4 Mechanische Eigenschaften von verstreckten PET-Fasern

Die mechanischen Eigenschaften von verstreckten Fasern korrelieren sowohl mit der Doppelbrechung als auch mit der amorphen Orientierung. Bei den hohen Verstreckverhältnissen bleibt die Kristallinität allerdings nahezu unverändert, während die feinheitsbezogene Höchstzugkraft und der Anfangsmodul weiter steigen. Die Abbildung 3.2-24 (Tabelle 7-6;-8, Kapitel 7) zeigt, dass ab dem kritischen Verstreckverhältnis 2,5 eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu sehen ist.

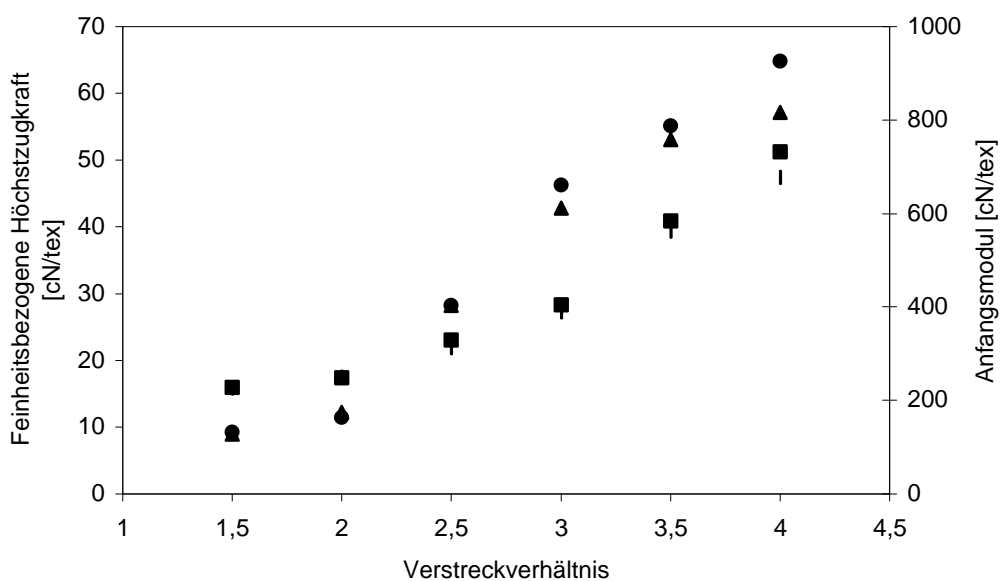


Abbildung 3.2-24: Feinheitsbezogene Höchstzugkraft und Anfangsmodul von verstreckten PET-Fasern

- ◆ Höchstzugkraft undotiert    ■ Höchstzugkraft dotiert
- ▲ Anfangsmodul undotiert    ● Anfangsmodul dotiert

Bei den unverstreckten PET-Fasern konnte man im Gegensatz dazu keine Korrelation zwischen den mechanischen Eigenschaften und der amorphen Orientierung feststellen. Obwohl die Orientierung in den amorphen Bereichen bei hohen Spinnengeschwindigkeiten abgenommen hat, sind die feinheitsbezogene Höchstzugkraft und der Anfangsmodul weiter angestiegen.

### 3.3 Untersuchungen an PA 6-Fasern

Das PA 6 gehört der Gruppe der nicht fluoreszierenden Polymere an. Im Gegensatz zu PET müssen für Orientierungsmessungen fluoreszierende Stoffe in das Polymer eingebracht werden, wobei die Messung der amorphen Orientierung nur dann sinnvoll ist, wenn sich die fluoreszierenden extrinsischen Sonden an die Kettensegmente in der amorphen Phase anlagern. Bei den PET-Fasern wurde gefunden, dass die extrinsischen Sonden, in diesem Fall der optische Aufheller Eastobrite OB1, die tatsächliche Orientierung der Kettensegmente in den amorphen Bereichen wiedergeben. Aufgrund dieser Feststellung sollte die Methode der extrinsischen polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung auf PA 6-Fasern übertragen werden. Die Fluoreszenzsonde wurde über das sogenannte „master-batch“-Verfahren in das Polymer eingebracht. Dabei wird das handelsübliche, unmattierte PA 6-Granulat aufgeschmolzen und das Eastobrite OB1 eingerührt. Im „master-batch“ war die Konzentration der extrinsischen Fluoreszenzsonde wie bei PET 0,1 Gewichtsprozent. Das auf diese Weise hergestellte Granulat wurde in einem Taumeltrockner mit undotiertem PA 6 vermischt, so dass in der Faser die für die Messung erforderliche Endkonzentration von 50 ppm Eastobrite OB1 vorlag. Die Herstellung der unverstreckten PA 6-Fasern deckte ein Geschwindigkeitsbereich von 800 bis 6000 m/min ab. Die PA 6-Fasern, die bei 800 m/min versponnen wurden, ließen sich bis auf das dreifache ihrer ursprünglichen Länge verstrecken. Die Eigenschaften und die Struktur der verstreckten und unverstreckten PA 6-Fasern wurden mit unterschiedlichen Messmethoden untersucht. Die amorphe Orientierung konnte hier nur mit der Methode der polarisierten Fluoreszenz ermittelt werden. Die indirekte Methode wurde nicht angewandt, da es wegen der bei PA 6 auftretenden Polymorphie nicht möglich war, den Kristallinitätsgrad und die Kristallorientierung eindeutig zu bestimmen. Außerdem wurden die Doppelbrechung und die mechanischen Eigenschaften der Fasern wie feinheitsbezogene Höchstzugkraft und Anfangsmodul untersucht.

### 3.3.1 Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PA 6-Fasern

Wie im Kapitel 2.3.1 bereits erwähnt verändert sich die Struktur von gesponnenen PA 6-Fasern beim Lagern an der feuchten Luft. Es war deswegen von größtem Interesse die Messungen während des Spinnprozesses durchzuführen, um die Orientierungsentwicklung in der amorphen Phase unter Ausschluss der Effekte zu beobachten, die durch den Einfluss der Feuchtigkeit ausgelöst werden. Andererseits war es mit Hilfe der Offline-Messung gelungen die Strukturveränderung, die durch die Diffusion von Wasser in der Faser verursacht wird, zu untersuchen. In der Abbildung 3.3-1 (Tabelle 7-9, Kapitel 7) ist die amorphe Orientierung in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit aufgetragen. Die Messung wurde online, also während des Spinnprozesses durchgeführt.

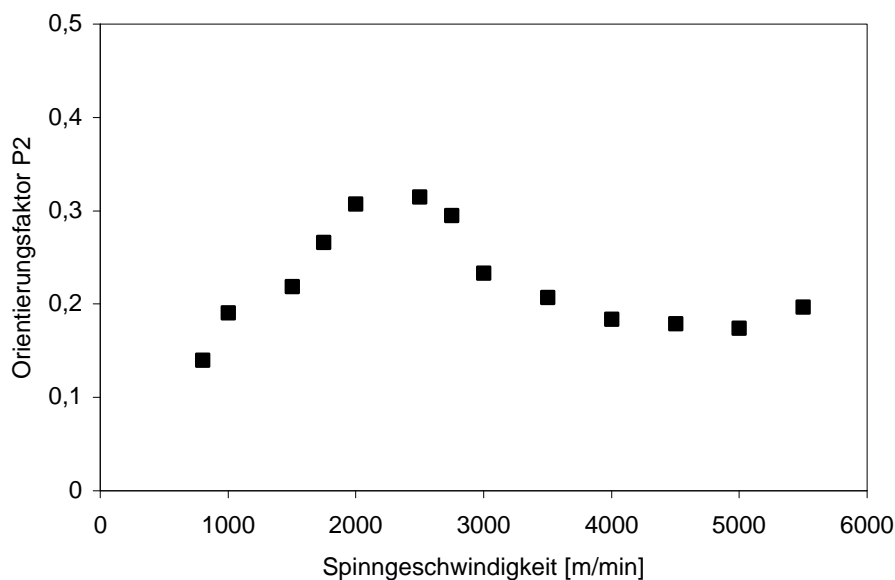


Abbildung 3.3-1: Online-Messung der amorphen Orientierung von PA 6-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit

Das PA 6 zeigt ähnliches Verhalten wie das PET. Bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten nimmt die amorphe Orientierung zu, ohne dass eine Kristallisation stattfindet [77]. Das Maximum wird bei 2500 m/min erreicht. Man beobachtet also im Vergleich zum PET eine Verschiebung des Orientierungsmaximums zu niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hin. Diese Verschiebung wird bei PA 6 wahrscheinlich durch die Bildung von Wasserstoffbrücken verursacht. Die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten ist viel stärker als bei PET, so dass die Ausrichtung der Kettensegmente schon ab 2500 m/min

für eine Kristallisation ausreichend hoch ist. Die spannungsinduzierte Kristallisation führt bei weiterer Erhöhung der Spinn­geschwindigkeit wie bei den PET-Fasern zur Abnahme der amorphen Orientierung und ist ein Hinweis dafür, dass sich die extrinsischen Sondenmoleküle nicht in die hoch orientierten Kristallite einlagern, sondern in die weniger orientierten, amorphen Faserbereiche verdrängt werden. Die hochorientierten Kettensegmente bilden  $\gamma$ -Kristallite aus. Hinweise für die Ausbildung dieser Kristallitmodifikation wurden in verschiedenen Literaturstellen aufgeführt [77, 78, 79]. Haberkorn et al. [78] haben z.B. Online-Röntgenmessungen bei Spinn­geschwindigkeiten zwischen 4500 und 5500 m/min durchgeführt. Dabei konnten sie während des Spinnprozesses nur die Entwicklung der  $\gamma$ -Modifikation beobachten.

Nach einer siebentägigen Lagerung der Fasern im Klimaraum bei einer Temperatur von 25 °C und Luftfeuchtigkeit von 65 Prozent ist eine deutliche Zunahme der amorphen Orientierung über den gesamten Geschwindigkeitsbereich zu beobachten (Abbildung 3.3-2, Tabelle 7-9, Kapitel 7). Die Zunahme der amorphen Orientierung ist die Folge eines Nachkristallisationsprozesses, welches auf die Fähigkeit der Polyamide, Wasser aufzunehmen, zurückzuführen ist.

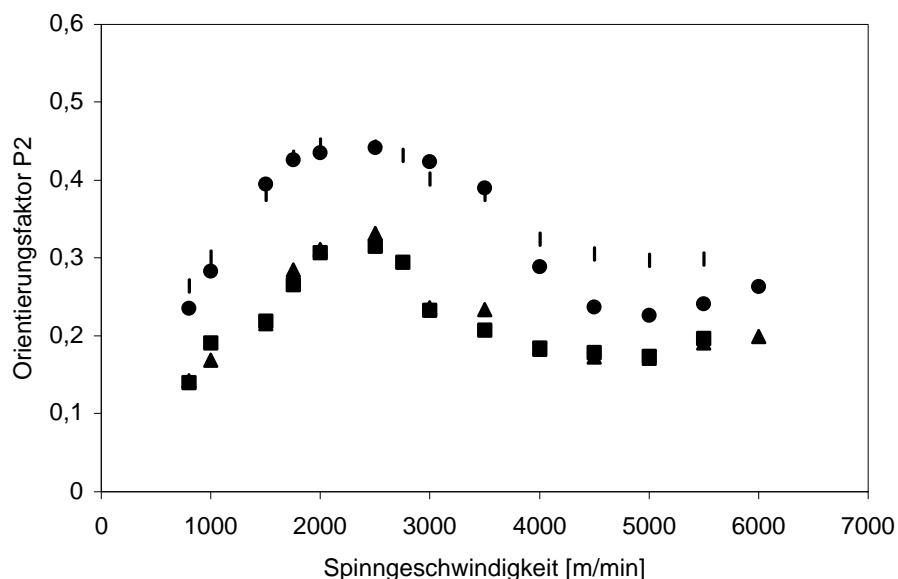


Abbildung 3.3-2: Vergleich der online- und offline gemessenen amorphen Orientierung von unverstreckten PA 6-Fasern. Daten aus zwei Spinnversuchen (◆ I-offline ■ I-online ● II-offline ▲ II-online)

Durch die Aufnahme von Wasser wird der Glasumwandlungspunkt von PA 6-Fasern stark herabgesetzt. Er kann je nach Wassergehalt sogar unterhalb der Raumtemperatur liegen.

Die amorphen Kettensegmente werden beweglicher und kristallisieren nach. Dabei wird die thermisch stabilere  $\alpha$ -Modifikation gebildet. Heuvel et al. [77] haben unverstreckte, trockene Fasern mittels der DSC untersucht. Bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten unterhalb 3000 m/min ist ein Kristallisationspeak zu sehen, wobei die Fläche unter dem Peak mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit kleiner wird und bei sehr hohen Spinnengeschwindigkeiten nicht mehr zu sehen ist. Bei Spinnengeschwindigkeiten oberhalb 3500 m/min bildet sich neben dem bereits vorhandenen Schmelzpeak ein weiterer Schmelzpeak aus. Dieser zweite Peak erscheint bei niedrigerer Temperatur und wird der  $\gamma$ -Modifikation zugeschrieben. Der Peak bei höherer Temperatur wird der thermisch stabileren  $\alpha$ -Modifikation zugeordnet. Das bedeutet, dass bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten der Kristallisationsprozess nicht abgeschlossen ist und eine thermische Nachkristallisation stattfinden kann. Mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit bildet sich schon während des Spinnprozesses immer mehr die  $\gamma$ -Modifikation aus. Der Anteil an Kettensegmenten, die während der DSC-Messung nachkristallisieren können, verringert sich. Infolgedessen nimmt die Fläche unter dem Kristallisationspeak ab.

Die mögliche Ursache für die Zunahme der amorphen Orientierung durch die Nachkristallisation der amorphen Phase ist in der Abbildung 3.3-3 schematisch dargestellt.

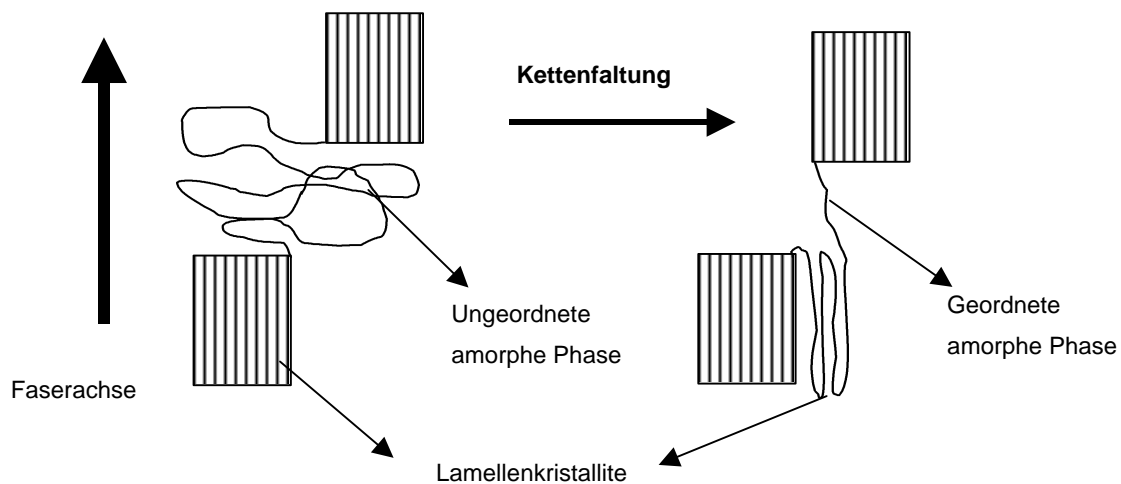


Abbildung 3.3-3: Schematische Darstellung der Nachkristallisation bei PA 6-Fasern, verursacht durch Wasseraufnahme

Hier kann ein Kettenfaltungsmechanismus mit fixierten Kettenenden diskutiert werden. Die Vororientierung in der amorphen Phase ist für die Bildung von fibrillären Strukturen nicht ausreichend hoch. Wie Ziabicki vorausgesagt hat (Kapitel 2.6.5), werden in diesem Fall gefaltete Kristallite bevorzugt. Das bedeutet, dass die Kristallitorientierung im wesentlichen

von der Orientierung des ersten Kettensegments, das an der Keimbildung teilnimmt, bestimmt wird. Folglich wird die Kristallorientierung der  $\alpha$ -Modifikation immer deutlich kleiner sein als die der  $\gamma$ -Modifikation, die durch die spannungsinduzierte Kristallisation aus den hoch orientierten Kettensegmenten gebildet wird [77, 80].

Nun nimmt die mittlere Orientierung der  $\alpha$ -Kristallite mit zunehmender Spinn­geschwindigkeit und der daraus resultierenden Zunahme der mittleren amorphen Orientierung zu. Die Kettensegmente aus der amorphen Phase werden während der Kristallisation „verbraucht“, der Kettenendenabstand bleibt aber der gleiche, da die Kettenenden fixiert sind. Als Folge davon erhöht sich, wie in der Abbildung 3.3-3 schematisch dargestellt, die mittlere amorphe Orientierung entlang der Faserachse. Bei den Fasern, die bei hohen Spinn­geschwindigkeiten hergestellt wurden, findet man eine Mischung der beiden Modifikationen. Das bedeutet, dass die hoch orientierten Kettensegmente nach dem Verspinnen bereits in Form von fibrillären Kristalliten ( $\gamma$ -Modifikation) vorliegen und die Nachkristallisation in den weniger orientierten amorphen Bereichen stattfindet ( $\alpha$ -Modifikation). Dabei führt sie auch hier zu einer Erhöhung der mittleren amorphen Orientierung.

Es ist aber zu erwähnen, dass sich bei niedrigen Spinn­geschwindigkeiten ebenfalls ein kleiner Anteil an  $\gamma$ -Kristalliten ausbildet, so dass auch hier eine Mischung von zwei Kristallitmodifikationen vorliegt. Allerdings ist hier der  $\gamma$ -Anteil deutlich geringer.

Es wurden zwei Spinnversuche durchgeführt. Dabei konnten zwar die Spinn­bedingungen wie die Spinn­geschwindigkeit und die Spinn­temperatur konstant gehalten werden, aber die Luftfeuchtigkeit und -temperatur konnten nicht kontrolliert werden, so dass diese Umgebungsbedingungen variierten. Die Konzentration des eindiffundierten Wassers in der Faser hängt jedoch im wesentlichen von der Umgebungstemperatur und dem Wasserdampfdruck ab. Die durch die Feuchtigkeit ausgelöste Veränderung in der Faser kann bei Spinn­geschwindigkeiten bis 3000 m/min auch visuell verfolgt werden. Sie findet sehr schnell statt. Schon in wenigen Minuten haben sich die Fasern auf der Spule gewellt. Bevor man die Spulen in den Klimaraum stellen konnte, hat sich die Faserstruktur bereits verändert, ohne dass sie konstanten Lagerbedingungen ausgesetzt war. Es ist davon auszugehen, dass die unterschiedlich starke Zunahme der amorphen Orientierung bei den hohen Spinn­geschwindigkeiten auf diese technischen Unzulänglichkeiten, also auf die fehlende Kontrolle der Luftfeuchtigkeit und -temperatur, zurückzuführen ist (Abbildung 3.3-2, Tabelle 7-9, Kapitel 7). Bei weiterer Lagerung des Materials, sogar über mehrere Monate hinweg, veränderte sich die amorphe Orientierung nicht mehr.

### 3.3.2 Doppelbrechung von unverstreckten PA 6-Fasern

Die Doppelbrechung konnte nicht an frisch gesponnenen sondern nur an gelagerten Fasern gemessen werden. Das bedeutet, dass vor der Messung die Nachkristallisation bereits stattgefunden hat. In der Abbildung 3.3-4 (Tabelle 7-10, Kapitel 7) ist die Doppelbrechung für den Spinnversuch (I) in Abhängigkeit von der Spinn­geschwindigkeit aufgetragen worden. Die Messwerte steigen bis 1500 m/min steil an und verändern sich über den gesamten weiteren Geschwindigkeitsbereich nicht merklich.

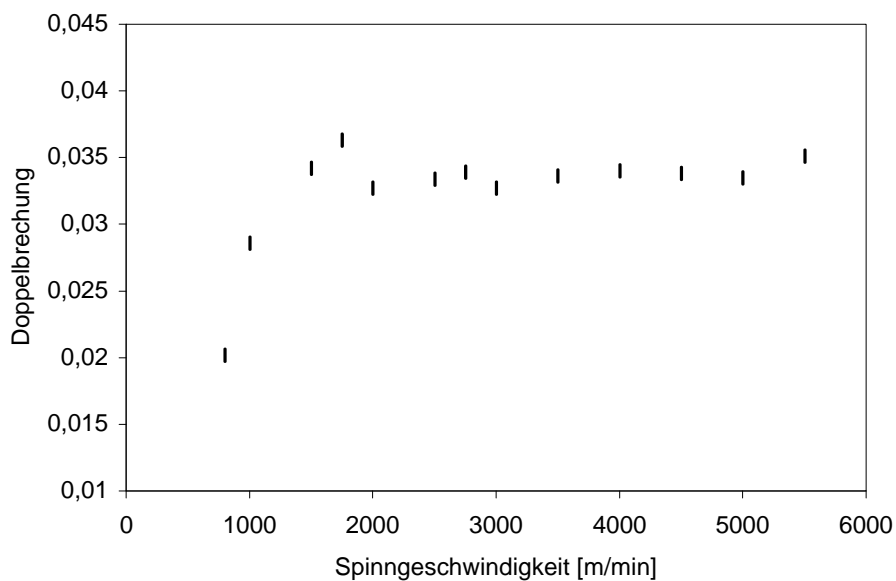


Abbildung 3.3-4: Doppelbrechung von unverstreckten PA 6-Fasern für den Spinnversuch (I)

Die Veränderung der Doppelbrechung unmittelbar nach dem Spinnprozess zeigt, dass die Gesamtorientierung in kürzester Zeit beträchtlich zunimmt. Sowohl Shimizu et al. [79] als auch Bheda et al. [81] haben durch Messung der Doppelbrechung in kurzen zeitlichen Abständen nach dem Spinnprozess diese Zunahme beobachten können. Die Abbildung 3.3-5 zeigt die von Shimizu et al. gefundene zeitliche Veränderung der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Spinn­geschwindigkeit.

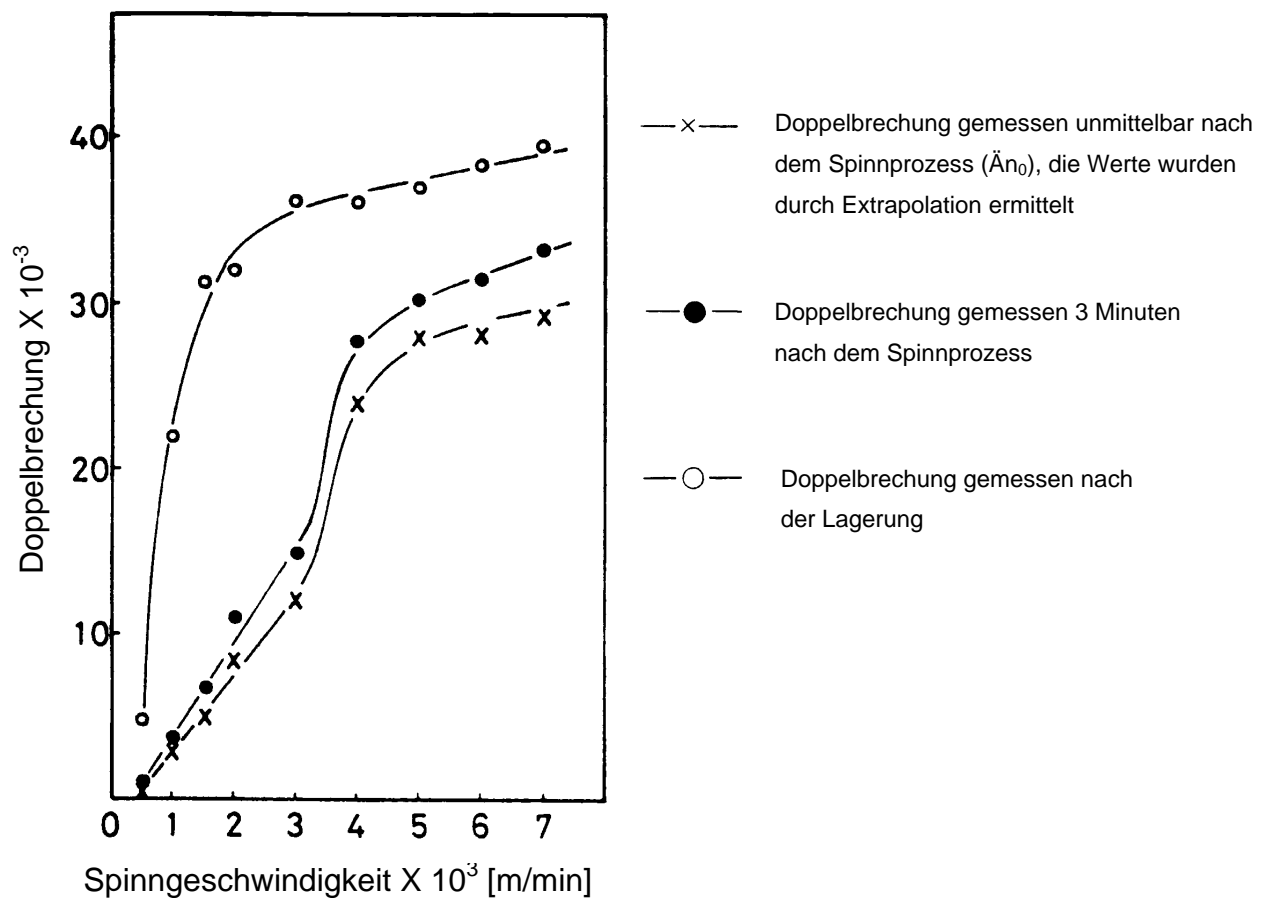


Abbildung 3.3-5: Doppelbrechung von PA 6-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit [79]

Im Bereich zwischen 1000 und 3500 m/min ist die Zunahme der Messwerte am stärksten ausgeprägt. Zu den höheren Spinnengeschwindigkeiten hin wird der Unterschied zwischen der unmittelbar nach dem Spinnprozess gemessenen Doppelbrechung und den nach der Lagerung ermittelten Messwerten immer kleiner. Hier kommt ebenfalls der Effekt der spannungsinduzierten Kristallisation zum Ausdruck. Bei den hohen Spinnengeschwindigkeiten findet man eine zum Teil fixierte Struktur vor, die je nach Anteil an bereits ausgebildeten fibrillären Kristalliten mehr oder weniger Wasser aufnehmen kann und sich dem entsprechend mehr oder weniger stark verändert.



### 3.3.3 Dichte von unverstreckten PA 6-Fasern

Die Dichtemessungen wurden an den im Spinversuch (I) hergestellten PA 6-Fasern durchgeführt. Wie man in der Abbildung 3.3-6 (Tabelle 7-10, Kapitel 7) sehen kann, bleibt die Dichte bis zu einer Spinnengeschwindigkeit von 3000 m/min nahezu konstant.

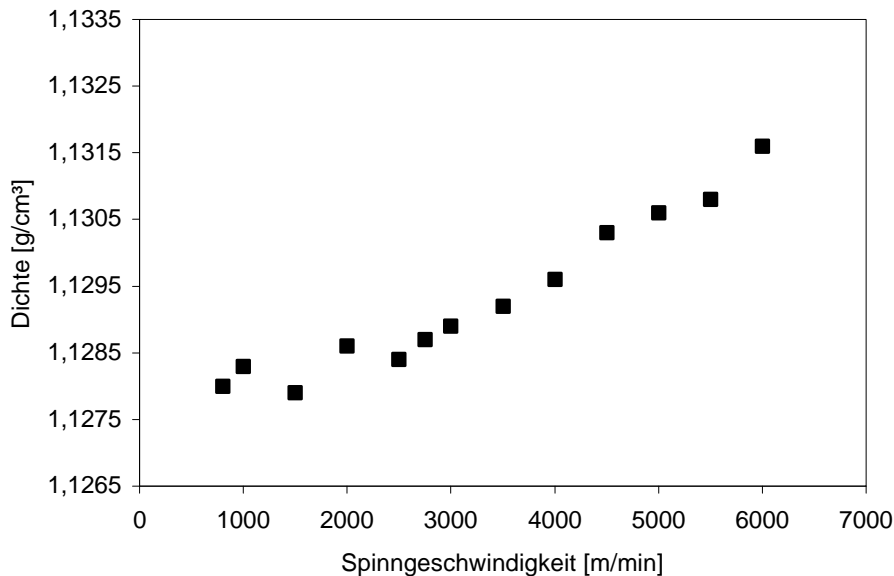


Abbildung 3.3-6: Dichte von gelagerten PA 6-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit (Spinnversuch I)

Obwohl die Nachkristallisation bereits stattgefunden hat, macht sich der Effekt der spannungsinduzierten Kristallisation in einer Zunahme der Messwerte ab 3000 m/min bemerkbar. Bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten findet man also bei nahezu konstant bleibender Dichte einen enormen Anstieg der Doppelbrechung. Bei hohen Spinnengeschwindigkeiten hingegen verändert sich die Doppelbrechung nicht mehr wesentlich bei einer gleichzeitig zunehmenden Dichte. Dies deutet auf eine drastische Veränderung des strukturbildenden Mechanismus hin und ist ein zusätzlicher Hinweis für das Stattfinden einer spannungsinduzierten Kristallisation.

### 3.3.4 Mechanische Eigenschaften von unverstreckten PA 6-Fasern

Der Feuchtigkeitsgehalt und die Kristallinität sind für das mechanische Verhalten von Polyamiden im allgemeinen sehr wichtig. Mit der zunehmenden Kristallinität erhöht sich die Zugfestigkeit und der Anfangsmodul, während durch die weichmachende Wirkung des Wassers eine Abnahme dieser Fasereigenschaften eintritt. Das bedeutet, dass die mechanischen Eigenschaften von trockenen Fasern immer besser sein werden als die der gelagerten Fasern, die unter gleichen Spinnbedingungen hergestellt wurden.

In der Abbildung 3.3-7 (Tabelle 7-10, Kapitel 7) ist der Anfangsmodul und die feinheitenbezogene Höchstzugkraft bei unverstreckten, gelagerten Fasern dargestellt (Spinnversuch I). Die beiden Eigenschaften nehmen mit der Erhöhung der Spinn­geschwindigkeit wie erwartet zu.

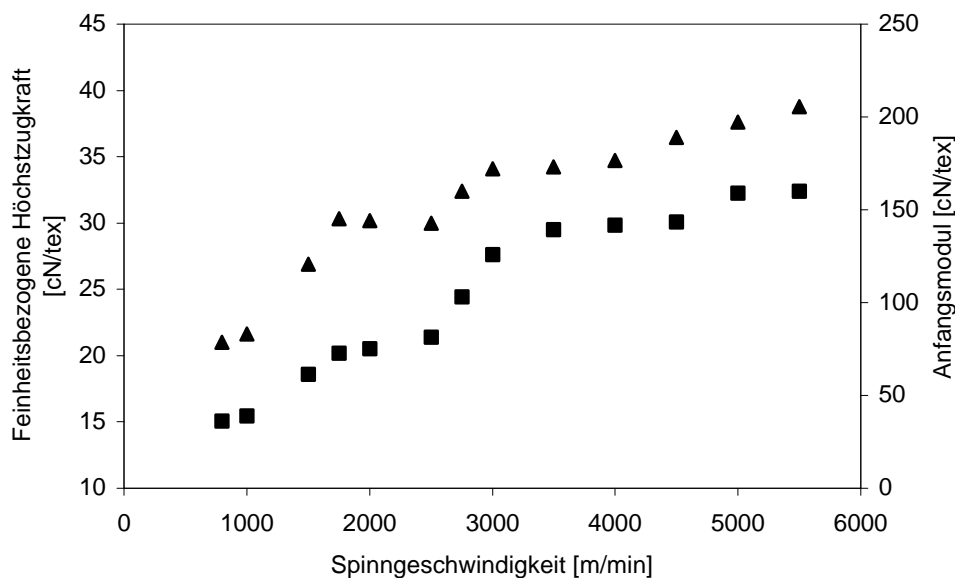


Abbildung 3.3-7: (▲) Feinheitenbezogene Höchstzugspannung und (■) Anfangsmodul von gelagerten PA 6-Fasern in Abhängigkeit von der Spinn­geschwindigkeit (Spinnversuch I)

Im Bereich zwischen 2500 und 3500 m/min zeichnet sich bei dem Anfangsmodul ein plötzlicher Anstieg der Messwerte ab. Mögliche Ursache hierfür könnte die spannungsinduzierte Kristallisation sein, die in diesem Geschwindigkeitsbereich einsetzt und zur signifikanten Veränderung der Faserstruktur führt.

### 3.3.5 Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung von verstreckten PA 6-Fasern

Wie bei den PET-Fasern bereits erwähnt, hängt die Struktur der verstreckten Fasern im wesentlichen von drei Parametern ab, Verstreckverhältnis, -geschwindigkeit und -temperatur. Die hier untersuchten Fasern wurden unter konstant bleibender Temperatur und Geschwindigkeit verstreckt. Das bei niedriger Spinnengeschwindigkeit hergestellte Material konnte bis auf das dreifache seiner ursprünglichen Länge verstreckt werden. Die Entwicklung der amorphen Orientierung in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis ist in der Abbildung 3.3-8 (Tabelle 7-11, Kapitel 7) dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten nach der Methode der polarisierten Fluoreszenz. Die amorphe Orientierung liegt bei der unverstreckten Ausgangsfaser schon relativ hoch. Das bedeutet, dass die amorphe Phase bereits vor dem Verstrecken viele Kettensegmente beinhaltet, die entlang der Faserachse orientiert sind und als sogenannte „tie-Moleküle“ vorliegen. Wenn man das Konzept von Ziabicki berücksichtigt, handelt es sich hierbei um Ketten mit fixierten Kettenenden (Kapitel 2.6.5). Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele solcher Kettensegmente vorliegen, da die Verstreckung an gelagerten PA 6-Fasern stattfindet. Die gelagerten, unverstreckten Fasern haben nämlich eine hohe Dichte, die auf eine beträchtliche Kristallinität hinweist. Die amorphe Phase ist durch die  $\alpha$ -Kristallite, die sich vorwiegend während der Nachkristallisation ausgebildet haben, fixiert. An dieser Stelle soll nochmals betont werden, dass in der unverstreckten Faser auch  $\gamma$ -Kristallite vorliegen, deren Anteil an der Gesamtkristallinität aber viel kleiner ist. Aus diesem Grund erreicht man schon gleich zu Beginn der Dehnung sehr hohe Orientierungswerte, da bei der vorgegebenen Verstrecktemperatur ein permanentes Netzwerk vorliegt. Die amorphen Kettensegmente können auf die einwirkende Deformation nicht mit einer Entwirrung der Vernetzungspunkte (Kristallite) reagieren und werden zunehmend gedehnt. Die Verstreckgeschwindigkeit ist bei der vorgegebenen Verstrecktemperatur ausreichend hoch, so dass auch bei kleinen Verstreckverhältnissen keine Relaxation der Kettensegmente in der amorphen Phase stattfinden kann, die zu einer Abnahme der amorphen Orientierung führen würde. Ab dem Verstreckverhältnis 2,0 verändert sich der Orientierungsfaktor nur noch unwesentlich. Dies könnte ein Hinweis für eine spannungsinduzierte Kristallisation sein, bei der nur hoch orientierten Kettensegmente an der Bildung der  $\gamma$ -Modifikation beteiligt sind.

Die Umwandlung der  $\gamma$ -Modifikation in die thermisch stabilere  $\alpha$ -Modifikation findet erst bei Verstrecktemperaturen über 130 °C statt [82]. Da die Verstreckversuche in dieser Arbeit bei einer Temperatur von 130 °C durchgeführt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass eine Umlagerung der beiden Modifikationen unterdrückt wird.

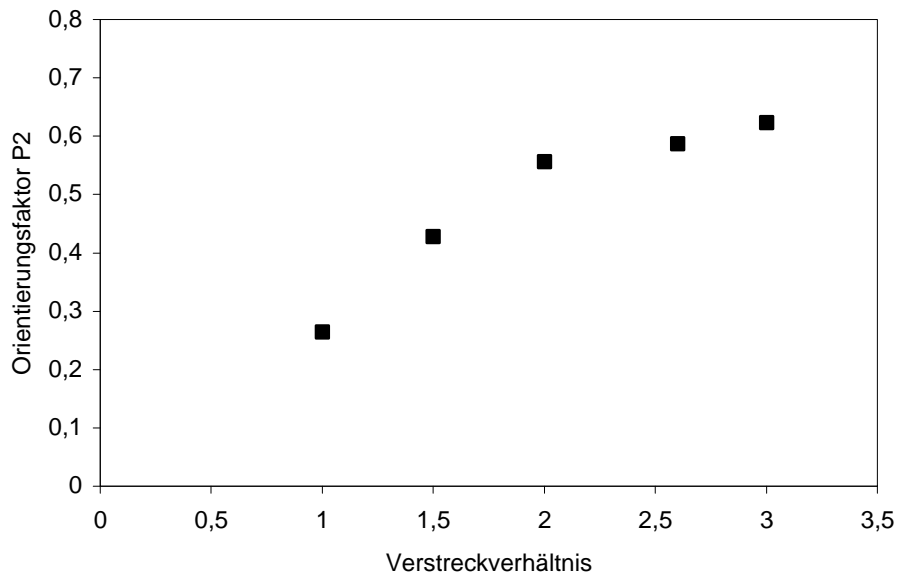


Abbildung 3.3-8: Amorphe Orientierung von PA 6-Fasern in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis bestimmt nach der Methode der polarisierten Fluoreszenz

Es wird ebenfalls diskutiert, dass bei den hohen Dehnungen die straff gespannten „tie-Moleküle“ zu reißen beginnen, aber auch aus fehlgeordneten Kristallbereichen, die sie durchlaufen, herausgleiten [83]. Die kristallinen Bereiche können sich dadurch umstrukturieren, das heißt allgemein die Homogenität verbessern und sogenannte Rostebenen bilden, ohne dass eine Veränderung der mittleren amorphen Orientierung stattfindet.

Die durch die Verstreckung hergestellte Faserstruktur verändert sich sogar nach mehreren Monaten Lagerzeit nicht mehr. Das bedeutet, dass die Verstreckung zu einer Fixierung der Faserstruktur führt, die auch bei niedrigen Verstreckverhältnissen keine Relaxation bzw. weitere Nachkristallisation des Systems erlaubt.

### 3.3.6 Doppelbrechung von verreckten PA 6-Fasern

Bei der Messung der Doppelbrechung findet man ähnliche Abhängigkeitsverhältnisse wie bei der oben betrachteten Orientierung der amorphen Phase. Die Abbildung 3.3-9 (Tabelle 7-12, Kapitel 7) zeigt, dass sich die Gesamtorientierung bei niedrigen Verreckverhältnissen drastisch verändert und bei hohen Verreckverhältnissen in ein Plateau übergeht. Da sich die kristalline Struktur schon bei der unverreckten Faser durch Einlagern von Wasser vollständig ausgebildet hat, kann man die Erhöhung der Gesamtorientierung auf die zunehmende Ausrichtung der Kettensegmente in der amorphen Phase und die Rotation der Kristallite zurückführen, ohne dass dabei eine zusätzliche Kristallisation stattfinden muss.

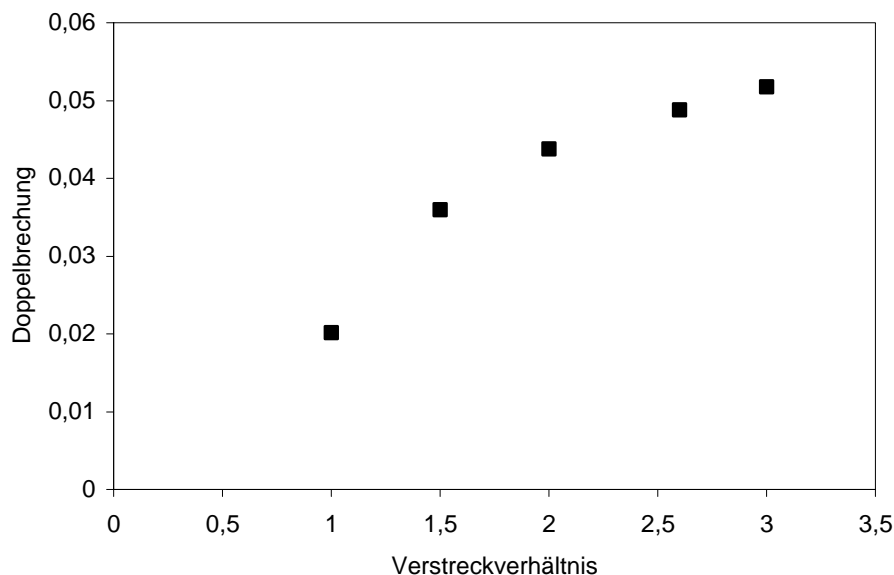


Abbildung 3.3-9: Doppelbrechung von gelagerten PA 6-Fasern in Abhängigkeit vom Verreckverhältnis

Bei den hohen Verreckverhältnissen ist davon auszugehen, dass ein Teil der amorphen Kettensegmente auskristallisiert. Die gebildeten Kristallite scheinen aber die Gesamtorientierung nicht zu beeinflussen. Die amorphe Phase erreicht also eine so hohe Orientierung, dass der Anteil der amorphen Kettensegmente, der an der Kristallisation teilnimmt, die vorangegangene Orientierung beibehält. Andererseits kann wie bereits erwähnt eine Umstrukturierung der kristallinen Phase stattfinden, die keine Auswirkung auf die Gesamtorientierung zu haben scheint.

Durch die Auftragung der amorphen Orientierung gegen die Doppelbrechung wird noch einmal deutlich, dass die zwei Messgrößen korrelieren (Abbildung 3.3-10, Tabelle 7-11;-12, Kapitel 7).

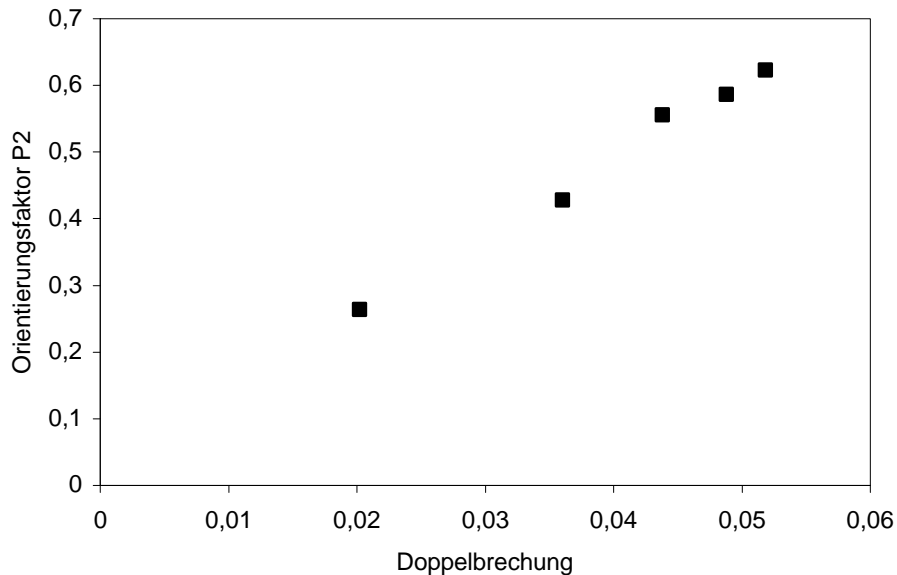


Abbildung 3.3-10: Korrelation zwischen der Doppelbrechung und der amorphen Orientierung von verreckten, gelagerten Fasern

### 3.3.7 Dichte von verreckten PA 6-Fasern

Die Dichte von verreckten, gelagerten PA 6-Fasern ist in der Abbildung 3.3-11 (Tabelle 7-12, Kapitel 7) gegen das Verreckverhältnis aufgetragen. Die Dichte zeigt im Gegensatz zur Doppelbrechung und amorphen Orientierung einen gleichmäßigen Anstieg der Messwerte über alle Verreckverhältnisse. Diese Beobachtung muss nicht im Widerspruch mit dem bereits diskutierten Anstieg der amorphen Orientierung oder Doppelbrechung bei niedrigen Verreckverhältnissen stehen.

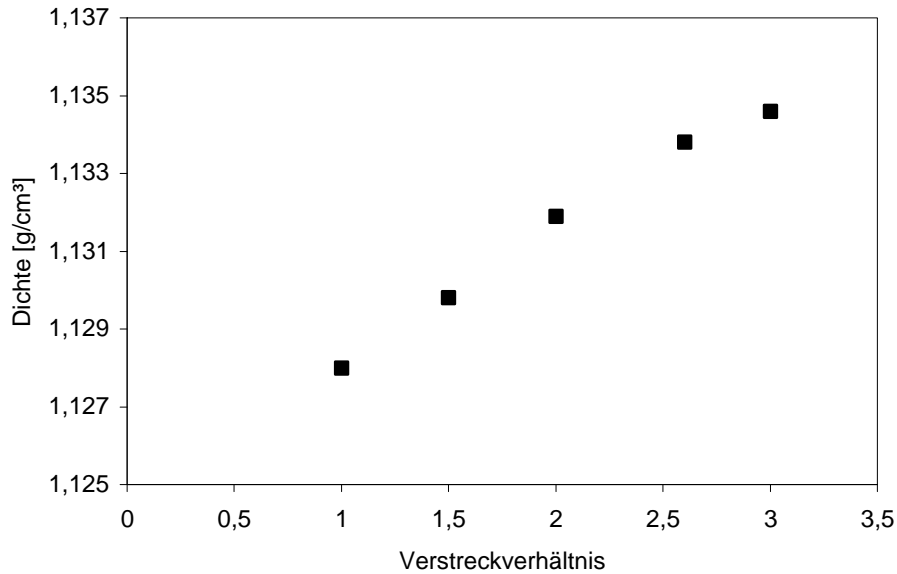


Abbildung 3.3-11: Dichte von gelagerten PA 6-Fasern in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis

Die Erhöhung der Dichte in der amorphen Phase durch die Ausrichtung der Ketten-segmente entlang der Faserachse kann ebenfalls zum Anstieg der Dichtemesswerte beitragen, ohne dass eine Kristallisation stattfinden muss. Bei hohen Verstreck-verhältnissen kann die Umwandlung der weniger perfekt ausgebildeten Kristallite in die dichter gepackten, homogenen Kristallstrukturen zu einer Erhöhung der Dichte beitragen. Außerdem ist es denkbar, dass die durch spannungsinduzierte Kristallisation zusätzlich entstandenen Kristallite ebenfalls die Dichte erhöhen.

### 3.3.8 Mechanische Eigenschaften von verstreckten PA 6-Fasern

Die Abbildung 3.3-12 (Tabelle 7-12, Kapitel 7) zeigt die mechanischen Eigenschaften der gelagerten PA 6-Fasern in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis. Sowohl die feinheitsbezogene Höchstzugkraft als auch der Anfangsmodul erhöhen sich mit zunehmender Verstreckung. Auffallend ist eine Korrelation der beiden Eigenschaften mit der gemessenen Dichte (Abbildung 3.3-13, Tabelle 7-12, Kapitel 7). Zum einen ist es anzunehmen, dass bei niedrigen Verstreckverhältnissen die schon vorhandenen Kristallite und die zunehmende Ausrichtung der sogenannten „tie-Moleküle“ für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften verantwortlich sind.

Zum anderen steigt bei hohen Verstreckverhältnissen, gleichbleibender Doppelbrechung und amorpher Orientierung die Dichte bzw. die Kristallinität der Faser an und trägt offensichtlich zur weiteren Zunahme der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft und des Anfangsmoduls bei.

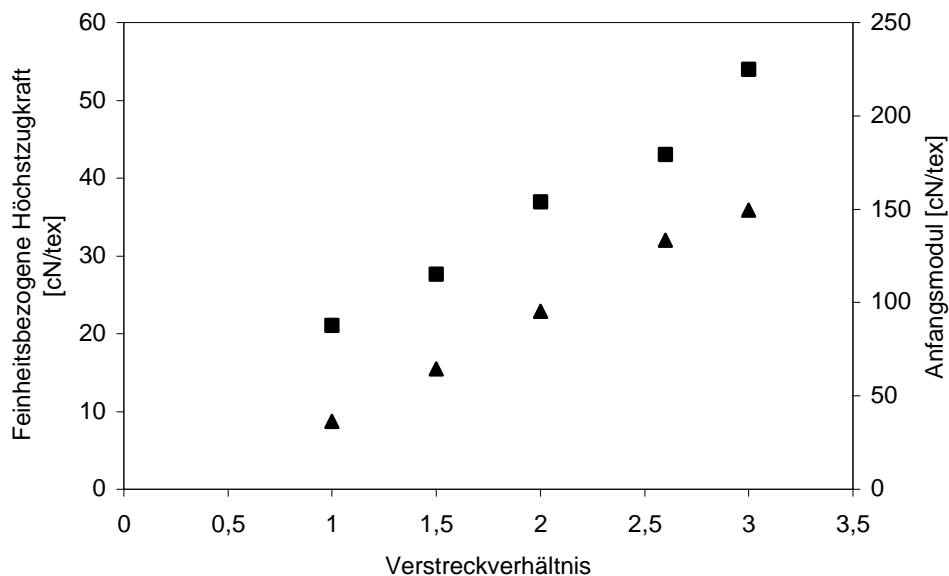


Abbildung 3.3-12: ( ■ ) Feinheitsbezogene Höchstzugkraft und ( ▲ ) Anfangsmodul von gelagerten PA 6-Fasern in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis



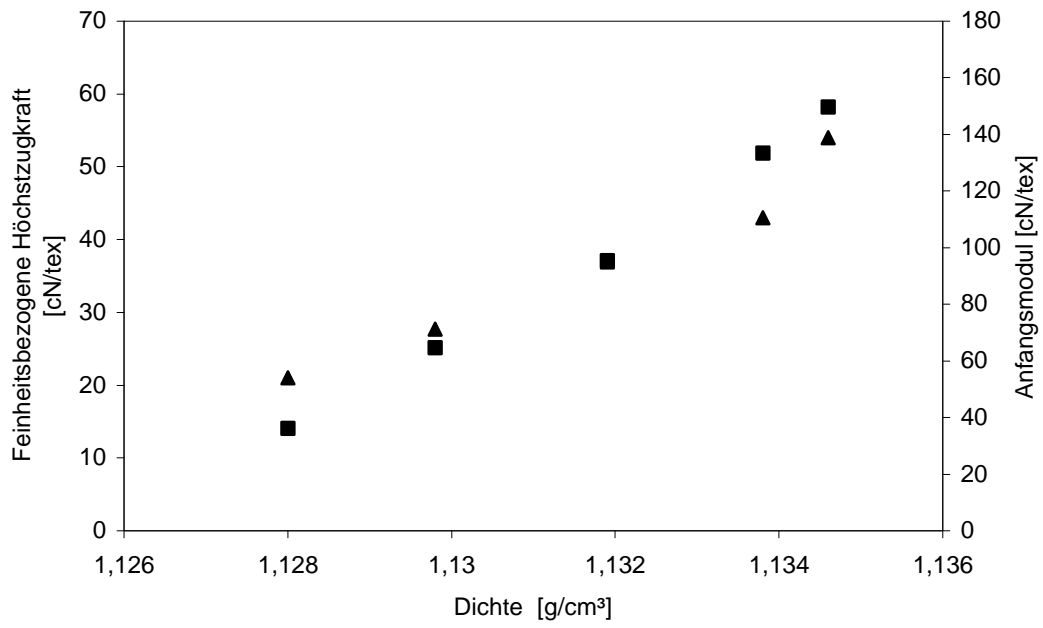


Abbildung 3.3-13: Korrelation zwischen der Dichte und (▲) der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft bzw. (■) dem Anfangsmodul von gelagerten verstreckten PA 6-Fasern

### 3.4 Untersuchungen an PA 6.6-Fasern

Die Herstellung von dotierten PA 6.6-Fasern erfolgte analog der PA 6-Fasern. Es wurde ein 0,1-prozentiges „master-batch“ aus dem undotierten PA 6.6-Granulat und dem optischen Aufheller Eastobrite OB1 hergestellt. Das PA 6.6 enthielt außerdem 0,03 % Mattierungsmittel  $\text{TiO}_2$ . Dem hoch konzentrierten Granulat wurde undotiertes Granulat zugemischt und anschließend versponnen, so dass die Konzentration von Eastobrite OB1 in der Faser 50 ppm betrug. Die Untersuchungen wurden an unverstreckten und verstreckten Faserproben durchgeführt. Die Herstellung der unverstreckten PA 6.6-Fasern erfolgte bei Spinnengeschwindigkeiten zwischen 800 und 6000 m/min. Die bei 800 m/min versponnenen Fasern konnten bis auf das vierfache ihrer ursprünglichen Länge verstreckt werden. Zur Charakterisierung der Fasereigenschaften haben unterschiedliche Messmethoden Verwendung gefunden. Die Methode der polarisierten Fluoreszenz diente zur Untersuchung der amorphen Orientierung. Bei den PA 6.6-Fasern war es möglich mittels der Röntgenweitwinkelmessung die kristalline Orientierung zu bestimmen und unter Berücksichtigung der Doppelbrechung und Kristallinität die amorphe Orientierung nach der indirekten Methode zu berechnen. Das bedeutet, dass hier im Gegensatz zu PA 6-Fasern ein Vergleich der beiden unterschiedlichen Messmethoden möglich war. Außerdem wurden die mechanischen Eigenschaften der Fasern wie die feinheitbezogene Höchstzugkraft und der Anfangsmodul in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis bzw. von der Spinnengeschwindigkeit untersucht.

#### 3.4.1 Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PA 6.6-Fasern

Die amorphe Orientierung an unverstreckten PA 6.6-Fasern wurde online während des Spinnprozesses verfolgt. Auf diese Weise konnte man die durch die Feuchtigkeit verursachte Strukturveränderung ausschließen und nur die Effekte beobachten, die auf die Spinnparameter wie Spinn temperatur und -geschwindigkeit zurück zu führen sind. Da die Spinn temperatur konstant gehalten wurde, wurden alle Veränderungen der Fasereigenschaften nur durch die Spinn geschwindigkeit bestimmt.

Die Abbildung 3.3-1 (Tabelle 7-13, Kapitel 7) zeigt die amorphe Orientierung in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit. Bei sehr niedrigen Spinnengeschwindigkeiten bleibt die amorphe Orientierung zunächst konstant, ab 1500 m/min beobachtet man einen Anstieg, der bei 3000 m/min ein vorläufiges Maximum erreicht.

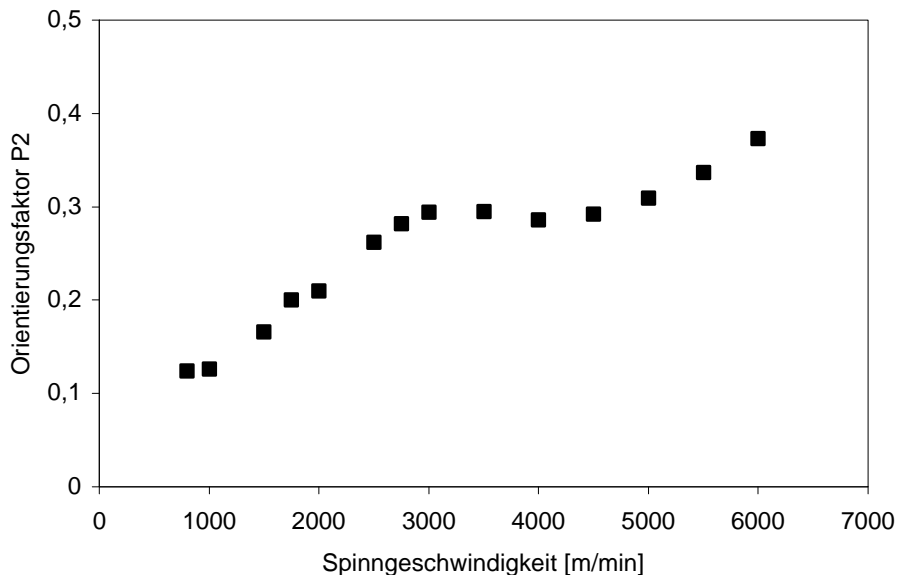


Abbildung 3.4-1: Online-Messung der amorphen Orientierung von PA 6.6-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit

Wie im Kapitel 2.7 erwähnt, gehört PA 6.6 zur Gruppe der schnell kristallisierenden Polymere an. Die Kristallisation wird hier nicht durch die in der Faser herrschende Spannung gesteuert. Vielmehr erfolgt sie schon in einem Bereich, wo die Zugspannung noch nicht dominierend ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um eine thermische Kristallisation handelt, die auch bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten stattfindet. Online-Röntgenmessungen haben gezeigt, dass sich sogar unterhalb 1000 m/min eine gut sichtbare  $\alpha$ -Modifikation ausbildet [83, 84]. Der ungewöhnliche Verlauf der amorphen Orientierung ab 3000 m/min muss mit dieser Polymereigenschaft zusammenhängen. Beim PET und PA 6 findet man in diesem Geschwindigkeitsbereich ein Maximum, gefolgt von einer zunehmenden Reduktion des amorphen Orientierungsfaktors. Die Ursache für die Abnahme wird der spannungsinduzierten Kristallisation zugeschrieben. Bei PA 6.6 dagegen nimmt die amorphe Orientierung zwischen 3000 und 5000 m/min nur geringfügig ab, um dann ab 5000 m/min wieder anzusteigen. Die Abbildung 3.4-2 zeigt schematisch die Strukturentwicklung bei schnell kristallisierenden Polymerfasern, die eine mögliche Erklärung für das Verhalten der PA 6.6-Fasern liefert.

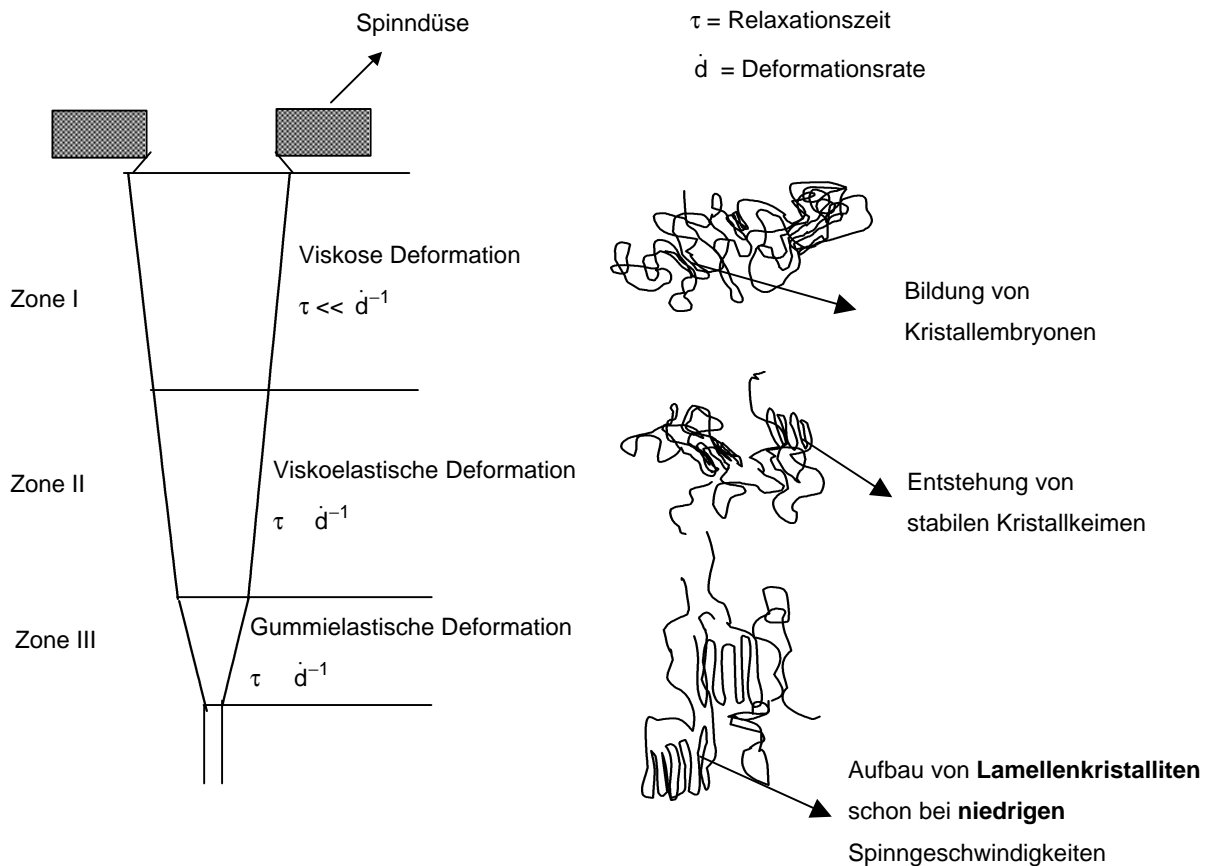


Abbildung 3.4-2: Schematische Darstellung der Strukturentwicklung bei schnell kristallisierenden Polymerfasern

Bei den langsam kristallisierenden Polymeren konnten keine Hinweise gefunden werden, dass bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten eine Kristallisation während des Spinnprozesses stattfindet. Es wurde lediglich eine Zunahme der amorphen Orientierung beobachtet. Da bei den schnell kristallisierenden Polymeren die Kristallisation unabhängig von der Spinnengeschwindigkeit beobachtet wird, wird angenommen, dass sich unmittelbar außerhalb der Spinndüse Kristallembryonen ausbilden, die durch die Abkühlung der Schmelze auf die Größe der stabilen Keime anwachsen können. In diesem Bereich macht sich die elastische Deformation noch nicht bemerkbar ( $\tau \ll \dot{d}^{-1}$ ). Die Polymerketten befinden sich nahezu im Gleichgewicht und eine thermische Kristallisation wird vermutet. Mit zunehmender Entfernung von der Spinndüse und weiterer Temperaturabnahme erhöht sich die Kristallisationsgeschwindigkeit. Es bilden sich Lamellenkristallite aus, die als permanente Vernetzungspunkte betrachtet werden können. Mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit erfolgt in diesem Bereich ( $\tau \approx \dot{d}^{-1}$ ) eine elastische Deformation des

ausgebildeten permanenten Netzwerks, wobei sich die Kristallite und dazwischen liegenden amorphen Kettensegmente unabhängig voneinander in die Faserrichtung orientieren. Bei den sehr niedrigen Spinnengeschwindigkeiten ist die entlang der Faser wirkende Spannung nicht ausreichend hoch, um eine Ausrichtung der amorphen Kettensegmente zu bewirken. Erst oberhalb 1500 m/min orientieren sich die Kettensegmente zunehmend in Faserrichtung. Bei hohen Spinnengeschwindigkeiten (oberhalb 3500 m/min) findet man eine unwesentliche Abnahme der amorphen Orientierung, die allerdings ein Hinweis für die spannungsinduzierte Kristallisation sein könnte. Haberkorn et al. haben das Kristallisationsverhalten von PA 6.6-Fasern, die zwischen 4500 und 5500 m/min gesponnen wurden, untersucht. Dabei konnten sie eine plötzliche Abnahme des Filamentdurchmessers beobachten. Diese Verjüngung des Durchmessers wird immer im Zusammenhang mit einer spannungsinduzierten Kristallisation diskutiert. Die spannungsinduzierte Kristallisation scheint die amorphe Orientierung nur marginal zu reduzieren. Die Orientierung der Kettensegmente in der amorphen Phase nimmt vielmehr mit weiterer Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit wieder zu. Da hier von einem permanenten Netzwerk ausgegangen wird, das sich im Bereich oberhalb des sogenannten „Necking-Points“ ausgebildet hat, liegen vor der spannungsinduzierten Kristallisation die meisten Kettensegmente als Ketten mit fixierten Kettenenden vor. Bei hohen Spinnengeschwindigkeiten werden die Kettensegmente, die hoch orientiert sind, der spannungsinduzierten Kristallisation unterworfen. Die an der Kristallisation nicht beteiligten amorphen Kettensegmente behalten ihre hohe Orientierung, die durch das bereits vor der spannungsinduzierten Kristallisation ausgebildete Netzwerk fixiert wird.

Spruiell et al. haben ein mathematisches Modell entwickelt, um das Verhalten von kristallisationsfähigen Polymeren zu beschreiben [85]. Mit Hilfe eines Computerprogramms wurden Vorgänge während eines Spinnprozesses speziell für PA 6.6-Fasern simuliert. Unter anderem wurde der Einfluss der Temperatur und der amorphen Orientierung auf die Kristallisationskinetik untersucht. Zur Überprüfung der simulierten Ergebnisse erfolgte die Online-Messung des Fadendurchmessers, der Temperatur und der Doppelbrechung in der Abhängigkeit von der Entfernung zur Spinndüse.

Die Simulation erfasste Spinnengeschwindigkeiten zwischen 2800 und 6600 m/min. Das Modell sagt einen stetigen Anstieg der amorphen Orientierung über alle Spinnengeschwindigkeiten voraus. Ähnliches Verhalten wurde mittels der in dieser Arbeit verwendeten Methode der polarisierten Fluoreszenz gefunden. Außerdem wurde die vom

Ziabicki vorausgesagte Orientierungsentwicklung der kristallinen und der amorphen Phase während des Spinnprozesses bestätigt (siehe Kapitel 2.7).

Nach einer einwöchigen Lagerungszeit bei 25 °C und 65 % Luftfeuchtigkeit wurde die amorphe Orientierung offline bestimmt. Wie bei den PA 6-Fasern verändert sich durch die Aufnahme von Wasser und dadurch abgesenkte Glasumwandlungstemperatur die Struktur der PA 6.6-Fasern deutlich (Abbildung 3.4-3, Tabelle 7-113, Kapitel 7). Bei den Fasern, die bei niedrigen Spinn Geschwindigkeiten hergestellt wurden, nimmt die amorphe Orientierung zu. Die Zunahme findet sehr schnell statt und wird von einer Wellung (Ausdehnung) der Fasern auf der Spule begleitet. Diese Strukturveränderung wird wie bei den PA 6-Fasern wahrscheinlich durch eine Nachkristallisation ausgelöst und läuft nach dem selben Mechanismus ab (Kapitel 3.4.1).

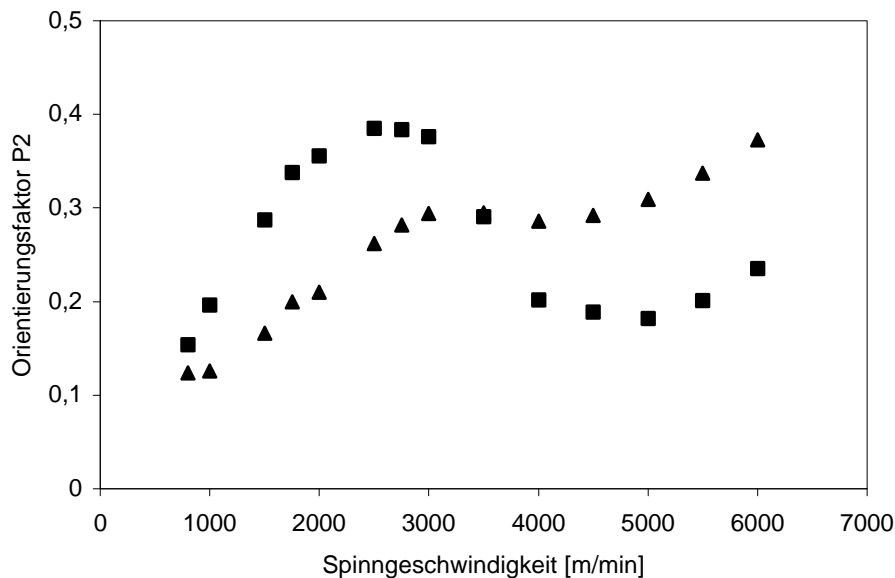


Abbildung 3.4-3: Vergleich der (▲) online und (■) offline gemessenen amorphen Orientierung von unversteckten PA 6.6-Fasern

Ab 3000 m/min verändert sich abrupt der Kurvenverlauf. Die amorphe Orientierung nimmt zunächst drastisch ab, um dann ab 5000 m/min wieder leicht anzusteigen. Die Einlagerung von Wasser scheint eine drastische Veränderung in den amorphen Bereichen der Faser hervorzurufen.

Die mögliche Ursache für die Abnahme der amorphen Orientierung ist in der Abbildung 3.4-4 schematisch dargestellt. Es wird angenommen, dass sich die vor der spannungsinduzierten Kristallisation ausgebildeten Lamellen, die als Vernetzungspunkte

fungieren und die amorphe Struktur fixieren, lockern und zum Teil „lösen“. Die Kettensegmente können dann entweder nahezu vollständig relaxieren und verbleiben in der amorphen Phase, oder sie lagern sich an die Fibrillen an und tragen so dem Kristallitwachstum bei. Diese Orientierungsveränderung erfolgt im Gegensatz zur Nachkristallisation, die bei den bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hergestellten Fasern stattfindet, sehr langsam. Erst nach ca. 48 Stunden hat sich eine stabile Faserstruktur ausgebildet, die sich dann auch nach einer mehrwöchigen Lagerung nicht mehr verändert.

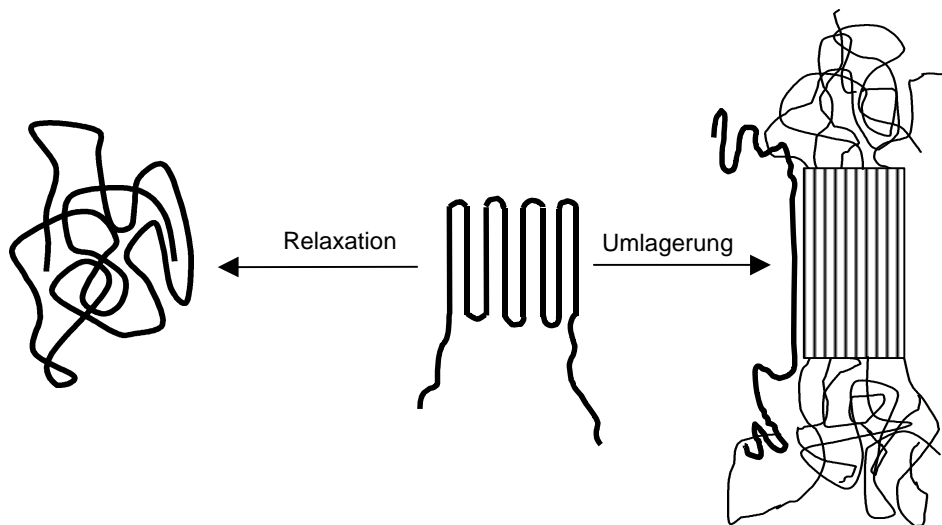


Abbildung 3.4-4: Schematische Darstellung der Strukturveränderung durch Wassereinlagerung bei PA 6.6-Fasern, die bei Spinnengeschwindigkeiten oberhalb 3500 m/min hergestellt wurden

Bei PA 6.6 wurde die amorphe Orientierung auch nach der indirekten Methode an gelagerten Fasern bestimmt. Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung 2.2-5 (Kapitel 2.2.1), wobei die amorphe und kristalline intrinsische Doppelbrechung der Literatur entnommen wurden ( $\Delta n_{c/a}^0 = 0,096 / 0,077$ ) [86]. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.4-5 (Tabelle 7-13, Kapitel 7) mit den Werten verglichen, die mit Hilfe der polarisierten Fluoreszenz online und offline gemessen wurden. Die offline mittels der polarisierten Fluoreszenz gemessenen Orientierungswerte sollten mit den nach der indirekten Methode berechneten Werten übereinstimmen. Bei niedrigeren Spinnengeschwindigkeiten unterhalb 3500 m/min sind die ermittelten Messwerte tatsächlich nahezu identisch. Bei den hohen Spinnengeschwindigkeiten oberhalb 3500 m/min findet man aber eine gegenläufige Entwicklung der Orientierungswerte. Das bedeutet, dass die berechneten Orientierungswerte nicht abnehmen, sondern in ein Plateau übergehen und ähnlichen

Verlauf wie die online gemessenen Werte aufweisen. Eine Erklärung für die bei hohen Spinnengeschwindigkeiten auftretende Abweichung konnte bisher nicht gefunden werden und bedarf weiterer Untersuchungen der Kristallisationskinetik, die durch Wasserdiffusion ins Faserinnere kontrolliert wird.

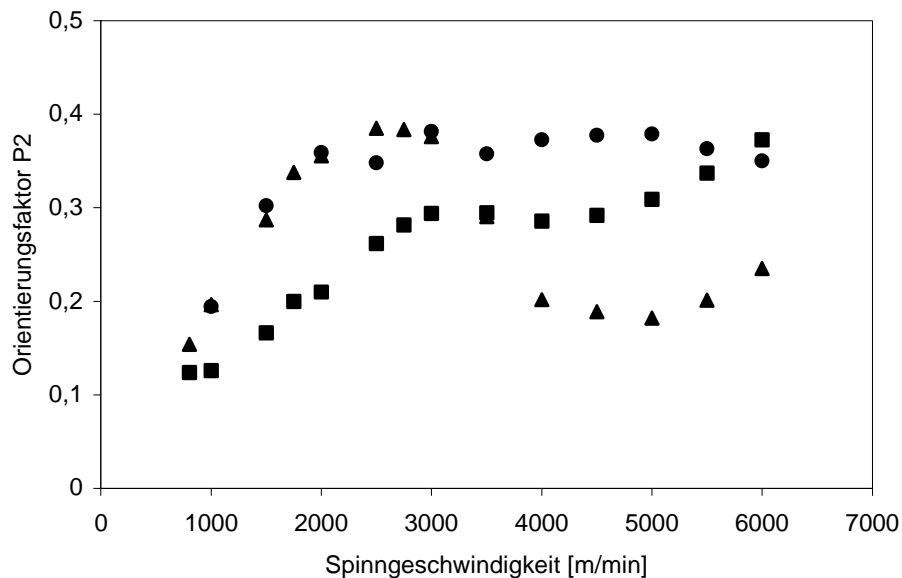


Abbildung 3.4-5: Amorphe Orientierung von unverstreckten PA 6.6-Fasern, Vergleich (■) Online- und (▲) Offline-Messung mittels der Methode der polarisierten Fluoreszenz und (●) indirekte Methode

### 3.4.2 Doppelbrechung von unverstreckten PA 6.6-Fasern

Die Doppelbrechung konnte nur an gelagerten Fasern gemessen werden. Das sind also Faserproben, die sich durch die Diffusion vom Wasser aus der Umgebung bereits verändert haben. Die in der Abbildung 3.4-6 (Tabelle 7-14, Kapitel 7) dargestellte Doppelbrechung sollte daher mit der offline gemessenen amorphen Orientierung verglichen werden. Bis 2000 m/min beobachtet man einen steilen Anstieg der Messwerte, die sich dann oberhalb 2000 m/min nur noch unwesentlich verändern.



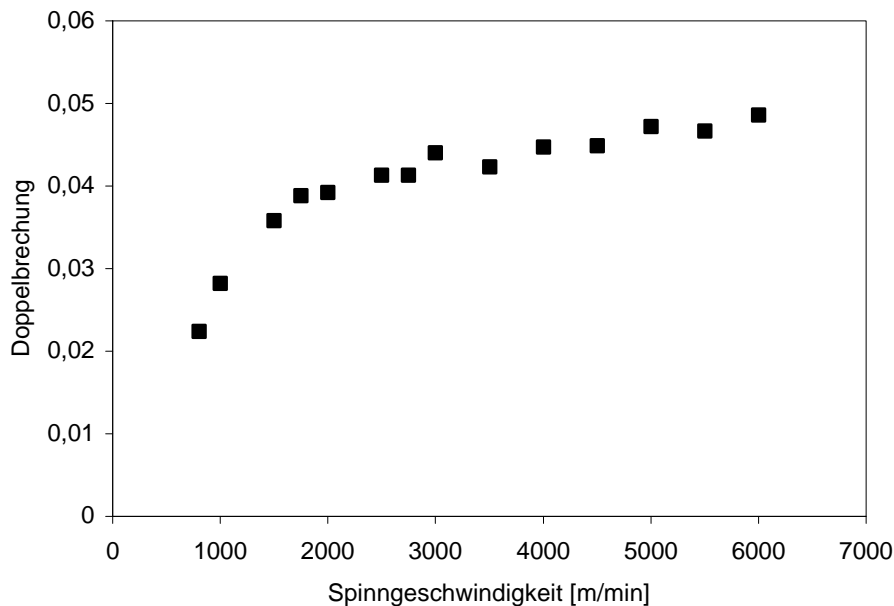


Abbildung 3.4-6: Doppelbrechung von gelagerten PA 6.6-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit

Das bedeutet, dass der Einfluss der spannungsinduzierte Kristallisation, die sowohl bei PA 6 als auch PA 6.6 während des Spinnprozesses bei hohen Spinnengeschwindigkeiten einsetzt, nicht wie beim PET zum kontinuierlichen Anstieg der Gesamtorientierung führt (trotz abnehmender amorphen Orientierung), sondern in beträchtlichem Maße von der nach dem Verspinnen auftretenden Nachkristallisations- oder Relaxationsprozessen beeinflusst wird. Die Überlagerung dieser beiden Effekte führt also zur gleichbleibenden Doppelbrechung bei hohen Spinnengeschwindigkeiten.

### 3.4.3 Dichte und Kristallinität von unverstreckten PA 6.6-Fasern

Die PA 6.6-Fasern zeigen schon bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten eine relativ hohe Kristallinität, die sich bis zu einer Spinnengeschwindigkeit von 3500 m/min nicht wesentlich verändert (Abbildung 3.4-7, Tabelle 7-14, Kapitel 7). Ab 4000 m/min nimmt die Kristallinität um ca. 5 % zu. Dies ist im Vergleich zu PET-Fasern geringfügig, da die Kristallinität vom PET in dem selben Geschwindigkeitsbereich um mehr als 30 % ansteigt.

Es ist jedoch in diesem Fall ein Hinweis für die spannungsinduzierte Kristallisation, die von den nachfolgenden strukturverändernden Prozessen überlagert wird und deswegen nicht zu einer wie bei PET-Fasern ausgeprägten Zunahme der Kristallinität führt.

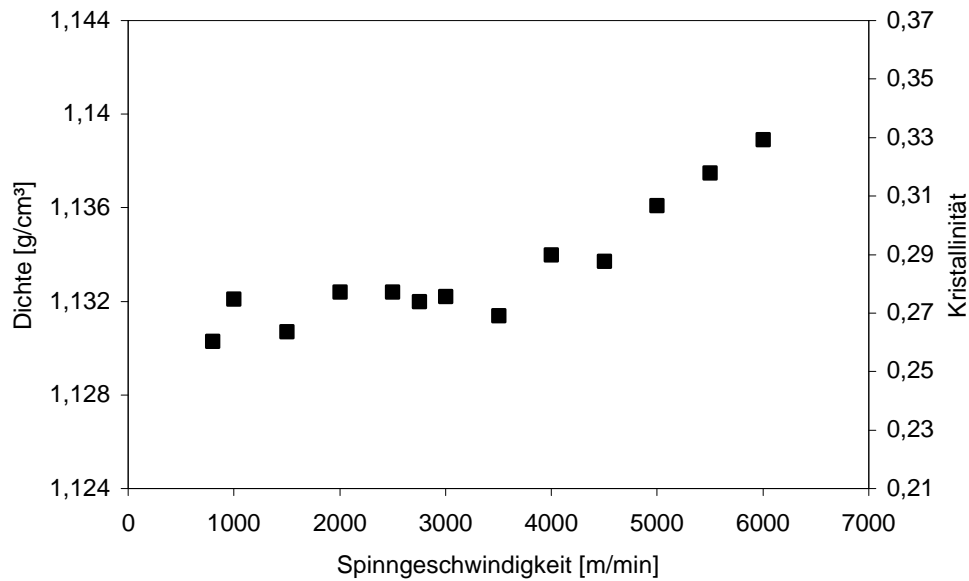


Abbildung 3.4-7: Dichte bzw. Kristallinität von gelagerten PA 6.6-Fasern in Abhängigkeit von der Spinningsgeschwindigkeit

Die Kristallinität wurde aus den gemessenen Dichtewerten nach der Gleichung 2.2-6 (Kapitel 2.2.1) berechnet. Die für die Berechnung benötigten Dichten für eine völlig amorphe bzw. völlig kristalline Probe sind in der Literatur angegeben. Die Dichte für eine völlig kristalline PA 6.6-Probe beträgt  $1,24 \text{ g/cm}^3$  und für eine völlig amorphe Probe  $1,09 \text{ g/cm}^3$  [87].

### 3.4.4 Kristallitorientierung von unverstreckten PA 6.6-Fasern

Die Ermittlung der Kristallitorientierung erfolgte nach der im Kapitel 3.2.2.3 beschriebenen Methode der Röntgenweitwinkelstreuung. Die Abbildung 3.4-8 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer PA 6.6-Faser, die bei 5000 m/min hergestellt wurde. Die für die Berechnung der Kristallitorientierung relevanten Peaks liegen im Winkelbereich zwischen 15° und 30°. Das PA 6.6 bildet wie PET eine trikline Elementarzelle (Kapitel 2.3.1). Zur Bestimmung der Kristallitorientierung nach Wilchinsky benötigt man insgesamt drei Reflexe [12]. Das PA 6.6 zeigt aber nur zwei h,k,0-Reflexe. Der erste Reflex 100 liegt bei 20,5°. Der zweite Peak entsteht durch Überlagerung von zwei h,k,0-Reflexen, dem 010- und 110-Reflex, und weist ein Maximum bei 23° auf. Bei der Berechnung wird die Orientierungsverteilung der Netzebenenormalen für die überlagerten Reflexe gleichgesetzt und es ergibt sich folgender Ausdruck für den kristallinen Orientierungsfaktor [83]:

$$\langle \cos^2 \theta_{c,z} \rangle = 1 - 0,801 \langle \cos^2 \phi_{100} \rangle - 1,199 \langle \cos^2 \phi_{010/110} \rangle \quad (3.4-1)$$

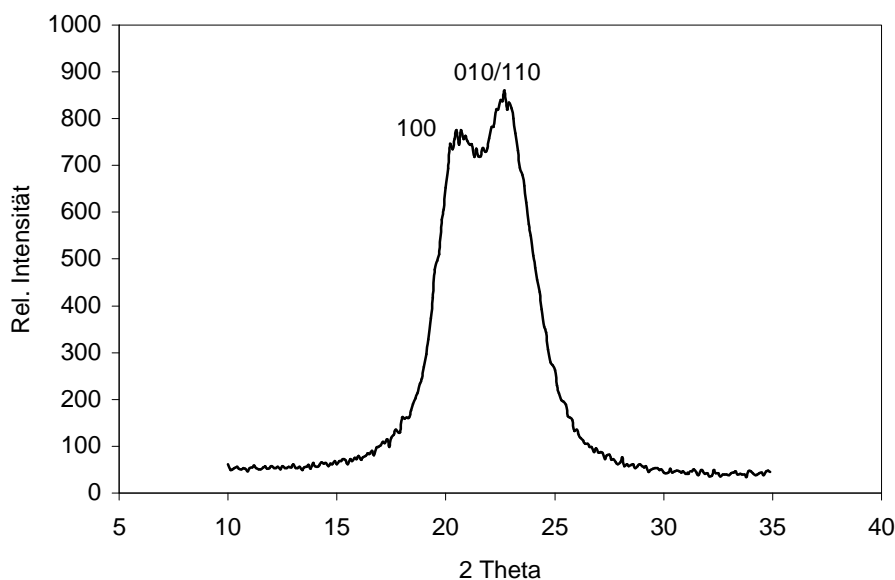


Abbildung 3.4-8: Röntgenweitwinkeldiagramm einer PA 6.6-Faserprobe, die bei 5000 m/min hergestellt wurde.

In der Abbildung 3.4-9 (Tabelle 7-13, Kapitel 7) sind die nach Gl. (3.4-1) berechneten Werte für die Kristallitorientierung in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit

aufgetragen. Bei Spinnengeschwindigkeiten unterhalb 3000 m/min nimmt der Orientierungsfaktor zu, weist aber insgesamt wesentlich geringere Werte auf, als sie für das PET bei hohen Spinnengeschwindigkeiten gefunden wurden. Bei PET wird von einer spannungsinduzierten intermolekularen Kristallisation ausgegangen, für die laut Ziabicki eine hohe Orientierung der amorphen Kettensegmente vorausgesetzt wird. Die Bildung von schwach orientierten Kristalliten erfolgt bevorzugt durch Kettenfaltung, also eine intramolekulare Kristallisation, und ist ein weiterer Hinweis für die vorausgesagte Bildung von Lamellenkristalliten. Bei Spinnengeschwindigkeiten zwischen 3000 und 5000 m/min bleiben die Orientierungswerte nahezu konstant und steigen dann ab 5000 m/min wieder an.

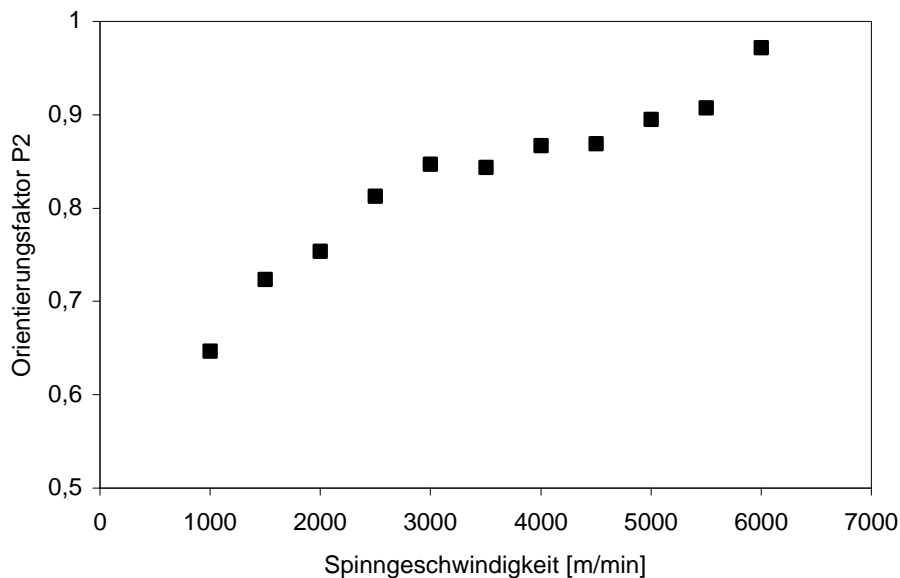


Abbildung 3.4-9: Kristallitorientierung von PA 6.6-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit

Die gefundene Abhängigkeit der Kristallitorientierung von der Spinnengeschwindigkeit zeigt deutlich, dass die Morphologie der PA 6.6-Fasern wesentlich dadurch beeinflusst wird, dass PA 6.6 der Gruppe der schnell kristallisierenden Polymere angehört. Der Orientierungsfaktor wird durch die Ausbildung von Lamellenkristalliten reduziert, so dass die mittlere Kristallitorientierung bei PA 6.6-Fasern erst bei 6000 m/min der nahe kommt, die bei PET-Fasern schon bei 4000 m/min erreicht wird.

### 3.4.5 Mechanische Eigenschaften von unverstreckten PA 6.6-Fasern

Die mechanischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Spinn­geschwindigkeit untersucht. Die feinheit­bezogene Höchstzugkraft korreliert sehr gut mit der während des Spinn­prozesses auf die Faser wirkende Zugspannung. Das bedeutet, dass über dem gesamten Geschwindigkeitsbereich eine Zunahme der feinheit­bezogenen Höchstzugkraft beobachtet wird (Abbildung 3.4-10, Tabelle 7-14, Kapitel 7). Der Anfangsmodul zeigt einen ähnlichen Verlauf, allerdings ist hier die Streuung der Messwerte etwas stärker ausgeprägt.

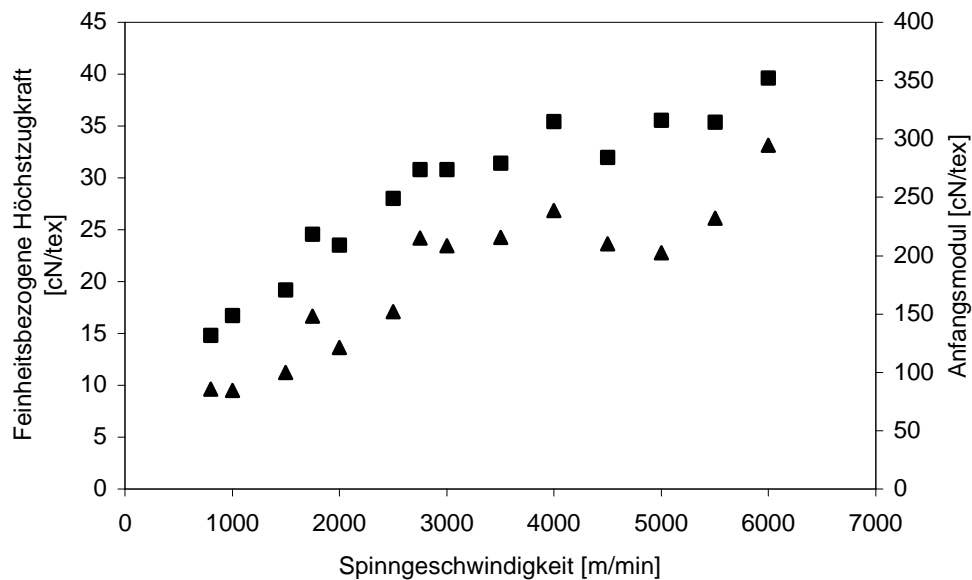


Abbildung 3.4-10: (■) Feinheit­bezogene Höchstzugkraft und (▲) Anfangsmodul von unverstreckten gelagerten PA 6.6-Fasern

### 3.4.6 Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung von verreckten PA 6.6-Fasern

Die Herstellung der verreckten PA 6.6-Fasern erfolgte aus Fasern mit nahezu unorientierter, amorpher Phase und schwach orientierter, kristalliner Phase mit einem Kristallanteil von ca. 25 %. Die Verrecktemperatur lag oberhalb des Glasumwandlungspunktes, allerdings weit unterhalb des Schmelzpunktes der Kristallite. Das bedeutet, dass während der Verreckung ein permanentes Netzwerk der Deformation entlang der Faserachse unterworfen war. Dabei orientiert sich die amorphe Phase immer stärker in Richtung der einwirkenden Zugspannung (Abbildung 3.4-11, Tabelle 7-15, Kapitel 7). Bis zum Verreckverhältnis 2,5 beobachtet man einen steilen Anstieg der amorphen Orientierung. Mit der Erhöhung des Verreckverhältnisses über 3,0 wird keine weitere Zunahme der Orientierungswerte beobachtet.

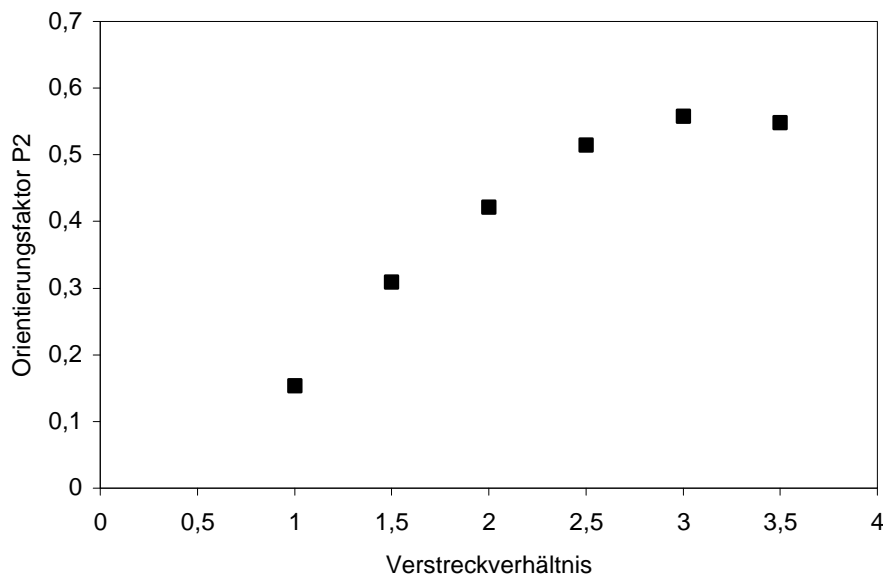


Abbildung 3.4-11: Amorphe Orientierung von verreckten PA 6.6-Fasern (offline)

### 3.4.7 Doppelbrechung von verstreckten PA 6.6-Fasern

Die Doppelbrechung nimmt im Gegensatz zur amorphen Orientierung bereits ab dem Verstreckverhältnis 2,0 nur noch geringfügig zu (Abbildung 3.4-12, Tabelle 7-16, Kapitel 7). Das bedeutet, dass zwischen 2,0 und 2,5 die Orientierung in den amorphen Bereichen der Faser zwar weiter zunimmt, allerdings keinen Einfluss auf die Gesamtorientierung zu haben scheint, da sich die Doppelbrechung in diesem Abschnitt nicht mehr wesentlich verändert. Bei sehr hohen Verstreckverhältnissen korrelieren die Messwerte miteinander.

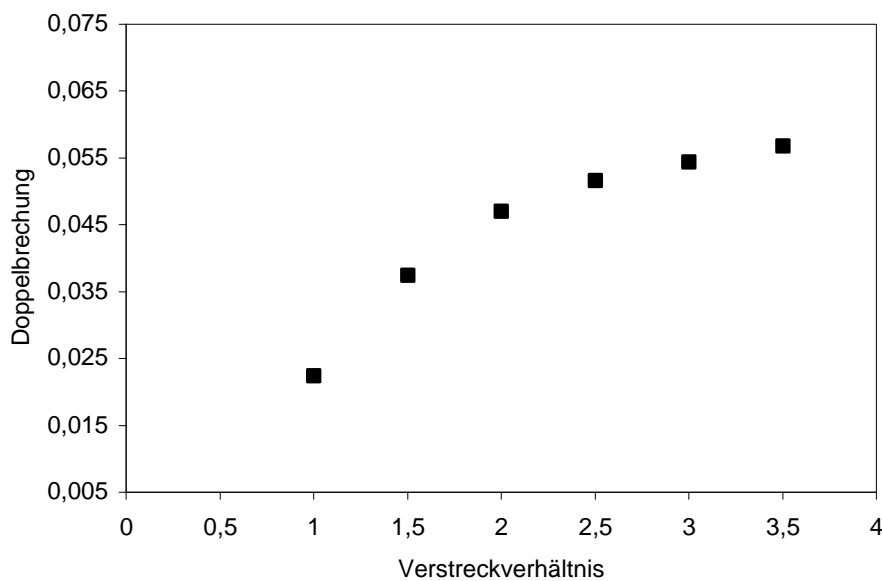


Abbildung 3.4-12: Doppelbrechung von verstreckten PA 6.6-Fasern

### 3.4.8 Dichte und Kristallinität von verstreckten PA 6.6-Fasern

Die verstreckten PA 6.6-Fasern zeigen eine ungewöhnliche Abhängigkeit der Dichte bzw. der Kristallinität vom Verstreckverhältnis. Während bei PA 6-Fasern eine Zunahme der Dichte mit dem Verstreckverhältnis beobachtet wird, findet man bei PA 6.6-Fasern die gleiche Dichte oder Kristallinität über alle Verstreckverhältnisse (Abbildung 3.4-13, Tabelle 7-16, Kapitel 7). Offensichtlich ist die Dichte bzw. die Kristallinität bei PA 6.6-Fasern unabhängig von der auf die Faser einwirkenden Zugspannung.

Dies würde bedeuten, dass sich die in der unverstreckten Faser befindlichen, vernetzten amorphen Kettensegmente während der Verstreckung lediglich ausrichten, ohne eine

spannungsinduzierte Kristallisation hervorzurufen, um dadurch einer Zunahme der Kristallinität beizutragen.

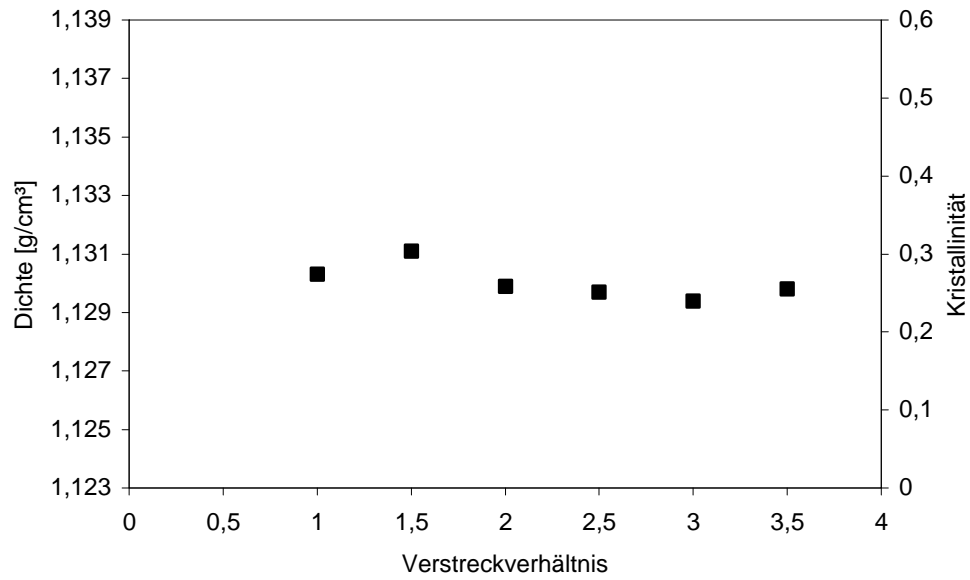


Abbildung 3.4-13: Dichte bzw. Kristallinität von verstreckten PA 6.6-Fasern



### 3.4.9 Mechanische Eigenschaften von verstreckten PA 6.6-Fasern

Die feinheitenbezogene Höchstzugkraft und der Anfangsmodul steigen mit zunehmendem Verstreckverhältnis monoton an und korrelieren somit mit keiner der sonst untersuchten Fasereigenschaften (Abbildung 3.4-14, Tabelle 7-16, Kapitel 7). Bei niedrigen Verstreckverhältnissen wirkt sich mit größter Wahrscheinlichkeit die zunehmende Orientierung der amorphen „tie-Moleküle“ auf die stetige Verbesserung der mechanischen Eigenschaften aus. Bei den hohen Verstreckverhältnissen findet man trotz der gleichbleibenden amorphen Orientierung eine weitere Zunahme der feinheitenbezogenen Höchstzugkraft bzw. des Anfangsmoduls.

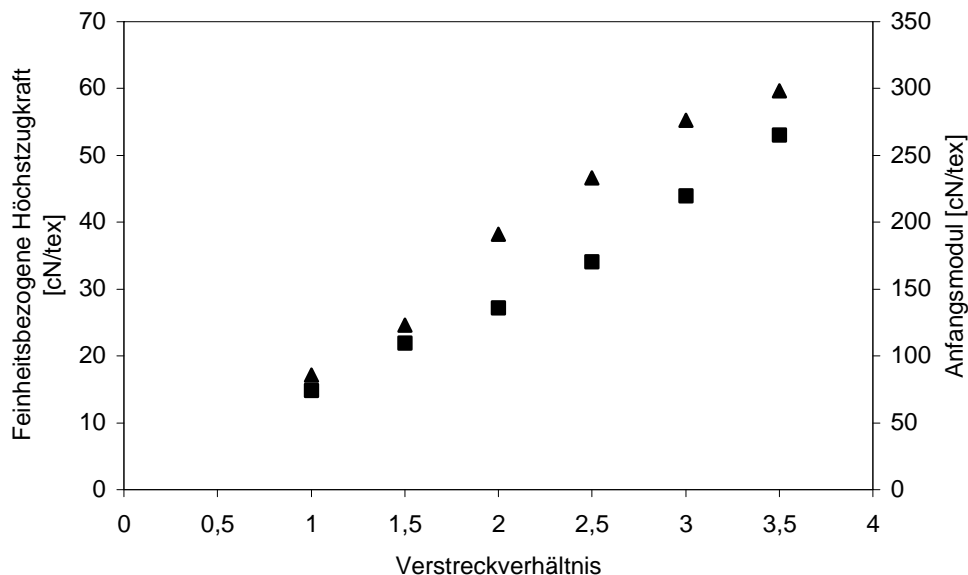


Abbildung 3.4-14: ( ■ ) Feinheitsbezogene Höchstzugkraft und ( ▲ ) Anfangsmodul von verstreckten PA 6.6-Fasern

### 3.5 Untersuchungen an PP-Fasern

Die Herstellung von dotierten PP-Fasern wurde nach dem „master-batch“-Verfahren durchgeführt. Das dotierte Granulat enthielt 0,1 Gewichtsprozent Eastobrite OB1, das zur Messung der amorphen Orientierung zugegeben werden musste, da das PP keine fluoreszierenden Kettensegmente besitzt. Das dotierte Granulat wurde mit undotiertem PP vermischt und anschließend zu Fasern verarbeitet. In den PP-Fasern lag nach dem Verspinnen die für die Orientierungsmessungen optimale Sondenkonzentration von 50 ppm vor. Die Herstellung der unverstreckten Fasern erfolgte über einen weiten Geschwindigkeitsbereich zwischen 500 und 6000 m/min. Die bei 800 m/min hergestellten Fasern wurden zur Erzeugung von verstreckten PP-Fasern eingesetzt. Das Verstreckverhältnis lag zwischen 1,5 und 4,0. Die Fasereigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit bzw. vom Verstreckverhältnis untersucht. Zu den angewandten Messmethoden gehörte die indirekte Methode und die Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung, die Dichtemessung zur Ermittlung der Kristallinität, sowie die Doppelbrechung als Maß für die Gesamtorientierung. Die Höchstzugkraft und der Anfangsmodul wurden ebenfalls gemessen, um die Abhängigkeit dieser mechanischen Eigenschaften von den vorgegebenen Verarbeitungsbedingungen zu untersuchen.

#### 3.5.1 Bestimmung der amorphen Orientierung von unverstreckten PP-Fasern

Das PP gehört wie das PA 6.6 der Gruppe der schnell kristallisierenden Polymere an. Die Strukturentwicklung, die für diese Polymere während eines Spinnprozesses von Ziabicki (Kapitel 2.7) vorausgesagt wurden, konnte bei PA 6.6 bestätigt werden. Die online gemessene amorphe Orientierung des PA 6.6 hat folgende Entwicklung gezeigt: bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten nehmen die Orientierungswerte zu (bis 2500 m/min), bei hohen Spinnengeschwindigkeiten findet man im Gegensatz zu langsam kristallisierenden Polymeren wie PET oder PA 6 keine Reduktion der amorphen Orientierung, sondern ein Plateau. Bei sehr hohen Spinnengeschwindigkeiten (ab 5500 m/min) wird eine weitere Zunahme der Orientierung in der amorphen Phase gefunden. Die Ursache für die beobachtete Abhängigkeit der amorphen Orientierung von der Spinnengeschwindigkeit hängt eindeutig mit dem Kristallisationsverhalten des PA 6.6 zusammen. Es war zu erwarten,

dass die zu untersuchende amorphe Orientierung bei den PP-Fasern einen ähnlichen Orientierungsverlauf zeigt.

In der Abbildung 3.5-1 (Tabelle 7-17, Kapitel 7) sind die amorphen Orientierungswerte bei PP-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit aufgetragen. Die Messung erfolgte zum einen online während des Spinnprozesses sowie offline nach dem Spinnprozess mittels der Methode der polarisierten Fluoreszenz. Zum anderen wurde die amorphe Orientierung nach der indirekten Methode berechnet (Gleichung 2.2-5, Kapitel 2.2.1). Die für die Berechnung erforderliche amorphe und kristalline intrinsische Doppelbrechung wurden der Literatur entnommen ( $\Delta n_{c/a}^0 = 0,029 / 0,060$ ) [88]. Die Online-Messung zeigt einen Anstieg der amorphen Orientierung bis zu 3000 m/min. Die Erhöhung der Zugspannung entlang der Faser bei hohen Spinnengeschwindigkeiten ab 3000 m/min führt zu einer geringfügigen Abnahme der Orientierungswerte. Um die nach dem Spinnprozess möglicherweise auftretenden strukturellen Veränderungen zu verfolgen, wurden Offline-Messungen durchgeführt. Bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten bis 2000 m/min ist eine Erhöhung des Orientierungsfaktors zu erkennen. Bei den hohen Spinnengeschwindigkeiten bleibt die amorphe Orientierung konstant, liegt aber insgesamt etwas höher als die online gemessenen Orientierungswerte. Die Zunahme der Orientierungswerte könnte mit einer Nachkristallisation zusammenhängen, die nach dem selben Mechanismus verläuft, wie für PA 6- bzw. PA 6.6-Fasern diskutiert. Die nach der indirekten Methode berechneten Werte unterscheiden sich deutlich von den Orientierungswerten, die mittels der polarisierten Fluoreszenz bestimmt wurden. Bis zu einer Spinnengeschwindigkeit von 1500 m/min ist ein steiler Anstieg der amorphen Orientierung zu erkennen, wobei die bei 500 m/min hergestellten Fasern nahezu isotropes Verhalten der amorphen Phase zeigen. Zwischen 2000 und 5000 m/min findet man eine Abnahme der berechneten Werte, die bei 5000 m/min ein Minimum erreichen und bei weiterer Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit konstant bleiben.

Insgesamt betrachtet liegt die direkt gemessene amorphe Orientierung bei den PP-Fasern sehr hoch und erreicht Werte bis 0,8. Das würde bedeuten, dass in den amorphen Bereichen eine weitaus höhere Orientierung entlang der Faserachse vorliegt als bei den PET-, PA 6- und PA 6.6-Fasern. Im Folgenden sollen die möglichen Ursachen für die unerwartet hohen Orientierungswerte diskutiert werden.

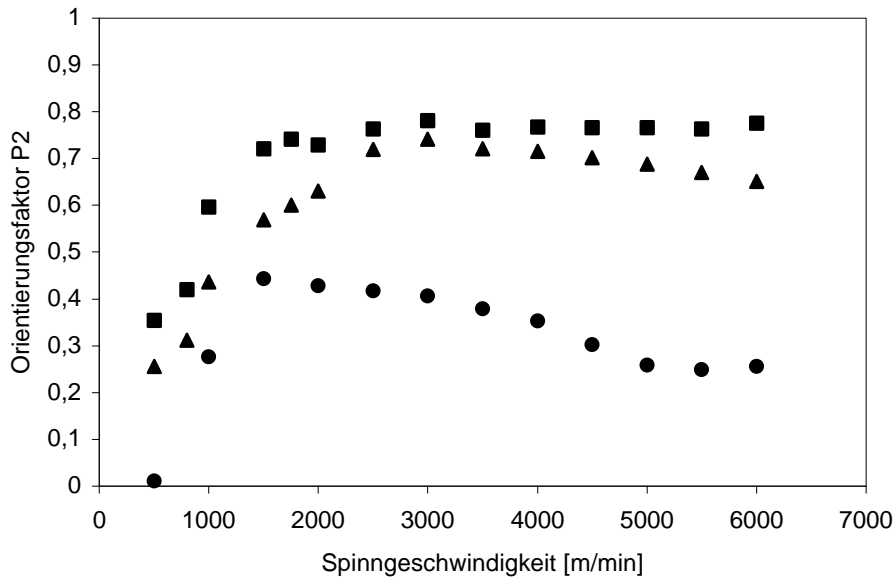


Abbildung 3.5-1: Amorphe Orientierung von unverstreckten PP-Fasern. Vergleich der (●) indirekten Methode mit der Methode der polarisierten Fluoreszenz (▲ online / ■ offline)

Die Orientierung der Makromoleküle wird durch die Deformationskräfte bestimmt, die entlang der Faserachse wirken. Die Deformationsrate ist bei gleichbleibender Verarbeitungstemperatur geschwindigkeitskontrolliert. Das bedeutet, dass sich die Deformation der Kettenmoleküle mit zunehmender Spinningsgeschwindigkeit erhöht. Bei langsam kristallisierenden Polymeren wie PET und PA 6 ist die Voraussetzung für die Kristallisation eine ausreichende Vororientierung der Kettenmoleküle entlang der Faserachse. Diese wird nur dann vorliegen, wenn die Deformationsrate so hoch ist, dass eine Relaxation der Polymerketten in einer sich verfestigenden Faser außerhalb der Spinndüse unterdrückt und eine Vororientierung der Polymerketten erreicht wird. In den amorphen Bereichen, in denen ein sehr hoher Orientierungszustand herrscht, können sich intermolekulare Kristallite ausbilden. Hierbei handelt es sich um eine spannungsinduzierte Kristallisation. Bei den schnell kristallisierenden Polymeren wie PA 6.6 und PP scheint die Kristallisationskinetik bei niedrigen Spinningsgeschwindigkeiten unabhängig von der Deformationsrate zu sein. Das bedeutet, dass trotz einer sehr niedrigen Zugspannung und der daraus resultierenden Deformation der Polymerketten, eine Kristallisation stattfindet, die sehr gut mittels der Röntgen- und Dichtemessungen nachgewiesen werden kann. Im Gegensatz dazu scheint die Zugspannung bei niedrigen Spinningsgeschwindigkeiten einen außerordentlichen Einfluss auf die Orientierung der dazwischen liegenden amorphen Kettensegmente auszuüben. Der für die PA 6.6-Fasern vorgeschlagene Kristallisations-

mechanismus (Abbildung 3.5-2, Tabelle 7-13;-17, Kapitel 7) kann im Falle von PP-Fasern ebenfalls diskutiert werden. Allerdings sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen quer zur Polymerkette bei den PA 6.6-Fasern durch die Ausbildung von H-Brücken viel stärker ausgeprägt als bei den PP-Fasern. Hier ist lediglich die Van-der-Waals-Wechselwirkung zu berücksichtigen. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich H-Brücken nicht nur in den Kristalliten sondern auch in den amorphen Faserbereichen ausbilden. Während des Spinnprozesses kristallisieren die Kettensegmente zum Teil aus und erzeugen ein permanentes Netzwerk, das anschließend durch die auf die Faser wirkende Zugspannung deformiert wird. In der Abbildung 3.5-2 sind die amorphen Orientierungswerte für die PA 6.6- und PP-Fasern verglichen worden. Die beiden Polymere zeigen wie erwartet eine ähnliche Abhängigkeit der amorphen Orientierung von der Spinningsgeschwindigkeit. Allerdings werden beim PP sehr hohe Orientierungswerte gefunden, die denen der Kristallite nahe kommen.

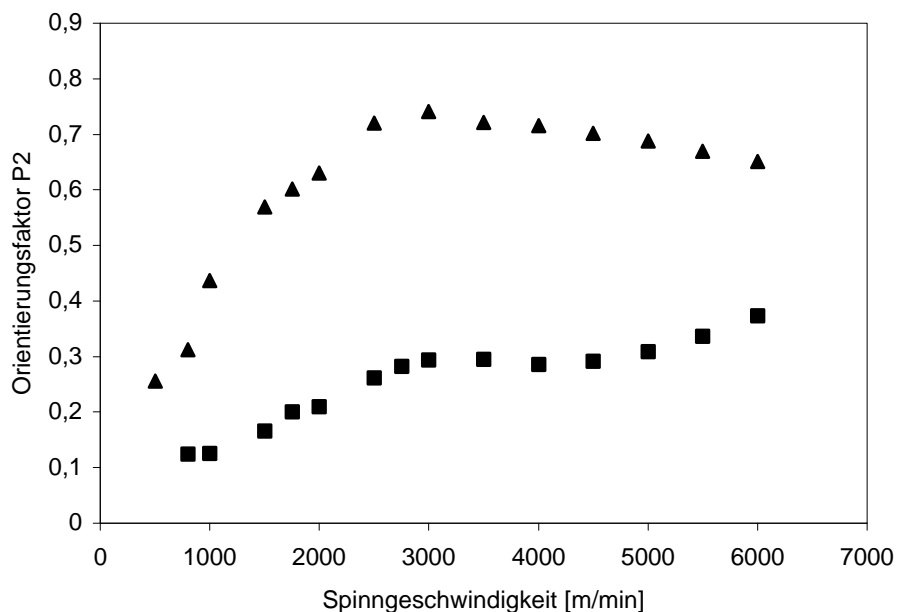


Abbildung 3.5-2: Vergleich der amorphen Orientierungswerte für unverstreckte (■) PA 6.6- und (▲) PP-Fasern bestimmt online mit der Methode der polarisierten Fluoreszenz

Naheliegender ist es anzunehmen, dass die Sondenmoleküle im Falle von PP nicht die mittlere amorphe Orientierung wiedergeben sondern die mittlere Orientierung aller Kettensegmente sowohl in der amorphen als auch in der kristallinen Phase. Allerdings liegen bei PP wie oben bereits erwähnt andere Bindungsverhältnisse als bei PA 6.6 vor. Es ist denkbar, dass die quer zur Kettenachse wirkenden H-Brücken verhindern, dass bei hohen Spinnengeschwindigkeiten der gleiche Orientierungslevel in den amorphen Bereichen erreicht wird wie bei den PP-Fasern. In der Literatur wird beim PP ein außerordentlicher Einfluss der Kristallitorientierung auf die Ausrichtung der amorphen Kettensegmente diskutiert [34]. Dabei wird von einer „Einbettung“ der amorphen Ketten in die kristalline Phase gesprochen, um diesen Effekt hervorzuheben. Für PP-Fasern, die bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hergestellt wurden (bis 500 m/min), wurde von Clark und Spruiell [53] das in Abbildung 3.5-3 schematisch dargestellte Modell entwickelt.

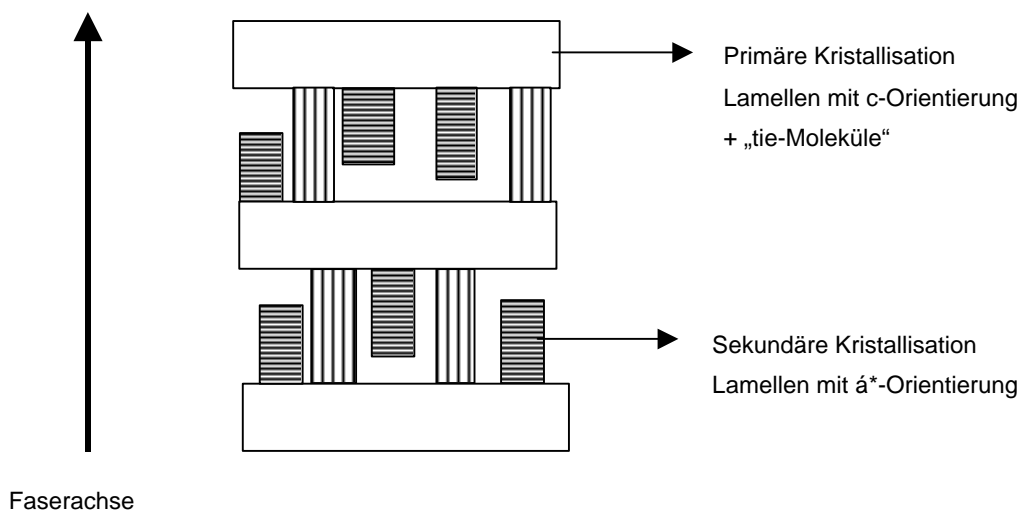


Abbildung 3.5-3: Schematische Darstellung des von Clark und Spruiell [53] entwickelten morphologischen Modells einer bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hergestellten PP-Faser

Clark und Spruiell nehmen die Entwicklung einer bimodalen Kristallitorientierung an, die sich in zwei Stufen ausbildet. Während einer primären Kristallisation entstehen Lamellen mit Kettensegmenten parallel zur Faserachse (sogenannte c-Orientierung), die durch die „tie-Moleküle“ verbunden sind. Die „tie-Moleküle“ sind ebenfalls entlang der Faserachse ausgerichtet und tragen so der c-Orientierung bei. Die Kettensegmente, die keine hohe Taktizität besitzen, werden in die Regionen zwischen den wachsenden Lamellen verdrängt. Diese Kettensegmente kristallisierten kurze Zeit später nach. Die Nachkristallisation oder die sekundäre Kristallisation kann aus Symmetriegründen nur

dann stattfinden, wenn sich die sekundären Kettensegmente senkrecht auf die primären Lamellen anlagern (sogenannte  $\hat{a}^*$ -Orientierung). Auf diese Weise können sich nebeneinander die im Kapitel 2.3.2 beschriebenen zwei Orientierungstypen ausbilden. Der Anteil an  $\hat{a}^*$ -orientierten Kristalliten ist insgesamt sehr klein. Er beträgt maximal 8 % und nimmt mit steigender Zugspannung noch weiter ab [89]. Bei hohen Spinnengeschwindigkeiten (oberhalb 500 m/min) kann davon ausgegangen werden, dass nur noch Kristallite mit c-Orientierung vorliegen, wobei der Anteil an hoch orientierten „tie-Molekülen“ dadurch auch ansteigen müsste und auf diese Weise zu der hohen amorphen Orientierung beitragen würde.

### 3.5.2 Doppelbrechung von unverstreckten PP-Fasern

Die Doppelbrechung (Abbildung 3.5-4, Tabelle 7-18, Kapitel 7) zeigt einen steilen Anstieg der Messwerte zwischen 500 und 1500 m/min. Bei weiterer Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit verändert sich die Doppelbrechung nicht mehr wesentlich. Das bedeutet, dass die Erhöhung der Zugspannung mit der steigenden Spinnengeschwindigkeit die Gesamtorientierung nicht weiter beeinflusst, wobei das Orientierungsmaximum bereits bei sehr niedrigen Spinnengeschwindigkeiten erreicht wird. Die Doppelbrechungswerte können direkt mit den offline gemessenen Orientierungswerten verglichen werden. Dabei ist zu erkennen, dass die amorphe Orientierung mit der Doppelbrechung korreliert. Dies wird in der Abbildung 3.5-5 (Tabelle 7-17;18, Kapitel 7) noch einmal verdeutlicht. Es ist ein Hinweis dafür, dass sich die Sondenmoleküle möglicherweise nicht nur in den amorphen Bereichen der Faser befinden sondern die Gesamtorientierung der kristallinen und der amorphen Phase wiedergeben.

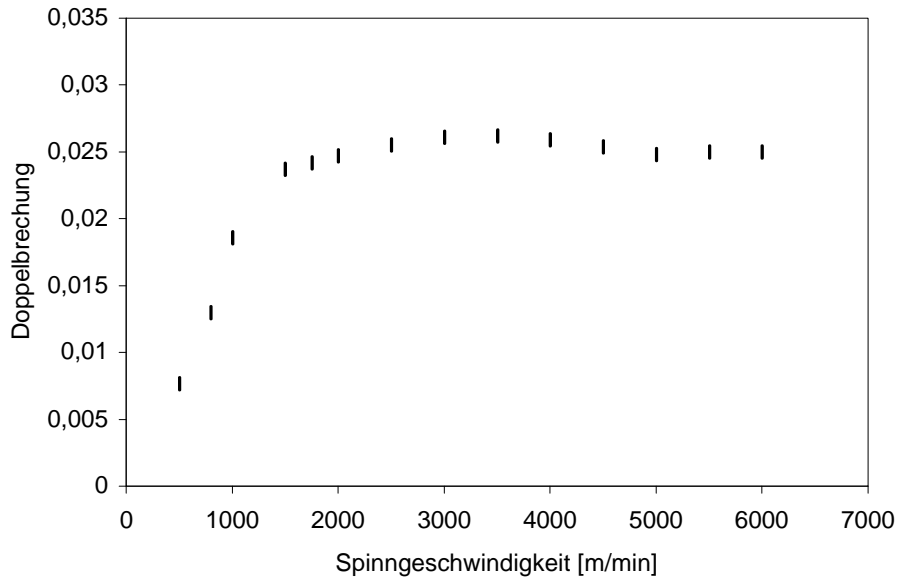


Abbildung 3.5-4: Doppelbrechung von PP-Fasern in Abhängigkeit von der Spinningsgeschwindigkeit

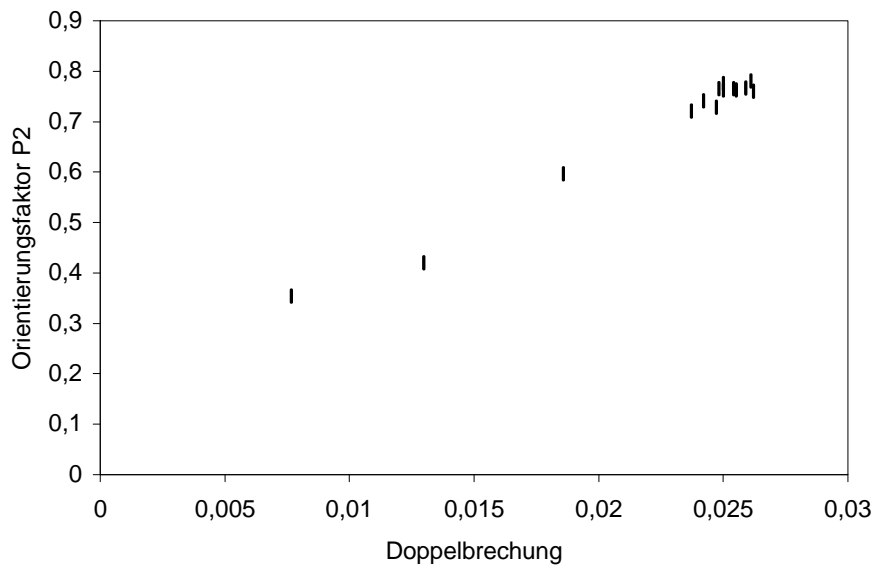


Abbildung 3.5-5: Korrelation der Doppelbrechung und der amorphen Orientierung bei uniaxial gestreckten PP-Fasern



### 3.5.3 Dichte und Kristallinität von unverstreckten PP-Fasern

In der Abbildung 3.5-6 (Tabelle 7-18, Kapitel 7) ist die Dichte bzw. die aus der Dichte berechnete Kristallinität in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit dargestellt. Die für die Berechnung (Gleichung 2.2-6, Kapitel 2.2.1) benötigte Dichte einer vollständig amorphen und kristallinen Probe wurde in der Literatur gefunden und beträgt  $0,85 \text{ g/cm}^3$  für die amorphe Phase und  $0,936 \text{ g/cm}^3$  für die kristalline [54]. Bis 2000 m/min verändert sich die Kristallinität der Fasern nicht wesentlich. Sie ist aber im Vergleich zu den bisher betrachteten Polymeren sehr hoch und liegt bei 45 %. So hohe Kristallinität wird z.B. bei PET-Fasern erst oberhalb 5500 m/min erreicht. Zwischen 2000 und 3000 m/min steigt die Kristallinität abrupt an und verändert sich bei hohen Spinnengeschwindigkeiten oberhalb 3500 m/min nicht mehr wesentlich. Diese plötzliche Zunahme der Kristallinität ist ein Hinweis für das Einsetzen einer spannungsinduzierten Kristallisation, die zu Kristallisationsgraden von über 65 % führt. Bei den niedrigen Spinnengeschwindigkeiten bilden sich vorwiegend Lamellenkristallite aus. Mit der zunehmenden Spinnengeschwindigkeit dominiert vermutlich immer mehr die fibrilläre Struktur, die sich während der spannungsinduzierten Kristallisation ausbildet.

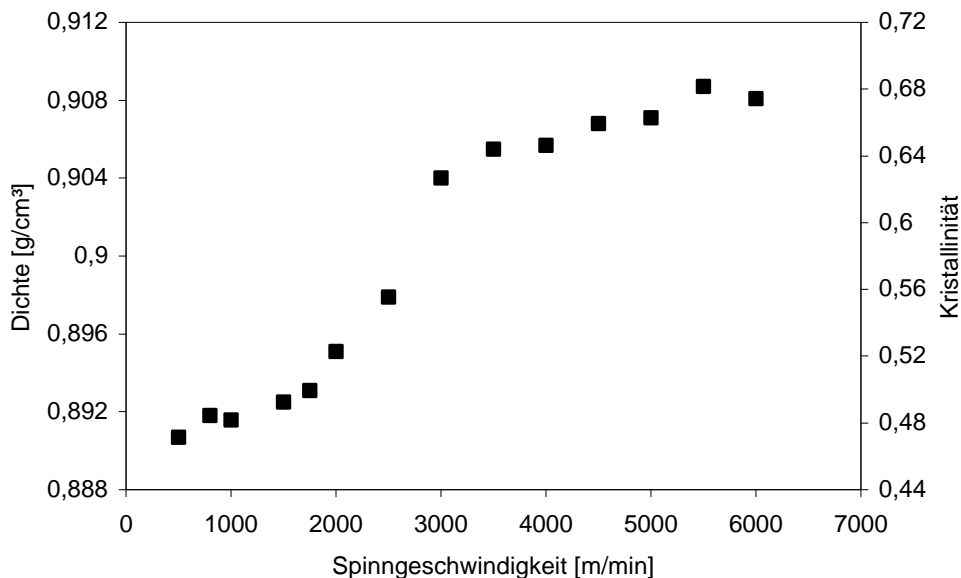


Abbildung 3.5-6: Dichte bzw. Kristallinität von PP-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit

### 3.5.4 Kristallitorientierung von unverstreckten PP-Fasern

PP hat eine monokline Elementarzelle und zeigt drei h,k,0-Reflexe (1,1,0, 0,4,0 und 1,3,0), die nicht von anderen überlagert werden, so dass sich die drei in der Gl. (3.5-1) dargestellten Möglichkeiten für die Anwendung der Methode von Wilchinsky ergeben [89]

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle &= 1 - 1,10 \langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle - 0,90 \langle \cos^2 \phi_{040,z} \rangle \\ \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle &= 1 - 1,88 \langle \cos^2 \phi_{130,z} \rangle - 0,12 \langle \cos^2 \phi_{040,z} \rangle \\ \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle &= 1 - 2,17 \langle \cos^2 \phi_{130,z} \rangle + 0,17 \langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle \end{aligned} \quad (3.5-1)$$

z ist dabei die Richtung der Faserachse und c ist die Richtung der Molekülketten, die im Falle des PP mit der c-Achse der Elementarzelle zusammenfällt.

In der Abbildung 3.5-7 ist das Röntgenweitwinkeldiagramm einer bei 4500 m/min hergestellten PP-Faser mit den für die Orientierungsbestimmung relevanten Reflexen dargestellt.

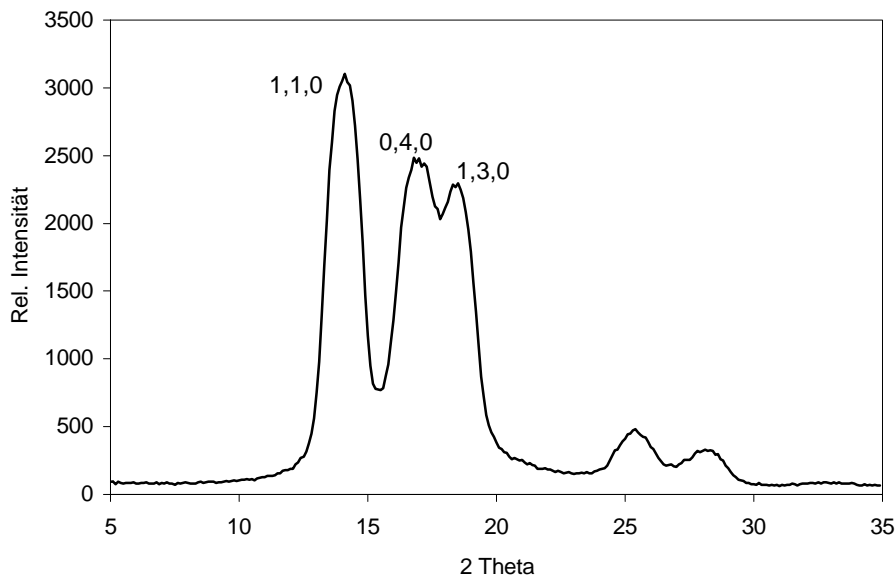


Abbildung 3.5-7: Röntgenweitwinkeldiagramm einer bei 4500 m/min hergestellten PP-Faser

Unter Berücksichtigung der bereits bei niedrigen Spinnengeschwindigkeit beträchtlichen Kristallinität zeigen die PP-Fasern in diesem Geschwindigkeitsabschnitt ungewöhnlich hohe Orientierungswerte für die kristalline Phase (Abbildung 3.5-8, Tabelle 7-17, Kapitel

7), die bereits bei 2000 m/min denen von PET-Fasern, die bei 4000 m/min hergestellt wurden, nahe kommen. Das bedeutet, dass die Lamellenkristallite bei einer relativ niedrigen Zugspannung eine sehr hohe Orientierung erreichen. Wie bereits bei den PA 6.6-Fasern diskutiert, bilden sich während eines Spinnprozesses bei den schnell kristallisierenden Polymeren die Lamellenkristallite außerhalb der Spinndüse in dem Bereich aus, in dem die Zugdeformation nicht dominierend ist. Anschließend wird das permanente Netzwerk mit zunehmender Entfernung von der Spinndüse immer mehr deformiert. Die Deformation erfolgt in Zugrichtung, also entlang der Faserachse und führt mit steigender Spinnengeschwindigkeit zu entsprechend hohen Orientierungswerten.

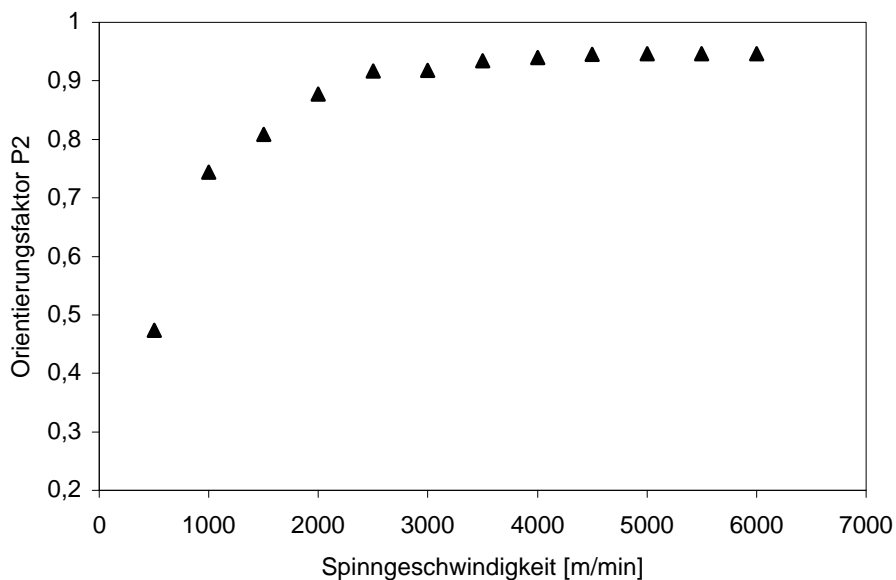


Abbildung 3.5-8: Kristallitorientierung von PP-Fasern in Abhängigkeit von der Spinnengeschwindigkeit

Da bei den PP-Fasern die Kristallitorientierung und die Kristallinität bereits bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten sehr hohe Werte erreichen, ist davon auszugehen, dass sie einen außerordentlichen Einfluss auf die Orientierung der dazwischen liegenden amorphen Kettensegmente ausüben werden. Falls die meisten Polymerketten in der amorphen Phase als „tie-Moleküle“, also Moleküle mit fixierten Kettenenden, vorliegen, ist es denkbar, dass sich die Orientierung der kristallinen Phase entscheidend auf die Orientierung dieser dazwischenliegenden Kettensegmente auswirkt und für die sehr hohen Orientierungswerte verantwortlich ist. Dies würde gegen die Annahme sprechen, dass die Fluoreszenzsonden die mittlere Orientierung der kristallinen und amorphen Bereiche widerspiegeln. Vielmehr würde dies darauf hinweisen, dass die Sondenmoleküle sich

tatsächlich nur in der amorphen Phase aufhalten, die wie die Kristallite in der Lage ist, schon bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten eine sehr hohe Orientierung entlang der Faserachse zu erreichen.

### 3.5.5 Mechanische Eigenschaften von unverstreckten PP-Fasern

Die Abhängigkeit der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft und des Anfangsmoduls von der Spinnengeschwindigkeit ist in der Abbildung 3.5-9 (Tabelle 7-18, Kapitel 7) dargestellt. Bei den bisher betrachteten Polymeren wurde stets eine nahezu lineare Abhängigkeit der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft von der Spinnengeschwindigkeit gefunden. Im Gegensatz dazu zeigen PP-Fasern bis 2000 m/min einen steilen Anstieg der Messwerte, die dann ab 2500 m/min geringfügig abnehmen. Es besteht offensichtlich ein Zusammenhang zwischen der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft und der andersartigen Fasermorphologie bei PP. Die hier gefundene sehr hohe Kristallinität und die amorphe und kristalline Orientierung (die bereits bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten auftreten) führen bei hohen Spinnengeschwindigkeiten und einem kontinuierlich ansteigendem Anfangsmodul zur nahezu gleichbleibenden feinheitsbezogenen Höchstzugkraft. Während eines Kraftdehnungsversuchs werden die Fasern einer kalten Verstreckung unterworfen. Die Struktur, die letztendlich vor dem unmittelbaren Faserbruch vorliegt, unterscheidet sich umso mehr von der ursprünglichen, je niedriger die Gesamtorientierung in der Ausgangsfaser war. Im Falle von PP-Fasern liegt aber bereits eine sehr hohe Vororientierung in der kristallinen und amorphen Phase vor. So ist anzunehmen, dass die Strukturveränderung, die während eines Kraftdehnungsversuchs stattfindet, relativ klein sein wird und deswegen die gemessene feinheitsbezogene Höchstzugkraft mit den Eigenschaften korreliert, die an einer unveränderten Faserprobe bestimmt wurden .

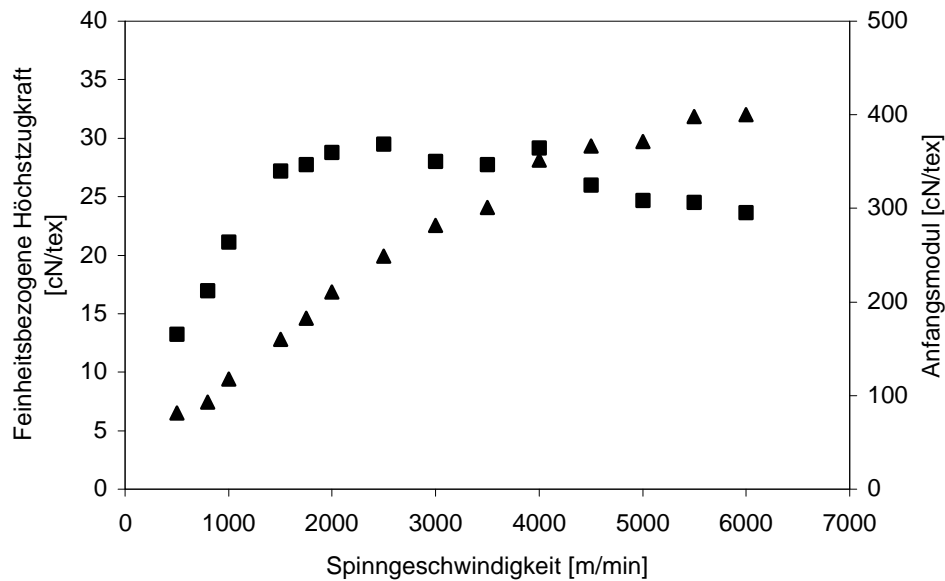


Abbildung 3.5-9: (■) Feinheitsbezogene Höchstzugkraft und (▲) Anfangsmodul von PP-Fasern in Abhängigkeit von der Spinningsgeschwindigkeit

### 3.5.6 Methode der polarisierten Fluoreszenz zur Bestimmung der amorphen Orientierung von verstreckten PP-Fasern

Bei den verstreckten PP-Fasern wurde die amorphe Orientierung mittels der Methode der polarisierten Fluoreszenz untersucht und in der Abbildung 3.5-10 (Tabelle 7-19, Kapitel 7) in Abhängigkeit vom Verstreckverhältnis dargestellt. Die amorphe Orientierung erreicht bereits beim Verstreckverhältnis 2,0 ein Maximum, wobei die gleiche Orientierung bei PET-Fasern erst bei einem Verstreckverhältnis 4,0 erreicht wird. Mit weiterer Zunahme des Verstreckverhältnisses verändern sich die Orientierungswerte nicht mehr wesentlich. Die Kristallinität der zu verstreckenden PP-Fasern liegt bei über 45 %. Zudem weist diese Faserprobe eine relativ hohe Vororientierung in den amorphen Bereichen auf. Während des Verstreckvorganges liegt ein permanentes Netzwerk vor, da die Verstrecktemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des PP liegt. Dies führt offenbar bereits bei niedrigen Zugspannungen zu sehr hohen Orientierungen der amorphen Kettensegmente entlang der Faserachse. Die Verstreckgeschwindigkeit ist ausreichend hoch, so dass keine Relaxation der Polymerketten zu beobachten ist. Die Orientierungswerte sind bei den verstreckten wie auch bei den unverstreckten PP-Faser höher als bei den bisher untersuchten Polymeren, daher muss auch hier eine Einlagerung der Fluoreszenzsonde in die kristallinen Bereiche in Betracht gezogen werden.

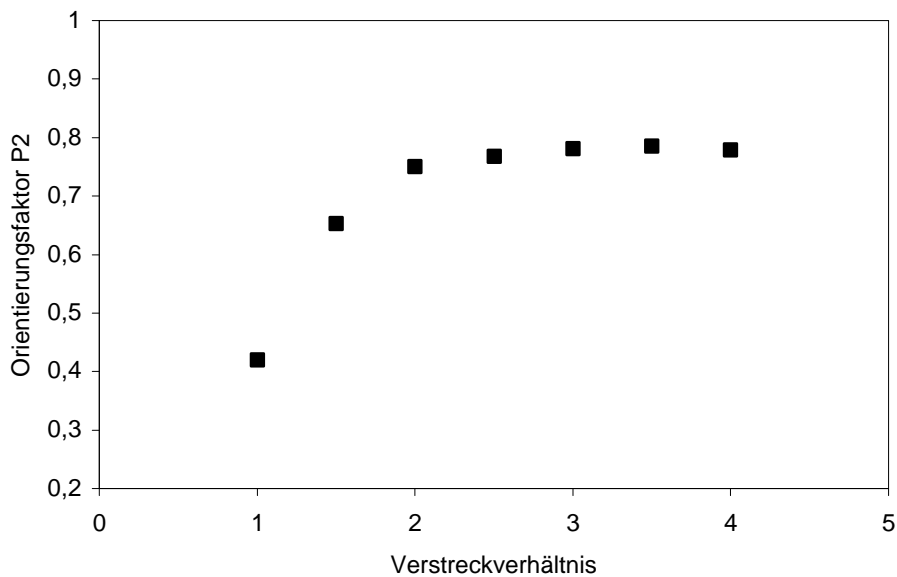


Abbildung 3.5-10: Amorphe Orientierung von verstreckten PP-Fasern gemessen offline mittels der polarisierten Fluoreszenz

Jedoch soll erwähnt werden, dass die verschiedenen chemischen Strukturen eine große Rolle spielen und es zu erwarten wäre, dass sich die Materialeigenschaften beim PP erheblich von denen der bisher betrachteten Polymere unterscheiden. Monnerie et al. haben Verstreckversuche an PP-Filmen durchgeführt [34]. Die Methode der polarisierten Fluoreszenz wurde eingesetzt, um die Deformation der amorphen Kettensegmente während der Verstreckung zu verfolgen. Als Fluoreszenzsonde hat das DPO (Abbildung 2.2-8, Kapitel 2.2.5) Verwendung gefunden. Dabei wurden in den Filmabschnitten, die die höchste Verstreckung erfahren haben, vergleichbar hohe Orientierungswerte gemessen wie in der vorliegenden Arbeit. Es bedarf sicherlich weiterer Untersuchungen, um zu klären, ob sich die Fluoreszenzsonden auch in die kristallinen Bereiche einlagern und deshalb nicht nur die amorphe Orientierung, sondern eher die Gesamtorientierung gemessen wird, oder ob tatsächlich eine außerordentlich hohe amorphe Orientierung bei PP-Fasern vorliegt.

### 3.5.7 Doppelbrechung von verreckten PP-Fasern

Bei den verreckten Fasern zeigt die Gesamtorientierung (Abbildung 3.5-11, Tabelle 7-20, Kapitel 7) im Gegensatz zu unverreckten Fasern keine Korrelation mit der amorphen Orientierung. Sie nimmt mit dem Verreckverhältnis zu. Bis zum Verreckverhältnis 2,5 ist der Anstieg der Messwerte jedoch viel ausgeprägter als bei weiterer Erhöhung der Zugspannung. Da die amorphe Orientierung bei hohen Verreckverhältnissen konstant bleibt, ist der Anstieg der Doppelbrechung vermutlich auf die zunehmende Kristallorientierung zurückzuführen.

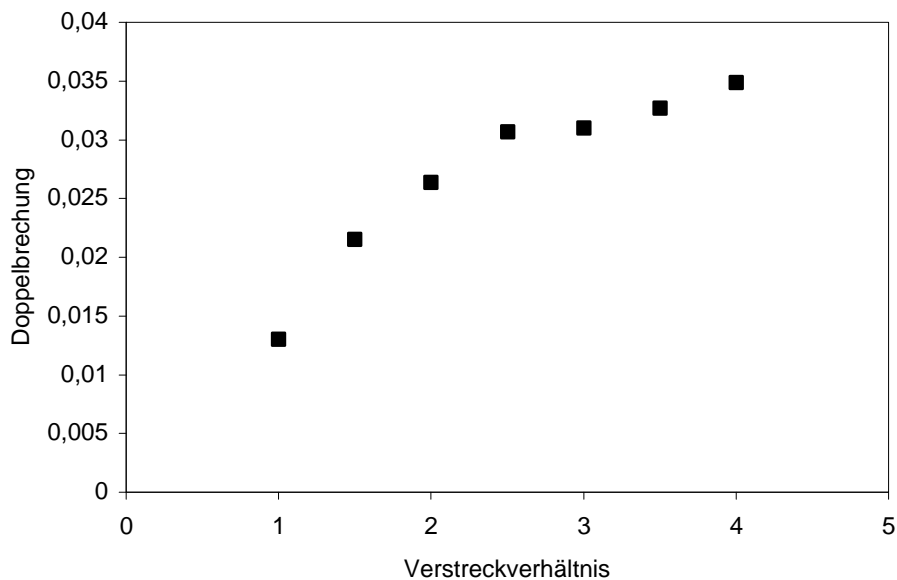


Abbildung 3.5-11: Doppelbrechung von verreckten PP-Fasern

### 3.5.8 Dichte und Kristallinität von verreckten PP-Fasern

Dichte und Kristallinität von PP-Fasern nehmen mit dem Verreckverhältnis zu (Abbildung 3.5-12, Tabelle 7-20, Kapitel 7) und zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Doppelbrechung. In der Abbildung 3.5-13 (Tabelle 7-20, Kapitel 7) wird die Korrelation der beiden Fasereigenschaften noch einmal verdeutlicht. Offensichtlich ist die Zunahme der Gesamtorientierung mit einer spannungsinduzierten Kristallisation verbunden. Als Folge davon ist ein starker Anstieg der Kristallinität bis zum Verreckverhältnis 2,5 zu

beobachten. Weitere Erhöhung der Zugspannung führt jedoch nur noch zu einer geringfügigen Zunahme der Kristallinität.

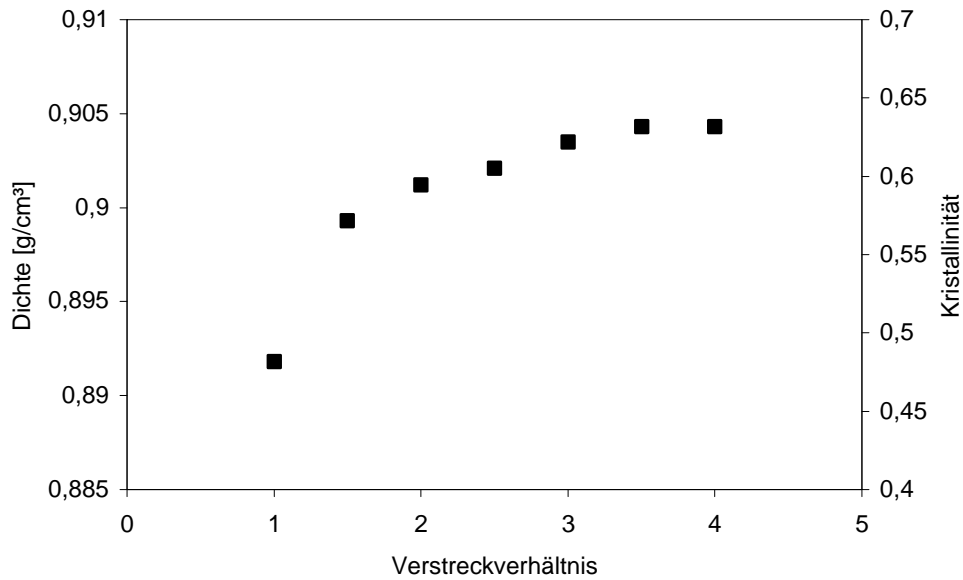


Abbildung 3.5-12: Dichte bzw. Kristallinität von verstreckten PP-Fasern

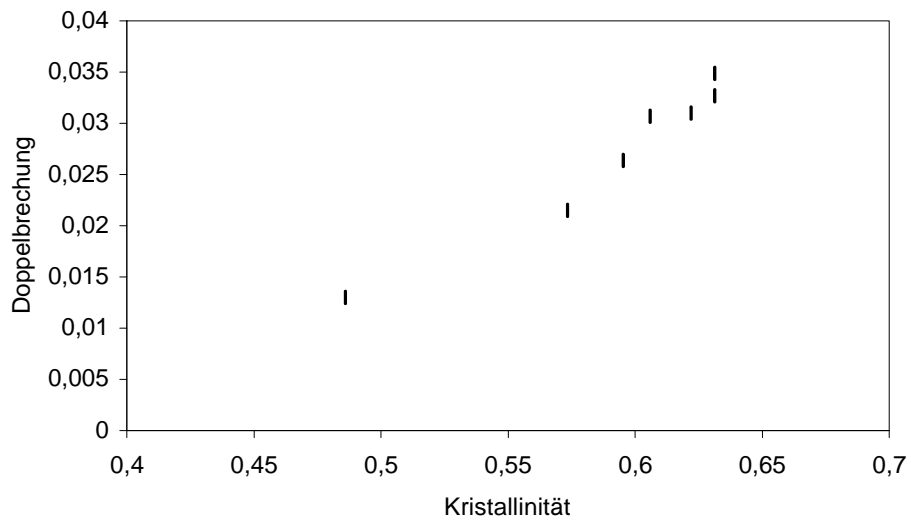


Abbildung 3.5-13: Korrelation zwischen der Kristallinität und Doppelbrechung von verstreckten PP-Fasern



### 3.5.9 Mechanische Eigenschaften von verreckten PP-Fasern

Die feinheitenbezogene Höchstzugkraft und der Anfangsmodul zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Verreckverhältnis (Abbildung 3.5-14, Tabelle 7-20, Kapitel 7). Sie korrelieren mit keiner der bisher betrachteten Fasereigenschaften. Während die amorphe Orientierung bei hohen Verreckverhältnissen konstant bleibt, nehmen die Doppelbrechung und Kristallinität geringfügig zu, zeigen jedoch keine lineare Abhängigkeit.

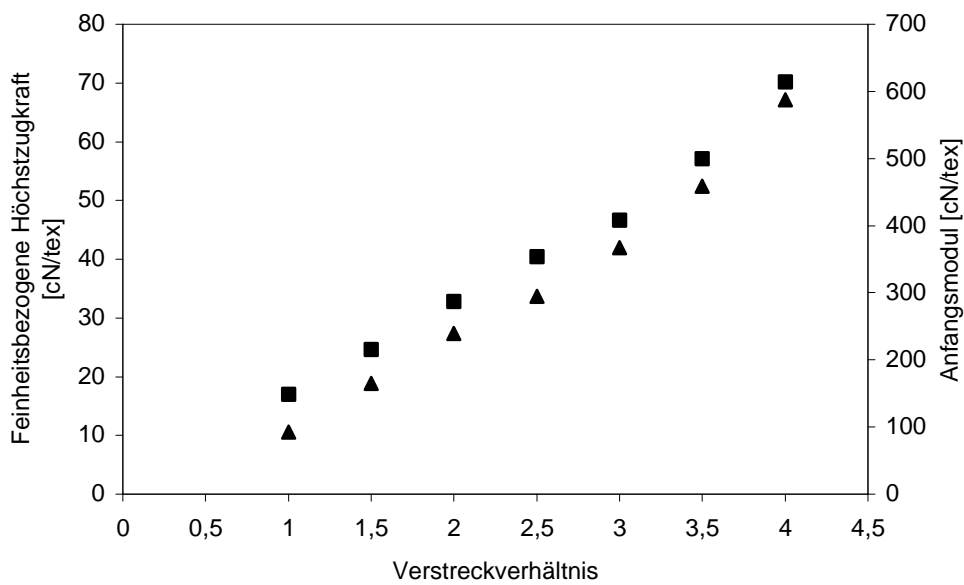


Abbildung 3.5-14: (■) Feinheitenbezogene Höchstzugkraft und (▲) Anfangsmodul von verreckten PP-Fasern

## 4 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die neuentwickelte Online-Messtechnik zur Bestimmung der amorphen Orientierung in PET-Fasern mittels intrinsischer Fluoreszenz so zu modifizieren, dass eine Übertragung auf nicht fluoreszierende Polymere wie PP, PA 6 und PA 6.6 möglich wird. Diese neue Messmethode könnte dann anstelle der bisher üblicherweise verwendeten sogenannten indirekten Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung eingesetzt werden. Die indirekte Methode ist messtechnisch sehr aufwendig und zeitintensiv, und eignet sich daher nicht für Online-Messungen.

Der gemessene Orientierungsparameter stellt eine Größe dar, die mit der Orientierungsverteilung der Polymerketten in den amorphen Bereichen korreliert. Die Vororientierung in der amorphen Phase hat bedeutenden Einfluss auf das Kristallisationsverhalten sowie die mechanischen und färberischen Eigenschaften einer Faser.

Bei der Anwendung der Messmethode auf Polymere, bei denen keine polarisierte Fluoreszenz angeregt werden kann, müssen extrinsische Sonden, also fluoreszierende Moleküle, in das Polymer eingebracht werden. Die Voraussetzung für die Anwendung der Messmethode ist die Anlagerung der Fluoreszenzsonden an die amorphen Kettensegmente. Dazu wurden PET-Fasern, die selbst zur Fluoreszenz angeregt werden können, mit 50 ppm 4,4'-(Dibenzoxazolyl)stilben (Eastobrite OB1, Eastman Kodak) dotiert, einer Fluoreszenzsonde, die hohe Quantenausbeute und optische Anisotropiesowie sehr gute thermische Eigenschaften besitzt. Die vergleichenden Messungen mittels der intrinsischen und der extrinsischen polarisierten Fluoreszenz an PET haben gezeigt, dass die mittlere Orientierung der Sondenmoleküle mit der tatsächlichen mittleren Orientierung der Kettensegmente in der amorphen Phase übereinstimmt. Obwohl sich die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in den anderen verwendeten Polymertypen sicherlich unterscheiden, schien aufgrund der beim PET gefundenen sehr guten Übereinstimmung eine Übertragung der Messmethode auf nicht fluoreszierende Polymere sinnvoll.

Es konnte beim PET außerdem gezeigt werden, dass bei Verwendung von Sondenmolekülen Fasern mit „normalen Eigenschaften“ erhalten werden, das heißt dass die Strukturbildung durch den Zusatz von Sondenmolekülen bei den verwendeten Konzentrationen nicht beeinträchtigt wird.

Die Orientierungsmessungen wurden sowohl online, also während des Spinnprozesses, als auch offline nach dem Spinnprozess durchgeführt.

PET und PA 6 gehören der Gruppe der langsam kristallisierenden Polymere an, wobei PA 6 durch die Fähigkeit zur H-Brückenbildung schneller kristallisiert als PET. Allerdings ist beim PA 6 für die Kristallitbildung eine bestimmte Konformation der Makromoleküle erforderlich. Im Gegensatz dazu können sich beim PA 6.6 H-Brücken ohne Moleküldeformation ausbilden, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit um einige Größenordnungen gesteigert wird. i-PP kristallisiert infolge seiner hohen Taktizität sehr schnell, ohne dass starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

Bei den langsam kristallisierenden Polymeren nimmt die amorphe Orientierung während eines Spinnprozesses bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten zunächst zu, ohne dass in der Faser eine nachweisbare Kristallisation stattfindet. Die Orientierung erreicht dann ein Maximum und nimmt anschließend mit der weiteren Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit ab. Das Orientierungsmaximum liegt bei PET zwischen 3500 und 4000 m/min. Bei PA 6 ist das Maximum zu niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hin verschoben und befindet sich bei 2500 m/min. Die Ursache für die beobachtete Orientierungsabnahme ist die sogenannte spannungsinduzierte Kristallisation. Infolge der zunehmenden Spannung richten sich die Polymerketten in der Faser aus. Nach Ziabicki können sich dann in den hoch orientierten amorphen Faserbereichen Kristallite ausbilden, die die hohe Orientierung der vorhergehenden amorphen Kettensegmente beibehalten. Diese vorhergesagte hohe Kristallitorientierung wurde tatsächlich mittels Röntgenweitwinkelmessungen nachgewiesen. Zudem wird eine drastische Dichtezunahme beobachtet. Die Fluoreszenzsonden werden währenddessen in die dazwischenliegenden, weniger orientierten amorphen Bereiche verdrängt. Die Verschiebung des Orientierungsmaximums ist bei PA 6-Fasern auf die Bildung von H-Brücken zurückzuführen. Die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten ist bei PA 6 viel stärker als bei PET, so dass die Ausrichtung der Kettensegmente schon bei niedrigeren Spinnengeschwindigkeiten für eine Kristallisation ausreichend hoch ist.

Offline-Orientierungsuntersuchungen an gelagerten Faserproben haben gezeigt, dass sich die Struktur von PET-Fasern nicht merklich verändert hat. PA 6-Fasern haben dagegen signifikante strukturelle Veränderungen erfahren. Die Orientierung der amorphen Kettensegmente hat beträchtlich zugenommen, vor allem bei Faserproben, die bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hergestellt wurden. Die Ursache für diese

Strukturveränderung ist die Fähigkeit von Polyamiden Feuchtigkeit aufzunehmen. Das eindiffundierte Wasser wirkt dann als Weichmacher und erniedrigt den Glasumwandlungspunkt der Faser. Infolgedessen werden Kettensegmente beweglicher und kristallisieren aus. Die Nachkristallisation führt bei PA 6 in der nicht auskristallisierten, amorphen Phase offensichtlich zu einer Orientierungszunahme.

Bei den schnell kristallisierenden Polymeren, also PA 6.6 und i-PP, wird die Kristallisation nicht durch die in der Faser herrschende Spannung gesteuert. Vielmehr erfolgt sie in einem Bereich, wo die Zugspannung noch nicht dominierend ist. Hierbei handelt es sich um eine thermische Kristallisation, die auch bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten stattfindet. Die Orientierung der so entstandenen Kristallite und der dazwischenliegenden amorphen Phase entwickelt sich dann laut Ziabicki unabhängig voneinander. Bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten nimmt die amorphe Orientierung zu. Oberhalb 2500 m/min bei i-PP bzw. 3500 m/min bei PA 6.6 wird eine Dichtezunahme beobachtet, die ein Hinweis für die spannungsinduzierte Kristallisation sein könnte. Allerdings führt diese nicht zu einer Abnahme der amorphen Orientierung wie bei den langsam kristallisierenden Polymeren. Bei i-PP bildet sich ein Plateau aus, das mit weiterer Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit eine schwach abfallende Tendenz zeigt. Bei PA 6.6-Fasern findet man eine unwesentliche Abnahme der Orientierungswerte, die aber mit weiterer Geschwindigkeitszunahme wieder steigen. Die gefundene schwache Abnahme der amorphen Orientierung könnte ebenfalls ein Hinweis für die spannungsinduzierte Kristallisation sein. Die an der Kristallisation nicht beteiligten amorphen Kettensegmente behalten ihre hohe Orientierung bei. Die Orientierungswerte liegen bei den PA 6.6-Fasern wesentlich niedriger als bei den PP-Fasern, die den Kristallitorientierungswerten nahe kommen. Es ist daher zu vermuten, dass Sondenmoleküle im Falle von PP nicht die mittlere amorphe Orientierung wiedergeben sondern die mittlere Orientierung aller Kettensegmente sowohl in der kristallinen als auch in der amorphen Phase. Andererseits ist es denkbar, dass die bei PA 6.6 quer zur Faserachse wirkenden H-Brücken verhindern, dass bei hohen Spinnengeschwindigkeiten der gleiche Orientierungslevel erreicht wird wie bei den PP-Fasern. Die Nachkristallisationsprozesse führen bei PP-Fasern zu einer Zunahme der amorphen Orientierung, die aber nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den PA-Fasern. Die Wasseraunahme führt bei PA 6.6-Fasern, die bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hergestellt wurden, ebenfalls zu einer Zunahme der amorphen Orientierung. Bei den hohen Spinnengeschwindigkeiten oberhalb 3500 m/min zeigen die Offline-Messungen eine

markante Abnahme der amorphen Orientierung, die ab 5000 m/min wieder leicht ansteigt. Es wird angenommen, dass sich die fixierte amorphe Struktur durch Wassereinlagerung lockert und hinterher zum Teil relaxiert oder aber dass eine Umlagerung der kristallinen Strukturen stattfindet.

Die Offline-Messungen an verreckten Fasern haben gezeigt, dass die amorphe Orientierung mit dem Verreckverhältnis zunimmt. Allerdings hängt die Entwicklung der amorphen Orientierung bei niedrigen Verreckverhältnissen im wesentlichen von der Kristallinität der Ausgangsprobe ab. Bei der Verreckung einer niederkristallinen PET-Faser kann ein sogenanntes kritisches Verreckverhältnis definiert werden, bei dem die spannungsinduzierte Kristallisation einsetzt, begleitet von einer drastischen Zunahme der amorphen Orientierung. Bei PA 6-, PA 6.6- und PP-Fasern, die bereits bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten hohe Kristallinität aufweisen, wird bis zu einem bestimmten Verreckverhältnis ein monotoner Anstieg der amorphen Orientierung beobachtet. Mit weiterer Verreckung erreichen die Orientierungswerte dann einen Sättigungslevel und verändern sich nicht mehr wesentlich.

## 5 Summary

The orientation of macromolecules in a solid polymer has a profound influence on the macroscopic physical properties of a polymer and many investigations have been undertaken to characterize the orientation distribution which is produced by various forming processes such as drawing and extrusion. These investigations are complicated by the fact that polymers generally consist not only of a crystalline phase but also of considerable amounts of an amorphous phase. Therefore, complete understanding and characterization of the polymer requires knowledge about both the crystalline and amorphous regions. While the structure and orientation of crystallites in oriented polymers can be determined by X-ray diffraction, attempts to find a reliable method for the characterisation of the orientation in the noncrystalline (amorphous) phase of polymers have been more problematic. The indirect and time-consuming method involving a combination of birefringence, X-ray and density measurements is most commonly employed for this purpose.

The present work will describe a direct technique for measuring the amorphous orientation in fibers, which is based on the polarised fluorescence of highly anisotropic chain-intrinsic moieties or extrinsic molecules incorporated in non-fluorescent polymers like PA 6, PA 6.6 and PP. It has been shown that an associated ground state dimer can be used as an intrinsic fluorescent probe of amorphous orientation in unmodified PET. The advantage of the fluorescence polarization technique is twofold. Firstly, the second moment of the amorphous orientation distribution is obtained directly. Secondly, changes in orientation can be easily monitored online during the process of spinning or drawing.

If extrinsic fluorescent probes are used for the detection of the chain orientation, it cannot be assumed that the probes are perfectly aligned with the polymer chain. The task is to correlate the detected orientation distribution of the fluorescent probes with the actual orientation average of the polymer chain segments. To investigate the behaviour of the fluorescent probe in the fiber, the stilben derivate 2,4'-(dibenzoxazolyl)stylybene (Eastobrite OB1) was incorporated in PET during the polycondensation in a concentration of 50 ppm and spun at various spinning speeds. The results in Figure 5-1, deduced from offline measurements of as-spun PET yarns using intrinsic and extrinsic polarised fluorescence, show that the orientation distribution of the amorphous chain segments coincides excellently with the unique axes of the probe molecules. This means that fluorescent molecules do not enter the crystallites of semicrystalline polymers. Consequently, the

fluorescence method will be capable of characterizing the orientation of the amorphous regions of non-fluorescent polymers.

PET crystallizes very slowly without stress in low-speed spinning and has the same behaviour as uncrystallizable polymers. This means that the amorphous orientation below 3500 m/min changes monotonically with increasing speed and stress without any indication of crystallization. When the tensile stress, which is controlled by the spinning speed, reaches some critical level (for PET between 3500 and 4000 m/min), the molecular deformation and orientation induce crystallization. The crystallization takes place only in the preoriented amorphous phase. The consequence of this process is the reduction of molecular orientation in the amorphous regions with increasing spinning speed.

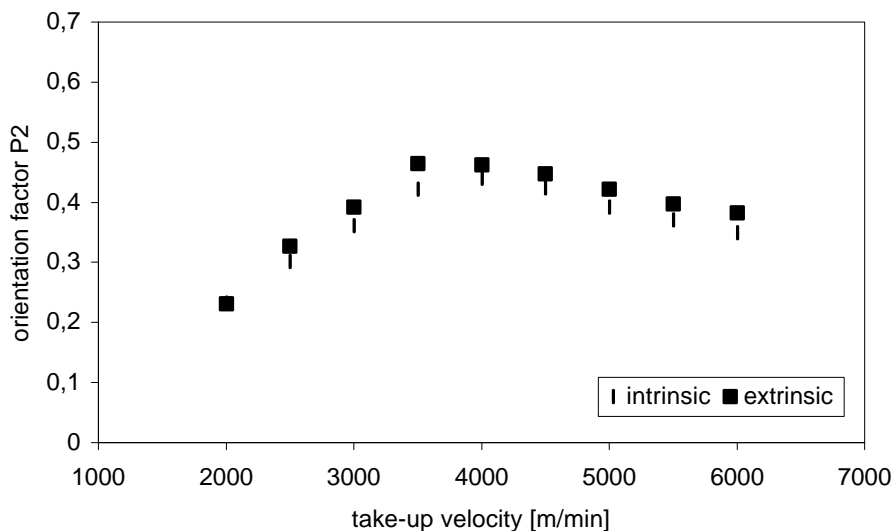


Figure 5-1: Amorphous orientation factor versus take-up velocity for as-spun PET yarns examined offline with polarised intrinsic and extrinsic fluorescence

In order to discuss more details of the so-called stress-induced crystallization in the spin line, the dependence of density, birefringence and wide-angle x-ray diffraction (WAXD) patterns on the take-up speed were analysed.

The effects of take-up speed on fiber properties can be divided into two spinning speed regions. Below 3500 m/min, the birefringence increases distinctly with take-up speed but the density remains almost equal to that of fully amorphous PET. In the range of 3500-6000 m/min, the density increases rapidly accompanied by increasing molecular orientation, suggesting a change from amorphous to partially crystalline material. WAXD patterns at low spinning speeds show only an amorphous halo. At increasing speeds this

halo gradually concentrates towards the equator, representing improved orientation of the molecules in the predominantly amorphous samples. The first indications of a very poorly developed crystalline phase are visible in the picture of the yarn wound at 4000 m/min. X-ray diffractometer scans of PET yarns wound at higher speeds show increasingly sharper spots, which point to a better developed triclinic crystalline phase.

Density and x-ray data indicate the onset of the crystallization process, which occurs in the range of 3500-4000 m/min. This is in accordance with the results obtained from fluorescence technique.

Due to its slow crystallisation kinetics, structure formation in PA 6 filaments shows many similarities to PET. However, PA 6 is much more complex than PET. PA 6 can exhibit two different crystal modifications. Besides the well-known extended planar zigzag  $\alpha$  crystal modification, the somewhat shortened helical  $\gamma$  form is found. A second problem in the study of PA 6 is caused by the fact that the crystallization process continues on the bobbin after winding because the glass transition temperature of PA 6 is below room temperature at normal spinning conditions. Online orientation measurement, which is presented in Figure 5-2, shows a clear analogy with the behaviour described for PET yarns. The capability of PA 6 to build hydrogen bonds causes stress-induced crystallisation to occur at lower critical take-up velocity. This crystallization promotes well-oriented  $\gamma$  crystals.

The large change in yarn properties taking place during conditioning of the as-spun yarns points to significant structural changes of these yarns. The birefringence of conditioned yarns, which were spun at speeds up to 3000 m/min drastically increases with storage time. This effect was much smaller for yarns spun at high spinning speeds. While the crystals in the yarns wound at speeds higher than 3000 m/min are already generated during the spinning process, the structure at lower speeds is mainly due to crystallization on the bobbin after winding. In the latter process, small, nearly unoriented  $\alpha$  crystals are formed. Presumably, absorption of moisture during conditioning lowers the glass transition temperature of the yarns and provides the mobility needed to allow the crystallization to occur. In addition to the formation of  $\alpha$  crystals, there is also a considerable increase in the amorphous orientation (Figure 5-2). This means that a continuation of the crystallization process of PA 6 yarns during storing causes preferred alignment of amorphous chain segments along the fiber axes. The consequence of these processes is even more pronounced increase in birefringence up to 2500 m/min. At the same time, the



density of the conditioned yarns remains constant and can be considered as a result of crystallization after spinning.

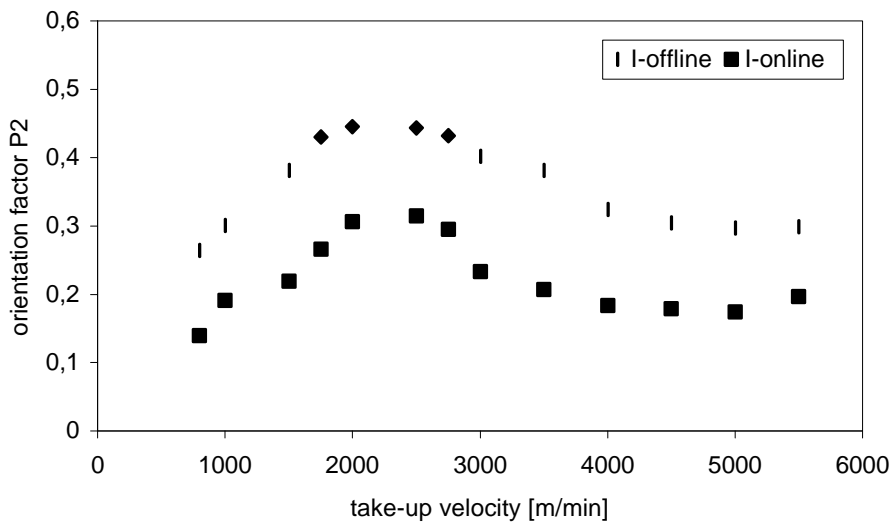


Figure 5-2: Amorphous orientation factor versus take-up velocity for as-spun PA 6 yarns examined online and offline with polarised extrinsic fluorescence

A significant increase in density compared to small changes in birefringence above 3000 m/min indicates the onset of the stress-induced crystallization and is confirmed by online measured orientation data.

The development of structure in PA 6.6 exhibits both similarities and differences from that of PA 6. It is important to note that the rate of quiescent crystallization of PA 6.6 is about an order of magnitude greater than that of PA 6. Under similar cooling conditions, the quiescent crystallization rate of PA 6.6 typically lies between that of PE and that of PP. The higher rate of crystallization might be expected to produce crystallization in the running spin line in a manner similar to the spinning of the polyolefins. These polymers are capable to crystallize effectively at low spinning speeds. A large amount (if not the majority) of crystals are formed, at both low and high take-up speeds, in the part of the spin line where stress is low and the crystallization seems to be largely thermally driven. Figure 5-3 shows online and offline orientation measurements plotted versus take-up velocity. At 3000 m/min stress induced crystallization takes place, but no decrease in amorphous orientation is found. Moreover, the online measured orientation factor levels off at higher spinning speed between 3000 and 4500 m/min. Above 4500 m/min a higher spinning stress induces further increase in the amorphous orientation.

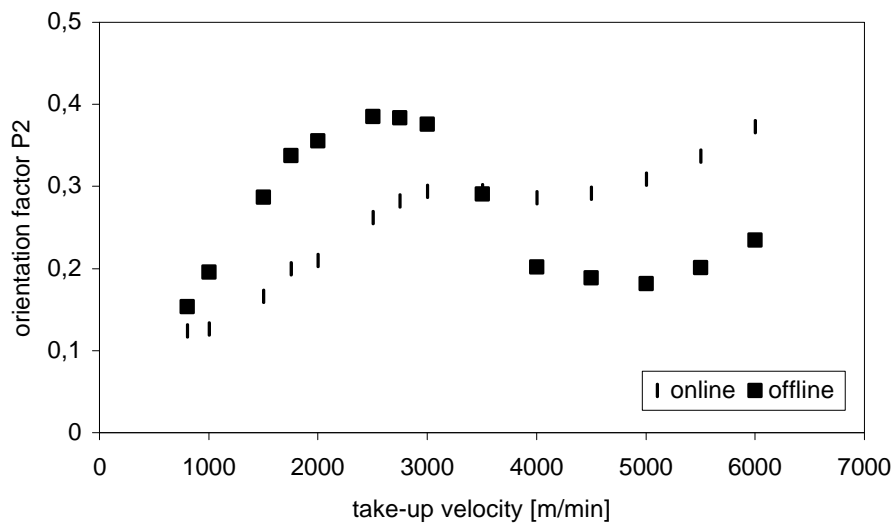


Figure 5-3: Amorphous orientation factor versus take-up velocity for as-spun PA 6.6 yarns examined online and offline with polarised extrinsic fluorescence

The observed orientation behaviour is a consequence of the fact that, to a large extent, molecular and crystal orientations are developed independently and are controlled not by the oriented nucleation but by the rotation of crystals and chain segments in the deformation field. As the take-up speed is raised, the degree of crystallinity and the crystalline perfection strongly increase, and amorphous molecules in the fiber become well oriented and constrained between crystals.

The offline measurement shows that the structure of PA 6.6 is undergoing a reorganization in the lower range of spinning speeds. This process is due to the absorption of moisture from the environment in a manner that is analogous to that of PA 6 yarns. In fibers, which were spun at speeds above 3000 m/min, amorphous orientation decreases significantly during storage. This suggests that the constrained amorphous chain segments can relax as a result of diffusion of water into the filament, which leads to a reduction of the amorphous orientation.

In Figure 5-4 the online and off line measured amorphous orientation of PP yarns is plotted versus take-up speed. At take-up speeds below 3000 m/min, the online measured amorphous orientation strongly increases with increasing take-up speed. On the other hand, a further increase in spinning speed above 3000 m/min causes negligible reduction of the amorphous orientation.

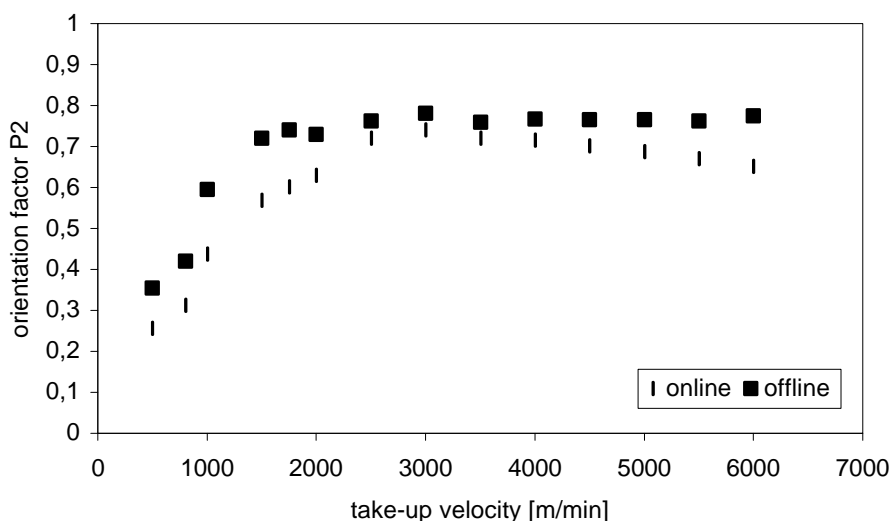


Figure 5-4: Amorphous orientation factor versus take-up velocity for as-spun PP yarns examined online and offline with polarised extrinsic fluorescence

At low spinning speeds, offline measurement shows an increase in the amorphous phase, whereas the orientation factor levels off at take-up speeds above 2000 m/min. But the increase in the amorphous orientation during storing of PP filaments is less pronounced than the change observed at polyamide yarns. The dependence of amorphous orientation on the take-up speed is similar to that of the birefringence. Moreover, the amorphous orientation factor at spinning speeds above 2000 m/min shows values close to those of the crystalline orientation. This suggests, that the fluorescent probe also enters the crystalline regions and provides an average orientation of both the crystalline and amorphous phase. Another possible explanation for the high orientation values, is the extremely high rate of crystallisation, which is some order of magnitude greater than that of polymers discussed in the previous sections. This means, that PP yarns show considerable crystallinity even at low spinning speeds. The amorphous chains are not free to orient independently of the crystallites. They seem to be strongly embedded in the crystalline phase, so that the amorphous orientation is largely determined by crystalline orientation and morphology.

Yarns wound at 800 m/min were drawn to different draw ratios at the temperature, which was above the glass transition temperature of a respective polymer. In Figure 5-5, the evolution of the orientation factor of the amorphous phase of PET yarns with the draw ratio is shown. It is possible to define a critical draw ratio and critical amorphous orientation factor, at which stress-induced crystallization appears.

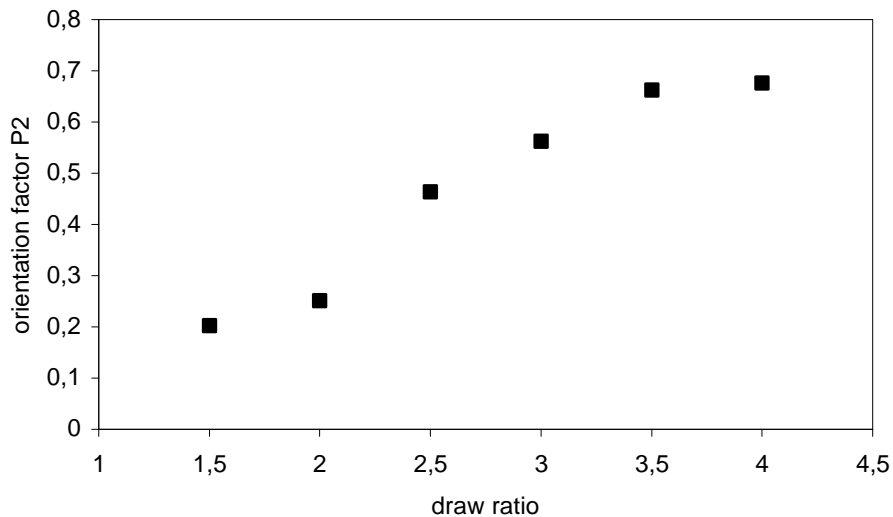


Figure 5-5: Effect of drawing of a PET yarn wound at 800 m/min on the amorphous orientation factor examined offline with polarised extrinsic fluorescence

At a draw ratio below 2.5, the relaxation during the stretching is too large and prevents the chains from reaching the critical orientation factor, such that no crystallisation is observed. Above a draw ratio of 2.5, the amorphous orientation as well as the density of drawn PET yarns increases rapidly, indicating the onset of stress-induced crystallisation. The orientation factor levels off, wenn the draw ratio exceeds 3.5.

Figure 5-6 shows the amorphous orientation factor of PA 6, PA 6.6, and PP yarns as function of the draw ratio. A rapid saturation of the amorphous orientation with increasing draw ratio is observed, contrary to the amorphous orientation obtained by stretching of PET yarns.

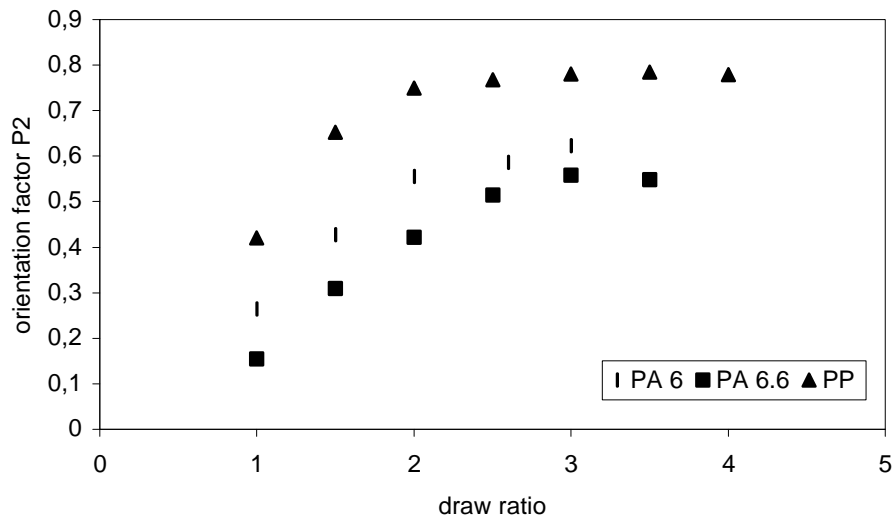


Figure 5-6: Effect of drawing of a PA 6, PA 6.6 and PP yarn wound at 800 m/min on amorphous orientation factor examined off line with polarised extrinsic fluorescence

The difference of the evolution of the amorphous orientation factor at low draw ratio is related to the initial crystallinity and the amorphous orientation of the yarns. In other words, undrawn PA 6, PA 6.6, and PP yarns show a considerable degree of crystallinity so that the relaxation of initial amorphous orientation is prevented by the crystallites, which act as crosslinks.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Eingesetzte Materialien

#### 6.1.1 Fluoreszenzsonde

Das als Fluoreszenzsonde für alle Polymere verwendete Material ist ein kommerzieller optischer Aufheller für Polymere der Firma Eastman Chemical Company, USA: Eastobrite OB1 (4,4'-(Dibenzoxazolyl)stilbene)

#### 6.1.2 Polykondensationssynthese von dotiertem PET-Granulat

Die „master-batch“-Herstellung erfolgte in einem Doppelmantel-5l-Edelstahlreaktor der Firma Juchheim. An den Reaktor ist ein Ölheizkreislauf und ein beheizbares Steigrohr angeschlossen. Über das Steigrohr erfolgt die Abtrennung der leichtsiedenden Kondensationsprodukte. Die Fluoreszenzsonde wurde nach dem Umesterungsschritt zusammen mit dem Inhibitor und Polykondensationskatalysator zugemischt.

Polykondensationsbedingungen und Chemikalienmengen für 1.49 kg „master-batch“ und einen Sondengehalt von 0.1 %:

1490 g DMT

1006 g Ethylenglykol

0.564 g Mangan(II)acetat

1.502 g Triphenylphosphat (TPP)

0.488 g Antimon (III)glykolat

1.49 g Eastobrite OB1

Umesterungstemperatur: 220 °C

Polykondensationstemperatur und -druck: 280 °C bei  $9 \cdot 10^{-3}$  mbar

### 6.1.3 Polymergranulate

Für die Spinnversuche wurden folgende Polymergranulate verwendet:

PET unmattiert, Type RT 49 der Firma Bayer,  $M_W = 52724$  g/mol,  $M_n = 24808$  g/mol

PA 6 unmattiert, Type Ultramid BS 700 der Firma BASF, rel. Viskosität 2,66 - 2,74  
(in 1 %-iger Lösung von Schwefelsäure (96 %) bei 25 °C)

PA 6.6 mit 0,027 - 0,033 % Titandioxid, Type Ultramid AS 2500 S der Firma BASF  
rel. Viskosität 2,46 - 2,54 (in 1 %-iger Lösung von Schwefelsäure (96 %) bei 25 °C)

PP unmattiert, Type Novolen 1102 RC der Firma Targor,  
 $M_W = 153052$  g/mol,  $M_n = 84845$  g/mol

## 6.2 Spinnanlage und Spinnbedingungen

Der Aufbau der für die Versuche eingesetzten Spinnanlage ist in der folgenden schematischen Abbildung gezeigt.

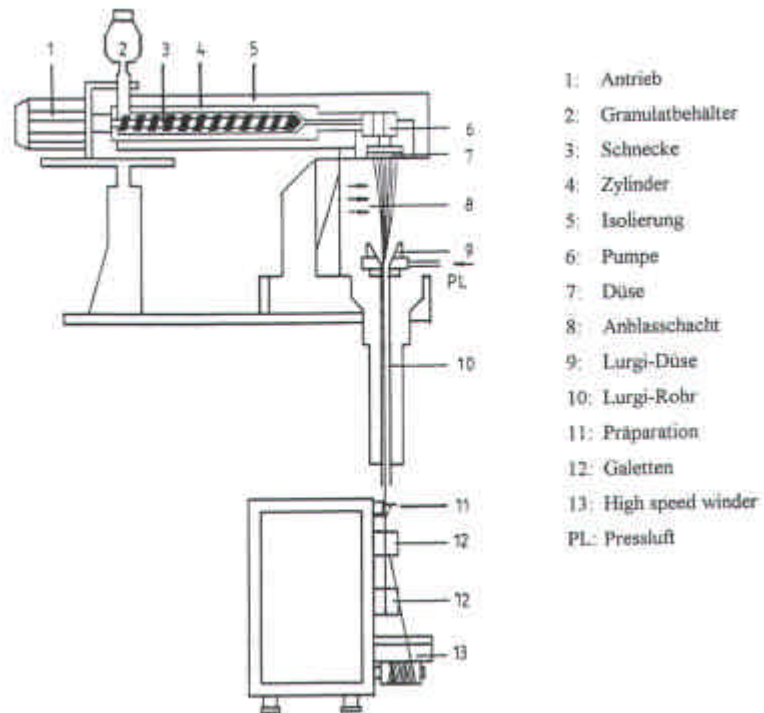


Abbildung 6.2-1: Schematischer Aufbau der verwendeten Spinnanlage

Aus allen unter 6.1.3 genannten Granulaten wurden mit Spinnengeschwindigkeiten zwischen 500 und 6000 m/min (im Abstand von 500 m/min) unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Wicklern Endlosfasern hergestellt (Tabelle 6.2-1).

Spinnengeschwindigkeit [m/min]	Gesamtiter [dtex]
500; 800	220
1000	120
1500-6000	80

Tabelle 6.2-1: Enditer von unverstreckten Faserproben



Die Geschwindigkeit der Umlenkgaletten war um 5% höher als die des Wicklers.

Es wurde eine Spinndüse mit 32 Löchern, Lochdurchmessern von 250 µm und einer Länge der Düsenlöcher von 500 µm verwendet. Als Präparation diente 7 % Dryfil REL (Schill und Seilacher) in Wasser.

Die Spinnkopftemperaturen variierten je nach Polymertyp zwischen 260 und 290°C.

Bei Online-Orientierungsmessungen war folgende Anordnung gegeben:

Abstand Spinndüse - Lurgi-Rohr:	135 cm
Länge Lurgi-Rohr:	200 cm
Abstand Lurgi-Rohr - Messfeld:	61 cm
Abstand Messfeld - Umlenkgalette:	101 cm
Abstand Spinndüse - Messfeld:	396 cm
Abstand Spinndüse - Präparierfinger:	410 cm
Abstand Spinndüse - Umlenkgalette:	450 cm

### 6.3 Verstreckbedingungen

Für die Verstreckversuche wurden bei 800 m/min Fasern mit einem Anfangstiter von ca. 220 dtex gesponnen. Diese Fasern wurden anschließend an einer Verstreckmaschine der Firma Zinser, Ebersbach/Fils (Pilotmaschine S48/P) auf unterschiedliche Endtiter (Gesamtiter) verstreckt (Tabelle 6.3-1). Das Verstreckverhältnis ergibt sich aus dem Verhältnis der Drehzahl der unteren zur Drehzahl der oberen Galette. Bei PP-Fasern betrug die Temperatur der beiden Galetten 100°C, die Temperatur der Heizschiene 120°C. Bei PET-, PA 6- und PA 6.6-Fasern wurde die Temperatur der beiden Galetten auf 70-80 °C eingestellt und der Heizschiene auf 130 °C.

Verstreckverhältnis	Gesamtiter [dtex]
1,5	150
2,0	112
2,5	90
3,0	75
3,5	64
4,0	57

Tabelle 6.3-1: Endtiter von verstreckten Faserproben

## 6.4 Anfertigung von Faserquerschnitten und Fluoreszenzmikroskopie

Unter Verwendung eines Mikrotoms des Typs Ultratome NOVA / LKB wurden mit einem Diamantmesser Faserquerschnitte angefertigt. Als geeignetes Einbettungsmittel hat sich das Epoxidharz LR White Resin hard von der Fa. TAAB Laboratories Equipmant Limited erwiesen. Die Schnittdicke betrug  $250 \pm 50$  nm. Anschließend wurde die Verteilung der Sonden in den Faserquerschnitten mit dem Fluoreszenzmikroskop Axioplan der Fa. Zeiss untersucht. Die Anregungswellenlänge des Sondenmoleküls lag bei 365 nm. Aus diesem Grund wurde zur Messung folgende Filterkombination eingesetzt: BP 365, FT 395 und LP 397.

## 6.5 Spektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme der Anregungs- und Fluoreszenzspektren erfolgte mit dem Fluoreszenzspektroskop der Fa. Perkin Elmer Typ LS50B. Die Glasküvette mit der Faserprobe wurde in den Strahlengang gebracht, wobei die Detektion des Fluoreszenzspektrums senkrecht zum eingestrahlten Anregungslicht stattfand. Die Anregungswellenlänge lag bei 365 nm und entsprach somit der Anregungswellenlänge, die für die Messung der amorphen Orientierung eingesetzt wurde. Die Fluoreszenzintensität wurde über einen Wellenlängenbereich zwischen 380 und 550 nm detektiert. Das Absorptionsspektrum

repräsentiert die bei 435 nm gemessene Fluoreszenzintensität bei Anregung über einen Wellenlängenbereich zwischen 300 und 420 nm.

## **6.6 Messgerät zur Bestimmung der amorphen Orientierung**

Der Aufbau des Messgeräts wird im speziellen Teil unter Kapitel 2.2.2 erklärt und in detaillierterer Form von Merkel beschrieben [6]. Das Gerät wurde vom Fraunhoferinstitut für Informations- und Datenverarbeitung IITB in Karlsruhe in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemiefasern in Denkendorf entwickelt und am IITB gebaut.

Die Steuerungseinheit besteht aus einem Toshiba-Laptop-Computer Typ T 4900 CT und einer Toshiba Deskstation Typ IV. In die Deskstation ist zusätzliche Auswerteelektronik integriert.

Bei den Online-Messungen erfolgte die Erfassung und Auswertung der Daten mit einer Frequenz von 1 Hz. Die Anzeige der Orientierungswerte bzw. der gemessenen Einzelintensitäten erfolgt graphisch am Computerbildschirm. Die Messwerte werden parallel dazu auf die Festplatte des Computers abgespeichert.

Für die Offline-Messungen wurde zum einen von verschiedenen Spulen jeweils zehn Proben entnommen und die Faserbündel parallel auf vorgefertigte Messrahmen aufgeklebt. Die so präparierten Proben wurden dann in den Strahlengang des Messgeräts eingebracht und etwa 20 Sekunden vermessen. Nach einer Mittelwertbildung über die erhaltenen 20 Messwerte wurde noch der Mittelwert aus den zehn Proben gebildet. Zum anderen hat man die Messeinrichtung analog einer Online-Messung modifiziert. Die Faserproben wurden nicht auf die Messrahmen aufgeklebt sondern von einer Spule abgewickelt und über Fadenführer in den Lichtstrahl eingebracht. Auf diese Weise konnten der Online-Messung ähnliche Messbedingungen eingestellt werden, um einen besseren Vergleich der Online- und Offline-Messwerte zu ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit sind alle Offline-Messungen, falls nicht anderes angegeben, mit der modifizierten Messeinrichtung durchgeführt worden.

## 6.7 Bestimmung der Fasereigenschaften

### 6.7.1 Doppelbrechung

Die Bestimmung der Doppelbrechung erfolgte über die bekannte polarisationsoptische Interferenzmethode, bei der orientierte Fasern in 45°-Stellung zwischen gekreuzten Polarisatoren vermessen werden. Das bei dieser Anordnung entstehende Interferenzmuster ermöglicht die Bestimmung des durch die Doppelbrechung erzeugten Gangunterschieds zwischen parallel und senkrecht zur Faser polarisiertem Licht. Um eine exakte Auswertung zu ermöglichen, wurde im monochromatischen Licht bei 546,1 nm gemessen, und die Fasern wurden zur besseren Identifizierung der Interferenzstreifen vor der Messung keilförmig im Winkel von 40° angeschnitten. Dadurch werden Probleme vermieden, wie sie bei der Messung in weißem Licht speziell bei PET auftreten können. Die Messung erfolgte an einem Polarisationsmikroskop der Firma Leitz (Typ Laborlux 12 Pol; Objektiv 50/0.85) unter Verwendung eines Kippkompensators B (Leitz).

Aus den abgelesenen Kippwinkeln des Kompensators kann der Gangunterschied  $\Delta\lambda$  bestimmt werden. Die Faserdicke  $d$  wurde mit Hilfe einer Messskala im Okular bestimmt. Die Doppelbrechung  $\Delta n$  ergibt sich dann aus (Kapitel 2.2.1):

$$\Delta n = \frac{\Delta\lambda}{d} \quad (2.2-3)$$

### 6.7.2 Dichte/Kristallinität

Die Dichte der Polymerfasern wurde mit Hilfe einer Dichtegradientensäule mit einer Säulenhöhe von ca. 70 cm ermittelt. Die Unterteilung der Messskala beträgt 0,5 cm, welche die Bestimmung der Dichte mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,001 \text{ g/cm}^3$  erlaubt. Die Eichung erfolgt mit Schwebekörpern bekannter Dichte. Von jeder Spule wurden drei Faserproben zur Dichtebestimmung entnommen und daraus der Mittelwert gebildet. Für PET-Fasern wurde eine Tetrachlormethan/n-Heptan-Lösungsmittelmischung eingesetzt, wobei die Dichte von  $1,32 \text{ g/cm}^3$  bis  $1,42 \text{ g/cm}^3$  variierte. Die gleiche Lösungsmittelmischung konnte für die PA 6- und PA 6.6-Fasern benutzt werden, allerdings lag der Dichtegradient zwischen  $1,0038 \text{ g/cm}^3$  und  $1,1741 \text{ g/cm}^3$ . Für die

Dichtemessungen an PP-Fasern wurde Lösungsmittelgemisch aus Dioxan und Isopropanol mit einem Dichtegradienten zwischen 0,8905 g/cm<sup>3</sup> und 0,9084 g/cm<sup>3</sup> hergestellt.

Aus den so gemessenen Dichten  $\rho$  lassen sich über die Gleichung (Kapitel 2.2.1)

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2.2-6)$$

die Kristallinitätsgrade der Polymerfasern bestimmen. Für die amorphe Dichte von PET-Fasern  $\rho_a$  wurde ein Wert von 1,333 g/cm<sup>3</sup> verwendet, der bei eigenen Messungen für amorphes Material ermittelt wurde und der etwas unter dem literaturbekannten Wert von 1,335 g/cm<sup>3</sup> liegt. Der Wert für die kristalline Dichte  $\rho_c$  (1,457 g/cm<sup>3</sup>) wurde aus der Literatur entnommen. Für die PA 6.6-Fasern wurden in der Literatur folgende Werte gefunden:  $\rho_a = 1,09$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_c = 1,24$  g/cm<sup>3</sup>. Die amorphe Dichte von PP-Fasern beträgt 0,85 g/cm<sup>3</sup> während für die kristalline Dichte ein Wert von 0,94 g/cm<sup>3</sup> angegeben wird.

### 6.7.3 Röntgenuntersuchungen

Zur Bestimmung der Orientierung der kristallinen Bereiche wurden Röntgenweitwinkelaufnahmen von parallel auf einen Rahmen aufgewickelten Fasern durchgeführt. Die Röntgenaufnahmen wurden bei der Wellenlänge der Cu<sub>K $\alpha$ 1</sub>-Linie ( $\lambda = 0,154$  nm) mit einem Texturgoniometer PW 1820 der Firma Philips gemessen. Von Fasern wurden Äquatorialsans durchgeföhrt, um die Lage der Winkel  $2\theta$  der Röntgenreflexe auf dem Äquator zu ermitteln. Die Winkelschrittweite betrug  $2\theta = 2,25^\circ$ . Bei den Fasern, bei denen Kristallitreflexe auftraten, wurden bei den entsprechenden Winkeln  $2\theta$  azimuthale Intensitätsverteilungen gemessen. Nach Abzug der Hintergrundstreuung wurden die jeweiligen Röntgenreflexe jeweils von 0 bis 180° aufintegriert und der Erwartungswert  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  des jeweiligen Reflexes berechnet. Daraus lässt sich über die Formel von Wilchinsky der Erwartungswert für  $\langle \cos^2 \theta_c \rangle$  der Faser berechnen (Kapitel 2.2.1, Gl. (2.2-8)). Mit diesem Wert kann schließlich die Orientierung der Kristallite bestimmt werden.

## 6.7.4 Indirekte Methode zur Bestimmung der amorphen Orientierung

Aus dem Zusammenhang der Gesamtdoppelbrechung mit der intrinsischen Doppelbrechung in den amorphen bzw. kristallinen Bereichen und den Orientierungsfaktoren für diese Bereiche kann unter Berücksichtigung der Kristallinität der amorphe Orientierungsfaktor berechnet werden, wenn man den kristallinen Orientierungsfaktor kennt. Dieser kann mit Röntgenweitwinkelbeugung (WAXD) bestimmt werden.

Die Gesamtdoppelbrechung setzt sich aus der Doppelbrechung der amorphen Bereiche, der Doppelbrechung der kristallinen Bereiche und der Formdoppelbrechung zusammen.

Die Formdoppelbrechung, die durch die Anordnung der kristallinen und amorphen Bereiche (z.B. Fibrillen oder Kristall-Lamellen) und durch Effekte an den Grenzflächen zwischen diesen beiden Phasen verursacht wird, ist gegenüber den anderen Teilen vernachlässigbar klein und wird deshalb hier nicht berücksichtigt.

Es gilt (Kapitel 2.2.1)

$$\Delta n = \chi f_c \Delta n_c^0 + (1 - \chi) f_a \Delta n_a^0 \quad (2.2-4)$$

$f_a$  amorpher Orientierungsfaktor

$f_c$  kristalliner Orientierungsfaktor

$\Delta n_a^0$  intrinsische Doppelbrechung der amorphen Bereiche  
bei vollständiger Orientierung ( $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1 \Leftrightarrow f = 1$ )

$\Delta n_c^0$  intrinsische Doppelbrechung der kristallinen Bereiche  
bei vollständiger Orientierung ( $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1 \Leftrightarrow f = 1$ )

$x$  Volumenanteil der Kristallbereiche

Die amorphe und die kristalline Dichte sind aus der Literatur bekannt. Die Gesamtdichte kann mit einer Dichtegradientensäule experimentell bestimmt werden. Die Gesamtdoppelbrechung lässt sich mit dem Polarisationsmikroskop über den Gangunterschied des ordentlichen und des außerordentlichen Strahls bestimmen.

### 6.7.5 Zugprüfung

Die Zugprüfung der Fasern wurde mit einem vollautomatischen Zugprüfgerät Statimat M der Firma Textechno durchgeführt. Die Fasern, die mit einer Spinnengeschwindigkeit bis zu 1500 m/min hergestellt worden sind, wurden wegen ihrer starken Dehnung mit einer Einspannlänge von 10 cm und ab 1500 m/min mit einer Einspannlänge von 20 cm gemessen. Die Reißzeit betrug bei allen Zugversuchen 20 Sek.. Durch Abwiegen von je 100 m Fasermaterial wurde der Anfangstiter bestimmt. Die angegebenen Höchstzugkräfte sind Mittelwerte aus jeweils 20 Zugversuchen.

## 7 Tabellenanhang zu den Fasereigenschaften

Tabelle 7-1: Amorphe und kristalline Orientierung von undotierten unverstreckten PET-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	P2 online	P2 indirekt	P2 indirekt	P2 indirekt	P2 indirekt	P2 kristallin
[m/min]	intrinsisch	[1] $n^\circ(c/a) =$	[2] $n^\circ(c/a) =$	[3] $n^\circ(c/a) =$	[4] $n^\circ(c/a) =$	
undotiert		0,22/0,275	0,29/0,207	0,24/0,265	0,28/0,120	
2000	0,188	0,087	0,116	0,091	0,2	
2500	0,244	0,116	0,155	0,121	0,267	
3000	0,314	0,164	0,217	0,17	0,375	
3500	0,391	0,218	0,29	0,226	0,5	
4000	0,394	0,193	0,216	0,19	0,393	0,9556
4500	0,391	0,189	0,172	0,179	0,315	0,9574
5000	0,37	0,156	0,05	0,127	0,123	0,9598
5500	0,351	0,154	0,011	0,114	0,067	0,9636
6000	0,309	0,189	0,031	0,146	0,108	0,9655

Tabelle 7-2: Materialeigenschaften von undotierten unverstreckten PET-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	Doppelbrechung	Dichte	Kristallinität	Feinheitsbezogene	Anfangsmodul
[m/min]		[g/cm <sup>3</sup> ]		Höchstzugkraft	[cN/tex]
undotiert				[cN/tex]	
2000	0,024	1,3407	0,0477	20,16	146,84
2500	0,032	1,3428	0,065	22,62	183,24
3000	0,045	1,3428	0,0651	24,26	216,96
3500	0,06	1,3464	0,0951	27,51	292,83
4000	0,07	1,3478	0,1063	29,42	339,05
4500	0,084	1,3591	0,2008	30,11	476,46
5000	0,098	1,3743	0,3279	33,87	586,97
5500	0,106	1,3799	0,3743	38,8	697,28
6000	0,117	1,3835	0,4043	39,65	687,42



Tabelle 7-3: Amorphe und kristalline Orientierung von dotierten unverstreckten PET-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	P2 offline	P2 offline	P2 indirekt	P2 online (*)	P2 kristallin (I)
[m/min]	extinsisch	intrinsisch	[4] n°(c/a) =	extrinsisch	
dotiert			0,28/0,120		
2000	0,231	0,232	0,183	0,213	
2500	0,327	0,302	0,25	0,26	
3000	0,392	0,361	0,375	0,319	
3500	0,465	0,422	0,483	0,378	
4000	0,462	0,44	0,289	0,38	0,95042
4500	0,447	0,424	0,222	0,368	0,95044
5000	0,422	0,392	0,125	0,332	0,95694
5500	0,397	0,371	0,236	0,288	0,96519
6000	0,382	0,35	0,178		0,96331

(\*)Messwerte aus separat durchgeführtem Spinnversuch

Tabelle 7-4: Materialeigenschaften von dotierten unverstreckten PET-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	Doppelbrechung	Dichte	Kristallinität	Feinheitsbezogene	Anfangsmodul
[m/min]		[g/cm <sup>3</sup> ]		Höchstzugkraft	[cN/tex]
dotiert				[cN/tex]	
2000	0,022	1,3419	0,0577	18,85	159,88
2500	0,03	1,3417	0,0555	20,69	179,8
3000	0,045	1,343	0,0667	22,67	207,04
3500	0,058	1,3438	0,0736	26,06	271,21
4000	0,07	1,3533	0,1525	29,88	329,15
4500	0,087	1,3653	0,2521	31,99	457,37
5000	0,1	1,3752	0,3352	34,4	582,2
5500	0,111	1,376	0,3419	36,18	667,01
6000	0,119	1,3821	0,3928	39,27	806,94

Tabelle 7-5: Amorphe und kristalline Orientierung von undotierten verstreckten PET-Fasern

Verstreckverhältnis	P2 amorph-offline	P2 amorph-indirekt	P2 kristallin
undotiert		[1] n°(c/a) = 0,22/0,275	
1,5	0,17	0,062	
2	0,225	0,124	
2,5	0,402	0,353	0,92791
3	0,517	0,356	0,94037
3,5	0,609	0,544	0,94226
4	0,636	0,584	0,9576

7-6: Materialeigenschaften von undotierten verstreckten PET-Fasern

Verstreckverhältnis	Doppelbrechung	Dichte	Kristallinität	Feinheitsbezogene Höchstzugkraft	Anfangsmodul
undotiert		[g/cm <sup>3</sup> ]		[cN/tex]	[cN/tex]
1,5	0,017	1,3423	0,0607	15,84	127,63
2	0,034	1,3443	0,0775	17,5	174,82
2,5	0,111	1,3506	0,1298	21,85	403,29
3	0,132	1,3727	0,3139	27,25	612,17
3,5	0,17	1,3772	0,3516	39,36	759,06
4	0,179	1,3788	0,3647	47,45	816,22

Tabelle 7-7: Amorphe und kristalline Orientierung von dotierten verstreckten PET-Fasern

Verstreckverhältnis	P2 amorph-offline	P2 amorph-offline	P2 amorph-indirekt	P2 kristallin
dotiert	intrinsisch	extrinsisch	[1] n°(c/a) = 0,22/0,275	
1,5	0,177	0,203	0,062	
2	0,23	0,251	0,084	
2,5	0,434	0,464	0,291	0,93746
3	0,542	0,562	0,552	0,94266
3,5	0,63	0,663	0,587	0,94267
4	0,676	0,676	0,711	0,94431

### 7-8: Materialeigenschaften von dotierten verestreckten PET-Fasern

Verstreckverhältnis	Doppelbrechung	Dichte	Kristallinität	Feinheitsbezogene	Anfangsmodul
dotiert		[g/cm <sup>3</sup> ]		Höchstzugkraft	[cN/tex]
				[cN/tex]	
1,5	0,017	1,3423	0,0605	15,9	131,43
2	0,023	1,3442	0,0765	17,34	162,72
2,5	0,105	1,3588	0,1979	23,01	403,26
3	0,169	1,3728	0,3151	28,34	660,94
3,5	0,177	1,3769	0,3493	40,87	788,01
4	0,2	1,3777	0,3557	51,23	925,91

Tabelle 7-9: Amorphe Orientierung von dotierten unverestreckten PA 6-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	P2 amorph-online	P2 amorph-offline	P2 amorph-online	P2 amorph-offline
[m/min]	extinsisch	extrinsisch	extinsisch	extrinsisch
(*)	Spinnversuch 7 (I)	Spinnversuch 7 (I)	Spinnversuch 5 (II)	Spinnversuch 5 (II)
800	0,14	0,264	0,142	0,235
1000	0,191	0,301	0,169	0,283
1500	0,219	0,382	0,216	0,395
1750	0,266	0,43	0,285	0,426
2000	0,307	0,445	0,311	0,435
2500	0,315	0,443	0,332	0,442
2750	0,295	0,432		
3000	0,233	0,402	0,236	0,424
3500	0,207	0,382	0,234	0,39
4000	0,184	0,324	0,183	0,289
4500	0,179	0,305	0,173	0,237
5000	0,174	0,297	0,171	0,226
5500	0,197	0,299	0,191	0,241
6000			0,199	0,263

(\*) Messwerte aus zwei verschiedenen Spinnversuchen

### 7-10: Materialeigenschaften von dotierten unverstreckten PA 6-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	Doppelbrechung	Dichte	Feinheitsbezogene	Anfangsmodul
[m/min]		[g/cm <sup>3</sup> ]	Höchstzugkraft	[cN/tex]
Spinnversuch 7 (I)			[cN/tex]	
800	0,0202	1,128	21,03	36,21
1000	0,0286	1,1283	21,65	38,82
1500	0,0342	1,1279	26,92	61,53
1750	0,0363	1,1286	30,32	72,79
2000	0,0327	1,1284	30,16	75,13
2500	0,0334	1,1287	29,99	81,54
2750	0,0339	1,1289	32,41	103,23
3000	0,0327	1,1292	34,07	125,9
3500	0,0336	1,1296	34,23	139,44
4000	0,034	1,1303	34,71	141,87
4500	0,0338	1,1306	36,44	143,47
5000	0,0335	1,1308	37,61	159,13
5500	0,0351	1,1316	38,79	159,98

Tabelle 7-11: Amorphe Orientierung von dotierten verstreckten PA 6-Fasern

Verstreckverhältnis	P2 amorph-offline
Spinnversuch 7 (I)	extrinsisch
1,5	0,428
2	0,556
2,6	0,587
3	0,623

### 7-12: Materialeigenschaften von dotierten verstreckten PA 6-Fasern

Verstreckverhältnis	Doppelbrechung	Dichte	Feinheitsbezogene	Anfangsmodul
Spinnversuch 7 (I)		[g/cm <sup>3</sup> ]	Höchstzugkraft	[cN/tex]
			[cN/tex]	
1,5	0,036	1,1298	27,67	64,57
2	0,0438	1,1319	36,92	95,39
2,6	0,0488	1,1338	43,02	133,31
3	0,0518	1,1346	54,02	149,63

Tabelle 7-13: Amorphe und kristalline Orientierung von dotierten unverstreckten  
PA 6.6-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	P2 amorph-online	P2 amorph-offline	P2 amorph-indirekt	P2 kristallin
[m/min]	extinsisch	extrinsisch		
800	0,124	0,154		
1000	0,126	0,196	0,1944	0,6469
1500	0,166	0,287	0,3021	0,7238
1750	0,2	0,338		
2000	0,21	0,356	0,3592	0,754
2500	0,262	0,385	0,3484	0,8127
2750	0,282	0,384		
3000	0,294	0,376	0,3816	0,8473
3500	0,295	0,291	0,358	0,8433
4000	0,286	0,202	0,373	0,8667
4500	0,292	0,189	0,3775	0,8689
5000	0,309	0,182	0,3786	0,8951
5500	0,337	0,201	0,3634	0,9072
6000	0,373	0,235	0,3504	0,9718

7-14: Materialeigenschaften von dotierten unverstreckten PA 6.6-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	Doppelbrechung	Dichte	Kristallinität	Feinheitsbezogene	Anfangsmodul
[m/min]		[g/cm <sup>3</sup> ]		Höchstzugkraft	[cN/tex]
				[cN/tex]	
800	0,0224	1,1303	0,2686	14,83	85,8
1000	0,0282	1,1321	0,2806	16,75	84,61
1500	0,0358	1,1307	0,2713	19,21	99,93
1750	0,0388			24,59	147,98
2000	0,0403	1,1324	0,2826	23,5	121,36
2500	0,0413	1,1324	0,2826	28,02	151,83
2750	0,0413	1,132	0,2799	30,81	215,07
3000	0,044	1,1322	0,2813	30,82	208,68
3500	0,04277	1,1314	0,2759	31,41	215,91
4000	0,0447	1,134	0,2933	35,46	238,47
4500	0,0449	1,1337	0,2913	31,97	209,89
5000	0,0462	1,1361	0,3073	35,54	202,56
5500	0,0473	1,1375	0,3166	35,39	232,08
6000	0,0486	1,1389	0,326	39,66	294,5

Tabelle 7-15: Amorphe Orientierung von dotierten verreckten PA 6.6-Fasern

Verreckverhältnis	P2 amorph-offline	
	extrinsisch	
1,5	0,309	
2	0,422	
2,5	0,515	
3	0,558	
3,5	0,548	

7-16: Materialeigenschaften von dotierten verreckten PA 6.6-Fasern

Verreckverhältnis	Doppelbrechung	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Kristallinität	Feinheitsbezogene	
				Höchstzugkraft [cN/tex]	Anfangsmodul [cN/tex]
1,5	0,0375	1,1311	0,274	21,94	123,11
2	0,047	1,1299	0,2659	27,17	191,27
2,5	0,0516	1,1297	0,2646	34,1	233,15
3	0,0544	1,1294	0,2626	44	276,2
3,5	0,0568	1,1298	0,2653	53,08	298,5

Tabelle 7-17: Amorphe und kristalline Orientierung von dotierten unverreckten PP-Fasern

Spinnengeschwindigkeit [m/min]	P2 amorph-online		P2 amorph-offline		P2 amorph-indirekt	P2 kristallin
	extrinsisch		extrinsisch			
500	0,256		0,354		0,0104	0,4733
800	0,312		0,42			
1000	0,437		0,596		0,2766	0,7439
1500	0,569		0,721		0,4438	0,809
1750	0,601		0,741			
2000	0,63		0,729		0,4278	0,877
2500	0,72		0,763		0,417	0,9169
3000	0,741		0,781		0,4067	0,9178
3500	0,721		0,76		0,3794	0,9345
4000	0,716		0,767		0,353	0,9394
4500	0,702		0,766		0,3025	0,9448
5000	0,688		0,766		0,2579	0,9467
5500	0,67		0,763		0,2485	0,946
6000	0,651		0,775		0,2563	0,9468

7-18: Materialeigenschaften von dotierten unverreckten PP-Fasern

Spinnengeschwindigkeit	Doppelbrechung	Dichte	Kristallinität	Feinheitsbezogene	Anfangsmodul
[m/min]		[g/cm <sup>3</sup> ]		Höchstzugkraft	[cN/tex]
				[cN/tex]	
500	0,00765	0,8907	0,4732	13,25	81,64
800	0,01297	0,8918	0,486	16,95	92,86
1000	0,01856	0,8916	0,4837	21,13	117,55
1500	0,0237	0,8925	0,4941	27,19	160,1
1750	0,0242	0,8931	0,5011	27,76	182,59
2000	0,0247	0,8951	0,5244	28,79	210,88
2500	0,0255	0,8979	0,5569	29,48	249,09
3000	0,0261	0,904	0,6279	28,03	281,69
3500	0,0262	0,9055	0,6453	27,76	300,96
4000	0,0259	0,9057	0,6476	29,15	351,89
4500	0,0254	0,9068	0,6604	25,98	366,79
5000	0,0248	0,9071	0,6639	24,7	371,71
5500	0,025	0,9087	0,6825	24,49	398,28
6000	0,025	0,9081	0,6755	23,65	400,12

Tabelle 7-19: Amorphe Orientierung von dotierten verstreckten PP-Fasern

Verstreckverhältnis	P2 amorph-offline
	extrinsisch
1,5	0,653
2	0,75
2,5	0,768
3	0,781
3,5	0,785
4	0,779

7-20: Materialeigenschaften von dotierten verstreckten PP-Fasern

Verstreckverhältnis	Doppelbrechung	Dichte	Kristallinität	Feinheitsbezogene	Anfangsmodul
		[g/cm <sup>3</sup> ]		Höchstzugkraft	[cN/tex]
				[cN/tex]	
1,5	0,0215	0,8993	0,5732	24,67	164,65
2	0,0264	0,9012	0,5953	32,85	238,94
2,5	0,0307	0,9021	0,6058	40,4	294,54
3	0,031	0,9035	0,622	46,65	367,04
3,5	0,0327	0,9043	0,6313	57,15	458,8
4	0,0349	0,9043	0,6313	70,15	587,4

## 8 Literatur

- [1] B. Gnauck, P. Fründt, Einstieg in die Kunststoffchemie, Carl Hanser Verlag, 1991
- [2] J. Merkel, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1996
- [3] G. E. McGraw, J. Polym. Sci. A-2, 1970, **8**, 1323-1336
- [4] S. Boger, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1999
- [5] R. Bonart, H. Orth, Synthesefasern, herausgegeben von B. Falkai, Verlag Chemie, 1981
- [6] H.-G. Elias, Makromoleküle, Struktur - Eigenschaften - Synthesen - Stoffe, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, 1975
- [7] R. Bonart, Kolloid Z. Z. Polym., 1966, **213**, 1-11
- [8] H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III und IV, Springer, Heidelberg, 1955 und 1956
- [9] R. S. Stein, F. H. Norris, J. Polym. Sci., 1956, **21**, 381-396
- [10] R. J. Samuels, Science and Technology of Polymer Films, herausgegeben von O. J. Sweeting, Wiley Interscience, New York, 1968
- [11] H.-G. Elias, Polymere, von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen, Hüthig & Wepf Verlag, 1996
- [12] Z. W. Wilchinsky, J. Appl. Phys., 1959, **30**, 792(-792)



- [13] M. Klessinger, J. Milch, Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle, Physikalisch-Organische Chemie Bd. 3, VCH, Weinheim, New York, 1998
- [14] W. Schmidt, Optische Spektroskopie, VCH, Weinheim, New York, 1994
- [15] F. Dörr, Optische Anregung organischer Systeme, Verlag Chemie GmbH, 1966
- [16] Y. Nishijima, Y. Onogi, T. Asai, J. Polym. Sci. Part C, 1966, **15**, 237-250
- [17] D. J. Hemker, C. W. Frank, J. W. Thomas, Polymer, 1988, **29**, 437-447
- [18] M. Hennecke, J. Fuhrmann, Makromol. Chem. Makromol. Symp., 1986, **5**, 181-186
- [19] M. Hennecke, A. Kud, K. Kurz, J. Fuhrman, Colloid & Polym. Sci., 1987, **265**, 674-680
- [20] B. Clauss, D. R. Salem, Polymer, 1992, **33**, 3193-3202
- [21] J. Kiefer, Ultraviolette Strahlung, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1977
- [22] N. S. Allen, J. F. McKellar, Makromolekulare Chemie, 1978, **179**, 523-526
- [23] R. P. Daubeney, C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. London A, 1954, **226**, 531-537
- [24] Y. Takai, T. Mizutani, M. Ieda, Jap. J. Appl. Phys., 1978, **17**, 651-658
- [25] Y. Nishijima, Y. Onogi, T. Asai, Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 1967, **10**, 461-464
- [26] Y. Nishijima, J. Polym. Sci. Part C, 1970, **31**, 353-373
- [27] Y. Onogi, Y. Nishijima, Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 1971, **14**, 541-544
- [28] S. Murase, M. Hiram, Y. Nishio, M. Yamamoto, Polymer, 1997, **38**, 4577-4585

- [29] K. Sakaoku, N. Morosoff, A. Peterlin, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn., 1973, **11**, 31-42
- [30] J. Seki, Sen-I Gakkaishi, 1969, **25**, 24-33
- [31] J. Seki, Sen-I Gakkaishi, 1969, **25**, 16-23
- [32] J. Fuhrman, M. Hennecke, Colloid & Polymer Sci., 1976, **254**, 6-16
- [33] M. Hennecke, J. Fuhrmann, Colloid & Polymer Sci., 1980, **258**, 219-226
- [34] F. Pinaud, J. P. Jarry, Ph. Sergot, L. Monnerie, Polymer, 1982, **23**, 1575-1580
- [35] J. H. Nobbs, D. I. Bower, I. M. Ward, D. Patterson, Polymer, 1974, **15**, 287-300
- [36] J. H. Nobbs, D. I. Bower, I. M. Ward, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1979, **17**, 259-272
- [37] G. Le Bourvellec, L. Monnerie, J. P. Jarry, Polymer, 1986, **27**, 856-860
- [38] G. Le Bourvellec, L. Monnerie, J. P. Jarry, Polymer, 1987, **28**, 1712-1716
- [39] Ph. Lapersonne, J. F. Tassin, Ph. Sergot, L. Monnerie, G. Le Bourvellec, Polymer, 1989, **30**, 1558-1564
- [40] H.-G. Elias, Makromoleküle, Band 1: Grundlagen, Hüthing, Heidelberg, 1990
- [41] R. Brill, Z. Phys. Chem., 1943, **B53**, 61-74
- [42] D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polym. Sci., 1955, **17**, 159-177
- [43] H. Arimoto, M. Ishbashi, M. Hirai, Y. Chatani, J. Polym. Sci., 1965, **A-3**, 317-326
- [44] D. C. Vogelsong, J. Polym. Sci., 1963, **A-1**, 1055-1068

- [45] E. M. Brandburry, L. Brown, A. Elliott, D. A. D. Parry, *Polymer*, 1965, **6**, 465-477
- [46] A. Ziabicki, *Kolloid Z.*, 1959, **167**, 132-141
- [47] D. C. Prevorsek, H. J. Ostwald, *Solid State Behavior of Linear Polyesters and Polyamide*, herausgegeben von S. Fakirov, J. M. Schultz, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, N. J., 1992
- [48] *High-Speed Fiber Spinning, Science and Engineering Aspects*, herausgegeben von A. Ziabicki und H. Kawai, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991
- [49] *Polyamide, Kunststoff Handbuch*  $\frac{3}{4}$  herausgegeben von L. Bottenbruch und R. Binsack, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1998
- [50] G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento (Suppl.)*, 1960, **15**, 40-51
- [51] A. T. Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Macromol. Chem.*, 1964, **75**, 134-158
- [52] E. J. Addink, J. Beintema, *Polymer*, 1961, **2**, 185-193
- [53] J. E. Spruiell, J. L. White, *Appl. Polym. Symp.*, 1975, **27**, 121-157
- [54] M. Ahmed, *Polypropylene Fibers – Science and Technology*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1982
- [55] U. Göschel, P. Eyerer, 17. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, 2001
- [56] N. I. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1979
- [57] J. L. White, M. Cakmak, *Encycl. Of Polymer Science and Engineering Vol. 10*, herausgegeben von H.F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1987

- [58] S. Nomura, H. Kawai, I. Kimura, M. Kagiya, J. Polym. Sci. A-2, 1967, **5**, 479-491
- [59] I. Kimura, M. Kagiya, S. Nomura, H. Kawai, J. Polym. Sci. A-2, 1969, **7**, 709-724
- [60] P. J. Flory, A. D. McIntyre, J. Polym. Sci., 1955, **18**, 592-594
- [61] M. Avrami, J. Chem. Phys., 1941, **9**, 177-184
- [62] L. B. Morgan, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1954, **A 247**, 13-22
- [63] D. Turnbull, J. C. Fischer, J. Chem. Phys., 1949, **17**, 71-73
- [64] B. Wunderlich, Macromol. Phys., Vol. 1, Academic Press, New York and London, 1973
- [65] L. Jarecki, A. Ziabicki, Polymer, 1977, **18**, 1015-1021
- [66] C. W. Macosko, Rheology Principles, Measurements, and Applications, VCH, 1994
- [67] Y. Murase, A. Nagai, Advanced Fiber Spinning Technology, herausgegeben von T. Nakajima, Woodhead Pub., Cambridge, UK, 1994
- [68] J. P. Jog, J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys., 1995, **C 35 (3)**, 531-553
- [69] G. G. Guilbault, Practical Fluorescence, Marcel Dekker, INC., New York, 1973
- [70] T. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951
- [71] J. H. Dumbleton, J. Polym. Sci.: Part A-2, 1968, **6**, 795-800
- [72] R. J. Samuels, Structured Polymer Properties, Wiley, New York, 1974

- [73] V. B. Gupta, S. Kumar, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1979, **17**, 1307-1315
- [74] H. G. Zachmann, Interner Bericht
- [75] A. J. De Vries, C. Bonnebat, J. Beutemps, J. Polym. Sci., Symp. Part C, 1977, **52**, 109-153
- [76] A. Cunningham, I. M. Ward, H. A. Willis, V. Zichy, Polymer, 1974, **15**, 749-756
- [77] H. M Heuvel, R. Huisman, J. Appl. Polym. Sci., 1981, **26**, 713-732
- [78] H. Haberkorn, K. Hahn, H. Breurer, H.-D. Dorrer, P. Matthies, J. Appl. Polym. Sci., 1993, **47**, 1551-1579
- [79] J. Shimizu, N. Okui, T. Kikutani, A. Ono, A. Takaku, Sen-I Gakkaishi, 1981, **37**, No. 4, 143-152
- [80] H. M Heuvel, R. Huisman, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1981, **19**, 121-134
- [81] J. H. Bheda, J. E. Spruiell, J. Appl. Polym. Sci., 1990, **39**, 447-463
- [82] K.-P. Richter, Dissertation, Universität Regensburg, 1980
- [83] M. D. Danford, J. E. Spruiell, J. L. White, J. Appl. Polym. Sci., 1978, **22**, 3351-3361
- [84] F. P. Chappel, M. F. Culpin, R. G. Gosden, T. C. Tranter, J. Appl. Chem., 1964, 12-19
- [85] K. F. Zieminski, J. E. Spruiell, J. Appl. Polym. Sci., 1988, **35**, 2223-2245
- [86] S. Murase, K. Kakumoto, K. Kudo, Sen-I Gakkaishi, 1996, **52**, 450-456

- [87] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, herausgegeben von H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1988
- [88] R. J. Samuels: Structured Polymer Properties, John Wiley & Sons, New York, 1974
- [89] R. Kolb, Dissertation, Berichte aus der Chemie, Shaker Verlag, Aachen, 1997

# Lebenslauf

## ***Persönliche Angaben***

---

Name: Boger, geb. Grdiæ  
Vorname: Snježana  
Geburtsdatum: 24.04.1973  
Geburtsort: Karlovac, Kroatien  
Familienstand: verheiratet  
Staatsangehörigkeit: jugoslawisch  
Eltern: Gojko Grdiæ und Anka Grdiæ geb. Babiaæ

## ***Ausbildung***

---

Sep. 79 – Jun. 87	Grundschule in Karlovac, Kroatien
Sep. 87 – Jun. 91	Technologisches Schulzentrum Karlovac, Kroatien Abschluss: Abitur
Jul. 91 – Jun. 92	Eingeschrieben an der Ernährungs- und Biotechnologischen Fakultät in Zagreb, Kroatien
Nov. 91 – Aug. 92	Deutschkurs bei dem Verein für Integrations- und Bildungsarbeit e. V. in Esslingen
Okt. 92 – Jul. 98	Chemiestudium an der Universität Stuttgart Diplomprüfung im Juli 1998
Aug. 98 – Feb. 99	Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. W. Oppermann mit dem Thema: „Untersuchungen zur Bestimmung der Orientierung in den nichtkristallinen Bereichen von Polymeren mittels Fluoreszenzsonden“
Aug. 99	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. W. Oppermann am Institut für Chemiefasern der deutschen Instituten für Textil- und Faserforschung Stuttgart in Denkendorf (DITF)

---