

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT TE LEUVEN

FACULTEIT DER WETENSCHAPPEN

LABORATORIUM VOOR MACROMOLECULAIRE EN ORGANISCHE SCHEIKUNDE

**MORFOLOGIE EN SMELTGEDRAG
VAN GEDEELTELIJK-KRISTALLIJN
POLY (TETRACHLOORBISFENOL-A-ADIPAAT)**

DOCTORAATSPROEFSCHRIFT

FRANCK Francis

1976

JURY

de heren professoren

G. Smets (promotor)

H. Berghmans

A. Conix

S. De Jaegere

P. Huyskens

H. Reynaers

Mijn promotor, Professor Dr. G. Smets bood mij de gelegenheid deze studie in zijn laboratoria uit te voeren. Daarvoor ben ik hem diep erkentelijk.

Mijn dank gaat ook uit naar Professor Dr. H. Berghmans. Zijn efficiënte begeleiding en deskundige raadgevingen waren mij een grote steun. Aan Professor Dr. H. Reynaers ben ik dank verschuldigd voor zijn voortdurende aanmoedigingen en voor de geduldige assistentie bij het X-stralenwerk.

De technische hulp van mevrouw E. De Keyser, van mevrouw J. Thoen en van de heer A. Van Dormael werd sterk gewaardeerd.

Professor O. Kratky stelde een standaardstaal ter beschikking, Dr. C. Vonk bezorgde ons bereidwillig computerprogramma's en technische raadgevingen voor de evaluatie van X-stralenmetingen. Waarvoor onze oprechte dank.

Tenslotte dank ik het IWONL voor de financiële steun en de Photogravure De Schutter N.V. voor haar bijdrage in de fotografische afwerking van dit proefschrift.

Doelstelling.	1
Samenvatting.	2
1. Inleiding. PTBA en homologe polyesters.	4
Keuze van PTBA.	
1.1. Synthese.	4
1.2. Kristalliseerbaarheid en kristalstructuur.	6
1.3. Amorfe toestand.	7
1.4. Keuze van PTBA.	7
2. Kristallisatie van PTBA.	8
2.1. Kristallisatie uit de massa.	9
2.1.1. Primaire nucleatie.	9
2.1.2. Nucleatie na onvolledig opsmelten.	11
2.1.3. Kiemdichtheid.	12
2.1.4. Groeisnelheid.	14
2.1.5. Invloed van de voorbehandeling op het smeltgedrag.	16
2.2. Kristallisatie uit de opgeloste toestand.	19
2.2.1. Keuze van het oplosmiddel.	19
2.2.2. Invloed van de voorbehandelingstemperatuur.	20
2.2.2.1. Voorbehandelingstemperaturen tussen 158 en 168°C.	21
2.2.2.2. Voorbehandelingstemperaturen boven 168°C.	22
2.2.3. Kristallisatiesnelheid bij isothermische kristallisatie.	24

2.3. Besluit.	26
2.4. Experimentele technieken. Kristallisatie uit de opgeloste toestand.	27
2.4.1. Visuele waarneming.	27
2.4.2. Lichtverstrooiing.	28
2.4.3. Apparatuur.	28
3. Morfologie en smeltgedrag van PTBA.	
Experimentele technieken en evaluatiemethodes.	30
3.1. DSC-metingen.	30
3.1.1. Principe.	30
3.1.2. Kristalliniteitsgraad x_c .	31
3.1.3. Opwarmingssnelheid.	32
3.1.4. Oververhitting.	32
3.2. X-stralenmetingen.	34
3.2.1. Bereiding van stalen.	34
3.2.1.1. Dikte.	34
3.2.1.2. Stalen gekristalliseerd uit de massa.	35
3.2.1.3. Stalen gekristalliseerd uit de opgeloste toestand.	35
3.2.2. Instrumentatie.	36
3.2.2.1. Kiessigcamera.	37
3.2.2.2. Kratkycamera.	38
3.2.2.3. Verticale diffractometer.	41
3.2.2.4. Vlakke-film camera.	41

3.2.3. Interpretatie.	42
3.2.3.1. WAXS-metingen.	42
3.2.3.2. SAXS-metingen.	43
A. Polymeren als tweefazen- systemen.	43
B. Modellen.	45
a) Ideaal tweefazenmodel.	45
b) Pseudotweefazenmodel.	46
C. Verstrooiing door twee- fazensystemen. Theore- tische benadering.	46
D. Verstrooiing door polymeren. Praktische evaluatie.	49
a) Methode van Tsvankin.	49
b) Correlatiefunctie.	52
3.3. Microscopie.	56
3.3.1. Optische microscopie.	56
3.3.2. Electronenmicroscopie.	56
4. Morfologie en smeltgedrag van PTBA. Meetresultaten en bespreking.	57
4.1. Morfologie en smeltgedrag van <u>isothermisch</u> <u>uit de massa</u> gekristalliseerd PTBA.	59
4.1.1. Invloed van de kristallisatietempe- ratuur op het smeltgedrag.	60
4.1.2. Invloed van de kristallisatietempe- ratuur op de morfologie.	62

4.1.3.	Invloed van de kristallisatietijd op het smeltgedrag.	72
4.1.4.	Invloed van de kristallisatietijd op de morfologie.	74
4.1.5.	Invloed van de opwarmingssnelheid op het smeltgedrag.	76
4.1.6.	Invloed van het molecuulgewicht op het smeltgedrag.	80
4.2.	Morfologie en smeltgedrag van <u>herbakken uit de massa</u> gekristalliseerd PTBA.	83
4.2.1.	Invloed van de herbakkingstemperatuur op het smeltgedrag.	83
4.2.2.	Invloed van de herbakkingstemperatuur op de morfologie.	86
4.3.	Morfologie en smeltgedrag van <u>isothermisch uit de oplossing</u> gekristalliseerd PTBA.	90
4.3.1.	Invloed van de kristallisatietemperatuur op het smeltgedrag.	90
4.3.2.	Invloed van de kristallisatietemperatuur op de morfologie.	92
4.3.3.	Invloed van de kristallisatietemperatuur op het oplossen.	94
4.4.	Morfologie en smeltgedrag van <u>herbakken uit de oplossing</u> gekristalliseerd PTBA.	98
4.4.1.	Invloed van de herbakkingstemperatuur op de morfologie en het smeltgedrag.	98
	Besluit.	101

DOELSTELLING

De structuur met heen en weer geplooid ketens, die de morfologie van de meeste gedeeltelijk-kristallijne polymeren kenmerkt, is geen evenwichtsstructuur. Enkele algemeen gangbare principes bepalen hoe deze structuur tot stand komt en hoe ze bij opwarming naar evenwicht kan streven. Over het gedetailleerde verloop van de betrokken processen op moleculaire en supermoleculaire schaal bestaat echter geen éénduidige visie. Dit komt tot uiting in de uiteenlopende verklaringen die gegeven worden om het gecompliceerde smeltgedrag van kristalliseerbare polymeren uit te leggen.

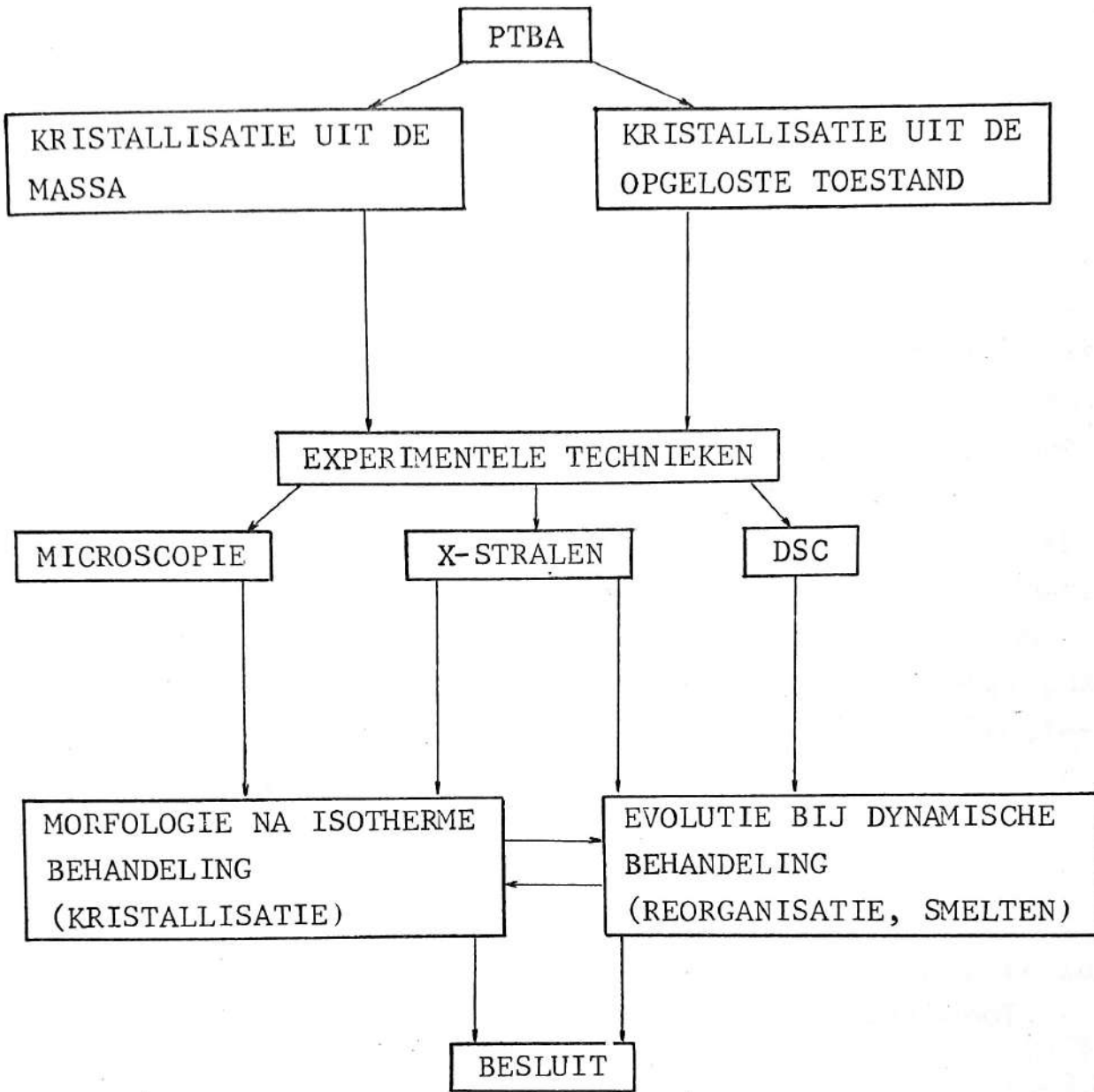
Onderliggend werk is daarom een onderzoek naar het verband tussen morfologie en smeltgedrag van poly(tetrachloorbisfenol-A - adipaat) (PTBA). De kristallisatie van dit polymeer is gemakkelijk onder controle te brengen en de lange mono-meereenheid kan de interpretatie van de morfologie vereenvoudigen. Door een gepaste keuze van de kristallisatie-omstandigheden bekomt men diverse basisstructuren, waarvan de morfologie zal worden bestudeerd. Enerzijds verwerft men op deze wijze inzicht in het kristallisatieproces, anderzijds wordt dit het vertrekpunt voor de interpretatie van het smeltgedrag. Hoe de structuur gedurende het opwarmen en smelten evolueert, zal men nagaan met een langzame herbakking.

SAMENVATTING

De supermoleculaire structuur van gedeeltelijk-kristallijne polymeren is afhankelijk van de kristallisatie-omstandigheden. Bijgevolg worden eigenschappen zoals het smeltgedrag, onder meer bepaald door de kristallisatietemperatuur en -tijd, de thermische behandeling na kristallisatie en de snelheid waarmee men het polymeer opwarmt. (1,2)

In dit onderzoek wordt het verband tussen smeltgedrag en supermoleculaire morfologie van poly(tetrachloorbisfenol-A-adipaat) (PTBA) nader bestudeerd. Dit polymeer kristalliseert vlot. Uit de onderkoelde smelt ontstaan sferulitische structuren; onderkoelen van een verdunde oplossing geeft monokristallen. Het smeltgedrag van PTBA werd onderzocht met de differentiële dynamische calorimeter (DSC); de studie van de morfologie gebeurde met X-stralentechnieken en microscopie.

De wijze van kristalliseren en de experimentele technieken werden volgens het volgende schema gecombineerd :



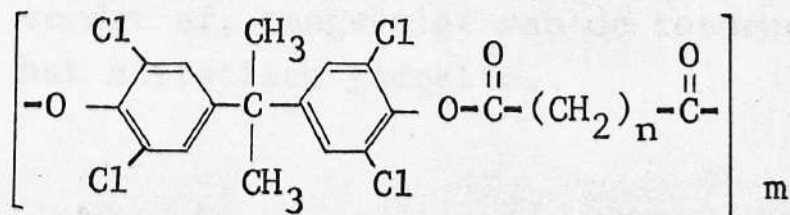
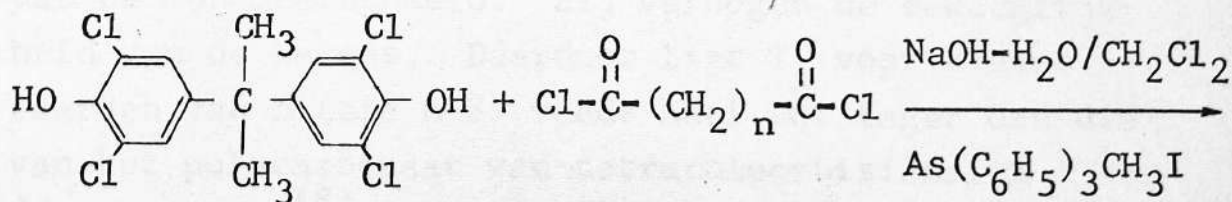
1. Inleiding : PTBA en homologe polyesters.
Keuze van PTBA.

1.1. Synthese.

Naar aanleiding van dit onderzoek werden poly(tetrachloorbisfenol-A- adipaate) (PTBA) en enkele homologe polyesters gesynthetiseerd. Men bereidt ze door interfaciale polycondensatie van 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dichloorfenyl)-propan (tetrachloorbisfenol-A) met een alifatisch dizuurchloride. ⁽³⁾

Bij deze polycondensatie wordt het zuurchloride in dichloormethaan opgelost en het diol samen met natriumhydroxyde in water (molaire verhouding diol/NaOH = 1/2). De reactie grijpt plaats aan het scheidingsvlak tussen de twee niet-mengbare oplossingen. ⁽⁴⁾ Als tensioactieve katalysator ^(5,6) gebruikt men trifenylmethylarsoniumiodide. De hydrolyse van het zuurchloride wordt vertraagd door de reactie bij -2°C uit te voeren. De opbrengst ligt tussen 70 en 90%. Het bekomen polymeer wordt gezuiverd door het enkele keren op te lossen in dichloormethaan en neer te slaan in methanol.

Schematisch kan de reactie als volgt voorgesteld worden :



In het geval van poly(tetrachloorbisfenol-A- adipaat) (PTBA), ($n = 4$) varieert het getalgemiddeld molecuulgewicht tussen 5.000 en 15.000, d.w.z. 10-30 (= m) monomeereenheden per molecule PTBA. De glasovergangstemperatuur T_g werd afgeleid uit DSC-metingen en bedraagt 100°C .

In het vervolg worden PTBA-stalen gekarakteriseerd met behulp van hun intrinsieke viscositeit $[\eta]$ in dl/g. Deze werd bij 25°C gemeten in een capillaire Desreux-Bischoffviscosimeter. ⁽⁷⁾ Het solvent was tetrachloor-ethaan. Tabel 1 en figuur 1 geven het verband tussen $[\eta]$ en het getalgemiddeld molecuulgewicht \overline{M}_n . \overline{M}_n werd bepaald door dampspanningsosmometrie in chloroform bij 25°C (Mechrolab 301 A).

De reactie werd ook uitgevoerd met de zuurchlorides van :

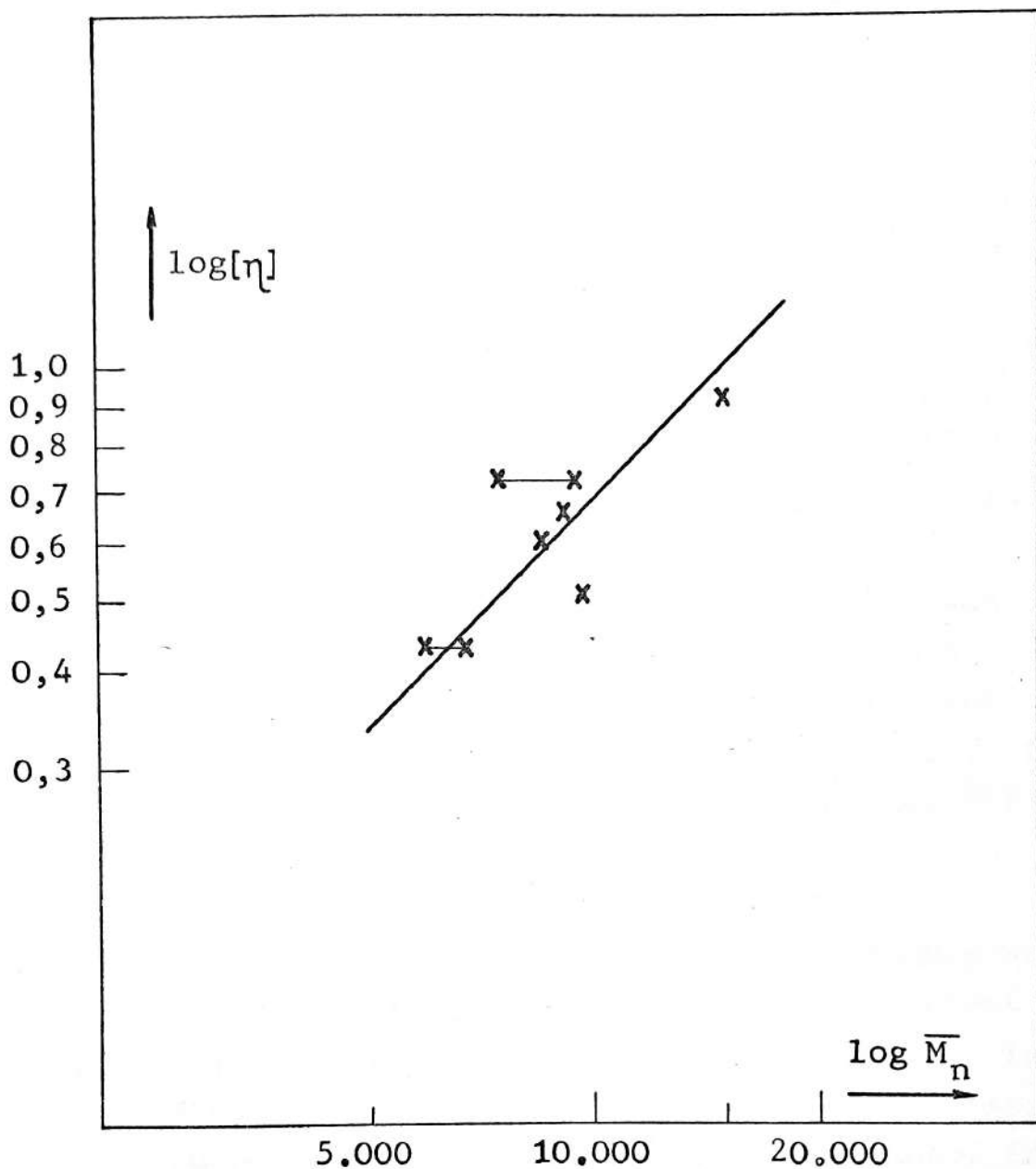
barnsteenzuur	($n=2$)	PTBSu	$T_g = 116^\circ\text{C} - 138^\circ\text{C}$
glutaarzuur	($n=3$)	PTBGlu	$T_g = 95^\circ\text{C}$
pimelinezuur	($n=5$)	PTBPi	$T_g = 88^\circ\text{C}$
sebacinezuur	($n=8$)	PTBSe	$T_g = 66^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$

n is het aantal CH_2 -groepen in het alifatisch gedeelte van de monomeereenheid. Zij verhogen de beweeglijkheid van de ketens. Daardoor ligt T_g voor kleine waarden van n (zie $n=2$) reeds heel wat lager dan die van het polycarbonaat van tetrachloorbisfenol-A ($T_g = 217^\circ\text{C}$) ⁽⁸⁾. Naarmate n stijgt, neemt T_g nog verder af, tengevolge van de toenemende lengte van het alifatisch gedeelte.

intrinsieke viscositeit	dampspanningsosmometrie
0,44	6.000 - 6.900
0,51	9.800
0,62	8.500
0,67	9.400
0,74	7.500 - 9.000
0,93	15.000

TABEL 1. Verband tussen de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ en het getalgemiddeld molecuulgewicht \overline{M}_n .

$[\eta]$ werd bepaald met een capillaire viscosimeter (tetrachloorethaan, 25°C). $[\eta]$ in dl/g. \overline{M}_n werd bepaald door dampspanningsosmometrie (chloroform, 25°C).



FIGUUR 1. Verband tussen de logaritme van de intrinsieke viscositeit $\log[\eta]$ en de logaritme van het getalgemiddeld molecuulgewicht $\log \bar{M}_n$.

$[\eta]$ werd bepaald met een capillaire viscosimeter (tetrachloorethaan, 25°C).

\bar{M}_n werd bepaald door dampspanningsosmometrie (chloroform, 25°C).

1.2. Kristalliseerbaarheid en kristalstructuur.

Van de besproken polymeren werden films bereid door verdampen van oplossingen in dichloormethaan (1%). Na zwellen van deze films in ether, gevolgd door drogen, werd het X-stralendiffractiepatroon in het grote-hoek gebied geregistreerd. Enkel de polymeren waarvoor n een even waarde heeft, vertonen na deze behandeling tamelijk scherpe diffractieringen, karakteristiek voor kristallijne ordening (tabellen 2a en 2b); PTBGlu en PTBPI daarentegen gaven alleen diffuse strooiing, eigen aan de amorfe toestand. Zwellen in een arm oplosmiddel (ether) was overigens de enige techniek die in drie gevallen $n = 2, 4$ en 8 succesrijk was. Andere methodes zoals solventverdampen, zwellen in een goed oplosmiddel en thermische kristallisatie bleken enkel op PTBSu en PTBA toepas-
selijk.

De reden waarom de polymeren met oneven n moeilijker (of niet) kristalliseren, kon experimenteel niet nagegaan worden. Stuart-Brieglebmodellen laten vermoeden dat deze polymeren wel scherpe ketenplooien kunnen vormen, maar dat een oneven aantal CH_2 -groepen een energetisch onvoordelige of praktisch moeilijk te realiseren pakking impliceert.

Bij grote vervormingen (100% en meer) vormt geen enkel van de vijf vermelde polymeren geöriënteerde kristallijne vezels. Verder doorgedreven pogingen om PTBA te oriënteren, bleven eveneens zonder succes : trekproeven tussen kamertemperatuur en 140°C , trekproeven in solventdamp, draadtrekken uit geconcentreerde oplossingen, uitspuiten van een oplossing

$^{\circ}2\theta$	$d(\text{\AA})$	(a) I
(\pm 4,20) (b)	(\pm 21) (b)	<1
6,00	14,74	<1
(10,49) (b)	(8,43) (b)	<1
14,31	6,19	10
16,06	5,52	<1
16,85	5,26	<1
18,60	4,77	1; <1
18,45	4,81	
18,70	4,75	
20,31	4,37	6
22,45	3,96	<1
22,92	3,88	4
25,25	3,53	1
26,31	3,39	3
27,52	3,24	2
30,09	2,97	2; <1
29,77	3,00	
30,46	2,93	
(31,85) (b)	(2,81) (b)	<1
32,31	2,77	2
34,04	2,63	<1
37,27	2,41	1-2
(40,60) (b)	(2,22) (b)	<1
41,21	2,19	<1

TABEL 2a. Plaats ($^{\circ}2\theta$), roostervlakafstand d (\AA) en intensiteit I (arbitraire eenheden) voor de maxima van kristallijn PTBA bij X-stralendiffractie in het gebied der grote hoeken.

- (a) De intensiteiten werden afgemeten op diffractogrammen.
- (b) Met voorbehoud. Deze maxima werden slechts per uitzondering waargenomen.

PTBSu		PTBA		PTBSe	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
11	-11,4 zeer zwak			17,2	tamelijk sterk - sterk
8,5 - 8,7	zeer zwak			10,05	zwak
6,6	zwak			8,55	zeer zwak
5,65	sterk	6,19	zeer sterk	6,9	sterk
5,0	tamelijk zwak	5,26	zeer zwak	5,9	tamelijk sterk
4,8	tamelijk zwak	4,77	tamelijk zwak	5,3	zwak
4,25	sterk	4,37	sterk	4,95	tamelijk zwak
3,8	zwak tot matig	3,88	zwak tot matig	4,55	zeer sterk
				4,2	tamelijk sterk

TABEL 2b. Roostervlakafstand d (Å) en intensiteit I voor de maxima van kristallijn PTBSu ($n=2$), PTBA ($n=4$) en PTBSe ($n=8$) bij X-stralendiffractie in het gebied der grote hoeken tussen 4 en $25^\circ 2\theta$.

in een neerslagmiddel, uitsmeren van een oplossing op een roterende staaf en afschuiven van de smelt tussen twee glazen platen.

Het was dan ook onmogelijk de diffractiepatronen van PTBSu, PTBA en PTBSe te indiceren en gedetailleerde informatie over de kristalstructuur af te leiden.

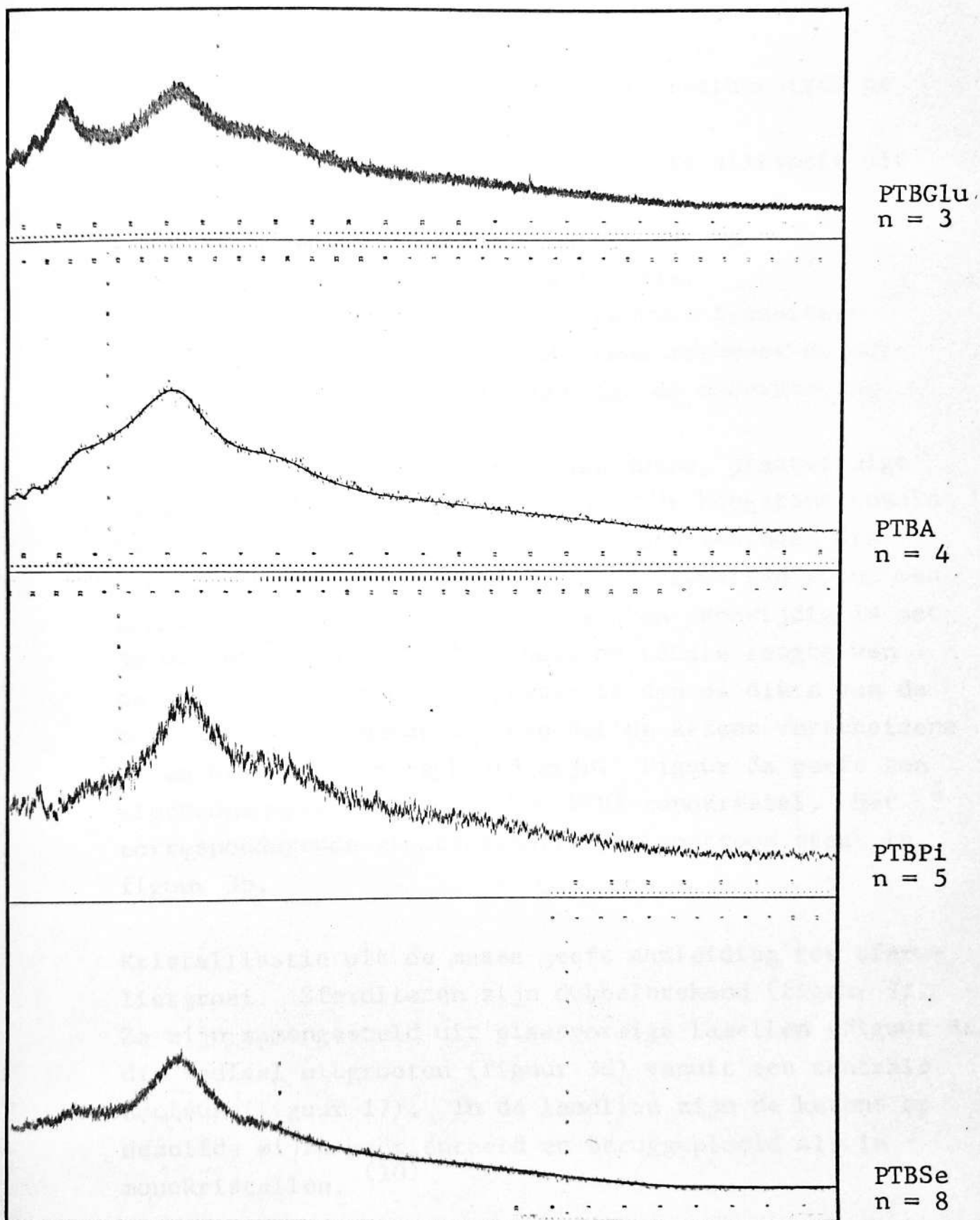
1.3. Amorfe toestand.

In de amorfe toestand is de invloed van n op de conformatie gering. Dit blijkt uit figuur 2 waar de grote-hoek strooiing van amorf PTBGlu, PTBA, PTBPI en PTBSe wordt afgebeeld. Plaats en relatieve intensiteit van de diffuse maxima blijven nagenoeg ongewijzigd.

De dichtheid van amorf PTBA, gemeten door flottatie in KI-oplossingen ⁽⁹⁾, bedraagt $\rho_a = 1,374 \text{ g/cm}^3$.

1.4. Keuze van PTBA.

Onder de besproken polyesters stelt PTBA het minst problemen voor kristallisatie uit de massa. Daarom werd het tot voorwerp van dit onderzoek gekozen. De grote lengte (21 Å) van de monomeereenheid is een tweede interessant aspect bij de studie van de morfologische karakteristieken. Deze lengte is heel wat groter dan de meetfout bij X-stralenmetingen onder kleine hoeken in het gebied dat kenmerkend is voor de morfologie van de meeste polymeren, zodat variaties met één monomeereenheid gemakkelijk kunnen waargenomen worden.



FIGUUR 2. Strooiing van X-stralen door amorf PTBGlu (n=3), PTBA (n=4), PTBPi (n=5) en PTBSe (n=8) in het gebied der grote hoeken.

2. Kristallisatie van PTBA.

Veel gebruikte methodes om polymeren isothermisch te laten kristalliseren, zijn :

- kristallisatie uit de massa (bv. kristallisatie uit de smelt)
- kristallisatie uit de opgeloste toestand
- kristallisatie door solventabsorptie.

In dit werk werden enkel de eerste twee technieken toegepast, omdat alleen met die twee methodes de morfologie éénduidig verband houdt met de onderkoeling.

Uit verdunde oplossingen ontstaan dunne, plaatvormige monokristallen. ⁽¹⁰⁾ De plaatjes zijn hoogstens enkele honderden Angström dik, met laterale afmetingen die enkele μm kunnen bedragen. In vele gevallen toont men aan dat de lengte-as van de moleculen evenwijdig is met de dikterichting. ^(10,11) Daar de totale lengte van de moleculen ($>1.000 \text{ \AA}$) groter is dan de dikte van de monokristallen, neemt men aan dat de ketens verscheidene malen heen en weer geplooid zijn. Figuur 3a geeft een electronemicrografie van een PTBA-monokristal. Het corresponderende electronendiffractiepatroon staat in figuur 3b.

Kristallisatie uit de massa geeft aanleiding tot sferulietgroei. Sferulieten zijn dubbelbrekend (figuur 7). Ze zijn samengesteld uit plaatvormige lamellen (figuur 3c) die radiaal uitgroeien (figuur 3d) vanuit een centrale nucleus (figuur 17). In de lamellen zijn de ketens op dezelfde wijze geöriënteerd en teruggeplooid als in monokristallen. ⁽¹⁰⁾

FIGUUR 3. Electronenmicroscopie op PTBA.

- 3a. Monokristallen van PTBA, bekomen door afkoelen tot kamertemperatuur van een 1 %-ige oplossing in tetralien.
- 3b. Electronendiffractiepatroon van de kristallen uit figuren 3a en 3c.
- 3c. PTBA-lamel. Uit de smelt gekristalliseerd. $T_c = 230^\circ\text{C}$, $t_c = 1$ uur.
- 3d. Sferulitische verzameling van PTBA-lamellen. Uit de smelt gekristalliseerd. $T_c = 230^\circ\text{C}$, $t_c = 1$ uur.

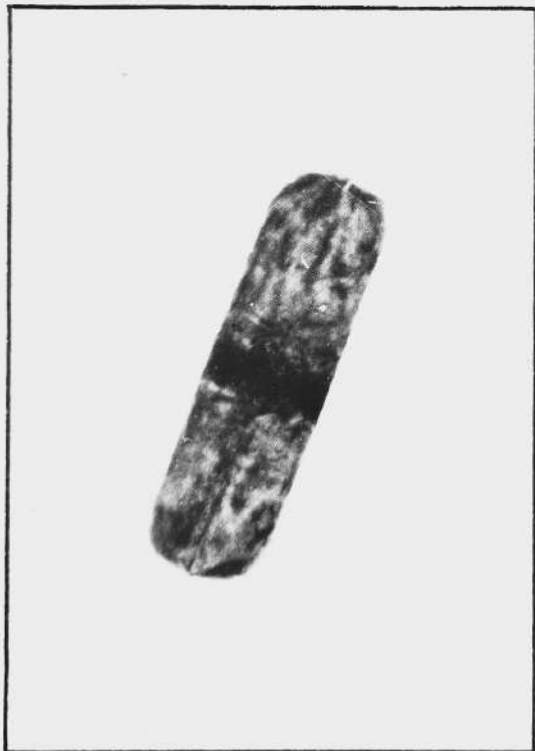


a

0,5 μm



b



c

0,2 μm



d

1 μm

FIGUUR 3.

2.1. Kristallisatie uit de massa.

Bij de kristallisatie uit de massa wordt het anorfe polymeer snel op een geselecteerde kristallisatie-temperatuur (T_c) gebracht en daar gehouden gedurende een gekozen kristallisatietijd (t_c). Het geschikte temperatuurgebied ligt tussen de glasovergangstemperatuur T_g (diffusiesnelheid van de polymeermoleculen praktisch gelijk aan nul) en het evenwichtsmeltpunt T_m° (nucleatiesnelheid gelijk aan nul). (1)

$$T_g < T_c < T_m^\circ$$

De kristallisatie gaat uit van een metastabiele toestand. Deze toestand wordt gekarakteriseerd door de onderkoelingsgraad $T_m^\circ - T_c$. De onderkoeling beïnvloedt de supermoleculaire structuur na kristallisatie. (19) De kristallisatietijd wordt gekozen in functie van de kristallisatiesnelheid bij de geselecteerde onderkoelingsgraad en in functie van de gestelde onderzoeksobjectieven.

2.1.1. Primaire nucleatie.

Het eigenlijke kristallisatieproces verloopt in twee stappen. Eerst moeten stabiele kiemen gevormd worden (primaire nucleatie). Deze nucleï groeien tot kristallen uit in een tweede door nucleatie (secundaire nucleatie) en diffusie gecontroleerd proces.

Wanneer de primaire kiemen spontaan gevormd worden tengevolge van statistische fluctuaties en onder invloed van thermodynamische drijfkrachten, spreekt men van homogene nucleatie. Veelal zijn er in

polymeren echter kristalresten of vreemde bestanddelen aanwezig, die voor een heterogene primaire nucleatie zorgen. (1,12-14) De nucleatie kan dus sterk beïnvloed worden door een eventuele structuur in de amorfe fase. (15-17)

- Om PTBA in de amorfe toestand te brengen kan men laagkristallijn polymeer, zoals men het na zuivering door neerslaan uit de synthese bekomt, gedurende een tijd t_A (voorbehandelingstijd) opsmelten bij een temperatuur T_A (voorbehandelingstemperatuur). Vervolgens laat men het staaltje snel afkoelen tot aan de kristallisatietemperatuur T_c of tot kamertemperatuur indien men de kristallisatiebewerking niet onmiddellijk kan laten volgen. Deze werkwijze werd vooral bij DSC-metingen gebruikt.
- Voor microscopisch onderzoek zijn dunne films vereist. Daartoe laat men een druppel 1 à 2 %-ige oplossing van PTBA in dichloormethaan verdampen op een glasplaatje. Na drogen past men dezelfde opwarmings- en afkoelingsprocedure toe als hierboven.
- Voor X-stralenmetingen tenslotte heeft men vlakke plaatjes nodig, ongeveer 0,2 mm dik en enkele cm^2 groot. Met de beschikbare middelen was het niet mogelijk dergelijke staaltjes te maken via een smeltproces. Daarom werd amorf PTBA, bekomen door vriesdrogen van een 5 %-ige oplossing in dioxaan, in een pers gecompriëerd ($\pm 1.500 \text{ kg/cm}^2$) tot de gewenste vorm en dikte, om het vervolgens te laten kristalliseren.

2.1.2. Nucleatie na onvolledig opsmelten ("seeding").

Dat de primaire nucleatie kan geïnduceerd worden ("seeding") op kristalresten door onvolledig opsmelten bij het amorf maken van het polymeer, (1,13,14) kan men als volgt aantonen :

De opwarming aan 10°C/min van uit de massa gekristalliseerde PTBA-sferulieten werd in gepolariseerd licht gevolgd onder de optische microscoop. Op de temperatuur van het maximum van de smeltpiek (DSC) is alle dubbelbreking verdwenen. Bij afkoelen komt het oorspronkelijke sferulietpatroon zeer snel en volledig terug, zonder vanuit een centraal punt te vertrekken. (figuur 4a) Dit betekent dat de ordening van moleculen binnen de oorspronkelijke lamellaire textuur tot in dit stadium van het smeltproces behouden blijft. Warmt men een paar graden hoger op, dan ontstaat bij afkoeling binnen de omlijning van de oorspronkelijke sferulieten een granulaire structuur van kleine sferulieten. Enkel kleinere fragmenten van lamellen zijn blijven bestaan en treden op als nuclei (figuur 4b,c en d). Men moet opwarmen tot temperaturen boven het eindsmeltpunt in DSC vooraleer alle resten van lamellen gesmolten zijn en alleen nog sferulietcentra als nuclei overblijven. Bij afkoelen zullen er op de plaats van de oude sferulieten vanuit deze nuclei geleidelijk nieuwe groeien.

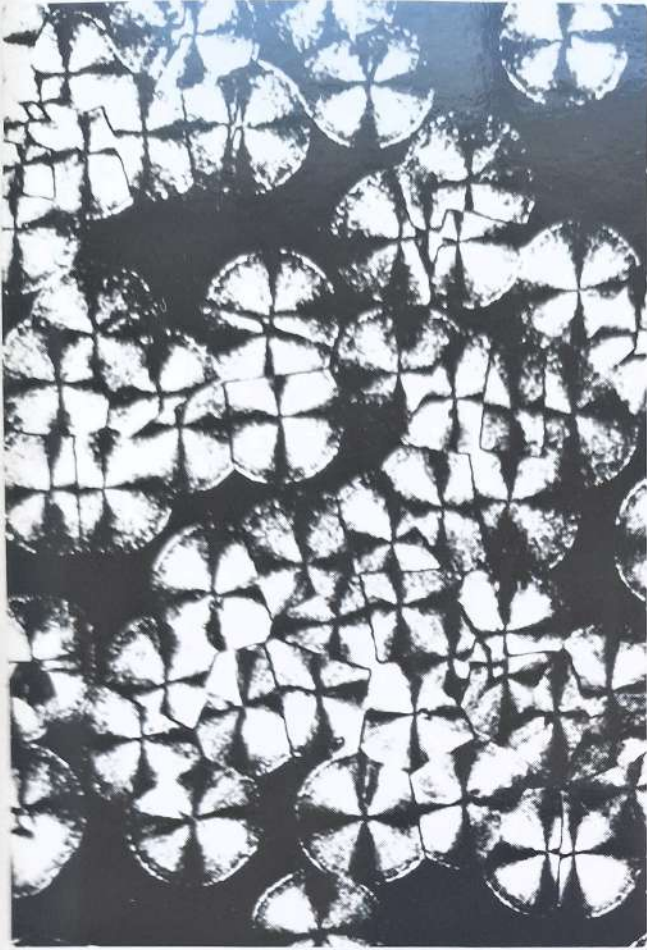
Het interval der voorbehandelingstemperaturen, waarbinnen bovenstaande fenomenen zich voordoen, belooft hoogstens 5°C. Dezelfde verschijnselen van nucleatie na onvolledig opsmelten treft men onder andere ook

FIGUUR 4. Nucleatie na onvolledig opsmelten bij de sferulitische kristallisatie van PTBA.

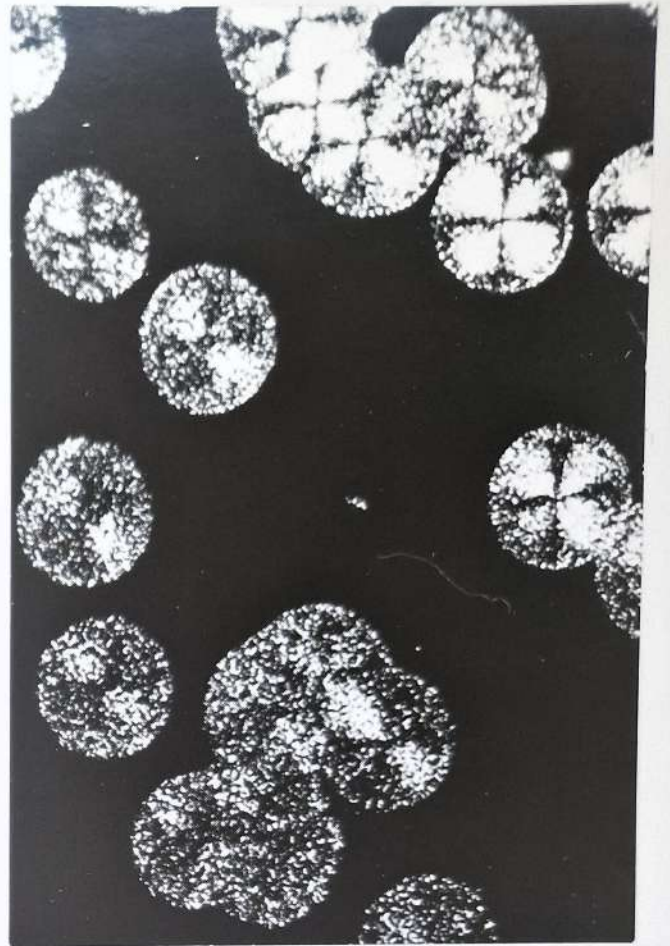
Optische microscopie met gepolariseerd licht.

PTBA $[\eta] = 0,62$ $T_c = 210^\circ\text{C}$, $t_c = 15$ min, opgewarmd aan $10^\circ\text{C}/\text{min}$ tot juist boven het smeltpunt en vervolgens snel gekoeld.

Gerangschikt van (a) tot (d) volgens stijgende voorbehandelingstemperaturen.



a



b



c



d

aan bij polyethyleen ⁽¹⁴⁾, poly(ethyleenoxyde) ⁽¹⁴⁾, polypropyleen ⁽¹⁾, isotactisch polystyreen ⁽¹⁸⁾ en bij de kristallisatie van PTBA uit verdunde oplossing (zie verder).

2.1.3. Kiendichtheid.

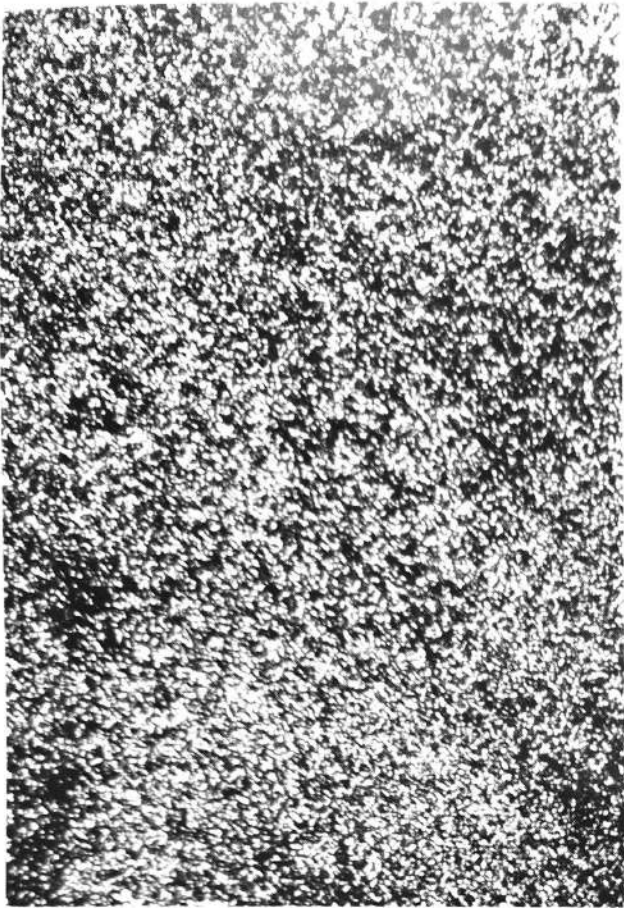
Aansluitend werd een meer gedetailleerde studie gemaakt van de invloed van de voorbehandelingstemperatuur (T_A) en -tijd (t_A) op de kiendichtheid. Staaltjes $[\eta] = 0,51$ voor optische microscopie werden gedurende 1 min en/of 5 min (t_A) opgesmolten bij 275, 280 of 285°C (T_A) (10 tot 20° boven het eindsmeltpunt in DSC).

Na afkoelen tot kamertemperatuur werden ze alle onderworpen aan eenzelfde kristallisatiebewerking $T_c = 210^\circ\text{C}$, $t_c = 15$ min. Onder de microscoop ziet men (figuur 5) dat het aantal primaire nucleï en bijgevolg het aantal sferulieten, afneemt met stijgende temperatuur en ook met toenemende tijd bij eenzelfde temperatuur. Na 5 min bij 275°C of 1 min bij 280°C hinderen de sferulieten elkaar tengevolge van de hoge kiendichtheid. Het ganse beeld wordt dan opgevuld met aaneengesloten kleine sferulieten (figuur 5a en b). Slechts na 5 min bij 280°C of 1 min bij 285°C kunnen de sferulieten ongehinderd groeien, waardoor hun eigenlijke morfologie herkenbaar wordt (figuur 5c en d). Een dergelijke voorbehandeling is dus vereist wanneer men de morfologie of de groeisnelheid van de sferulieten optisch wil bepalen.

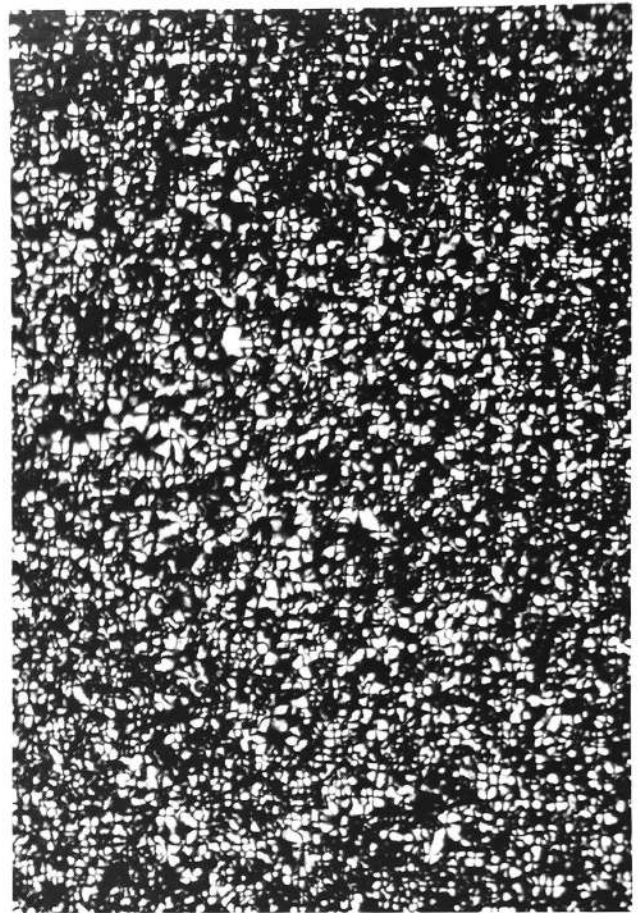
JUR 5. De primaire kiemdichtheid voor PTBA-sferu-
lieten. Invloed van de voorbehandelingstempe-
ratuur (T_A) en -tijd (t_A).

Optische microscopie met gepolariseerd licht
op PTBA $[n] = 0,51$ $T_c = 210^\circ\text{C}$, $t_c = 15$ min.

- 5a. $T_A = 275^\circ\text{C}$, $t_A = 5$ min.
- 5b. $T_A = 280^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min.
- 5c. $T_A = 280^\circ\text{C}$, $t_A = 5$ min.
- 5d. $T_A = 285^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min.



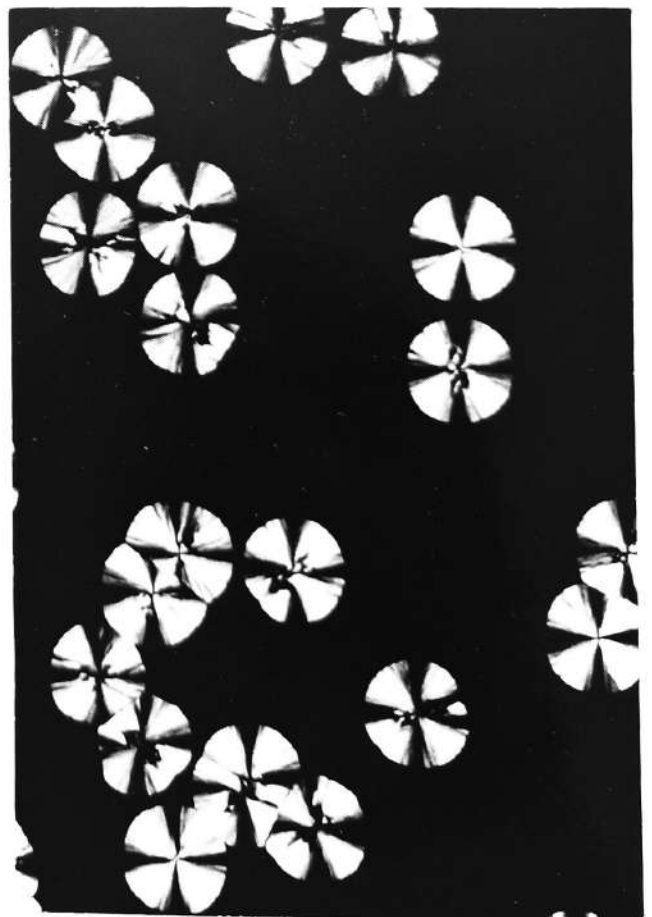
a



b



c



d

Het verband tussen kiemdichtheid en voorbehandelings-temperatuur en -tijd is irreversibel, zelfs na intermediair oplossen in en verdampen uit dichloormethaan. Dit blijkt uit de foto's 6 waarin de toestand wordt weergegeven die men bekent na $T_c = 210^\circ\text{C}$, $t_c = 15$ min, $T_A = 285^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min op PTBA $[\eta] = 0,51$, dat voorafgaandelijk 5 min was behandeld op 275, resp. 280 en 285°C en vervolgens in dichloormethaan opgelost en uitgedampt op een glasplaatje. Enkel na de bewerking op 275°C behoudt men het nucleatiegedrag van niet-behandeld PTBA (figuur 6d). De afname van de kiemdichtheid na hogere opwarmingen wijst op een irreversibele verdwijning van nucleï. Hieruit volgt dat ook deze kiemen uit kristallijn polymereermateriaal zijn opgebouwd. De aangewende voorbehandelingstemperaturen liggen 10 tot 20°C boven het eindsmeltpunt in de DSC, zodat de betrokken nucleï niet het gevolg zijn van de hoger beschreven nucleatie na onvolledig opsmelten.

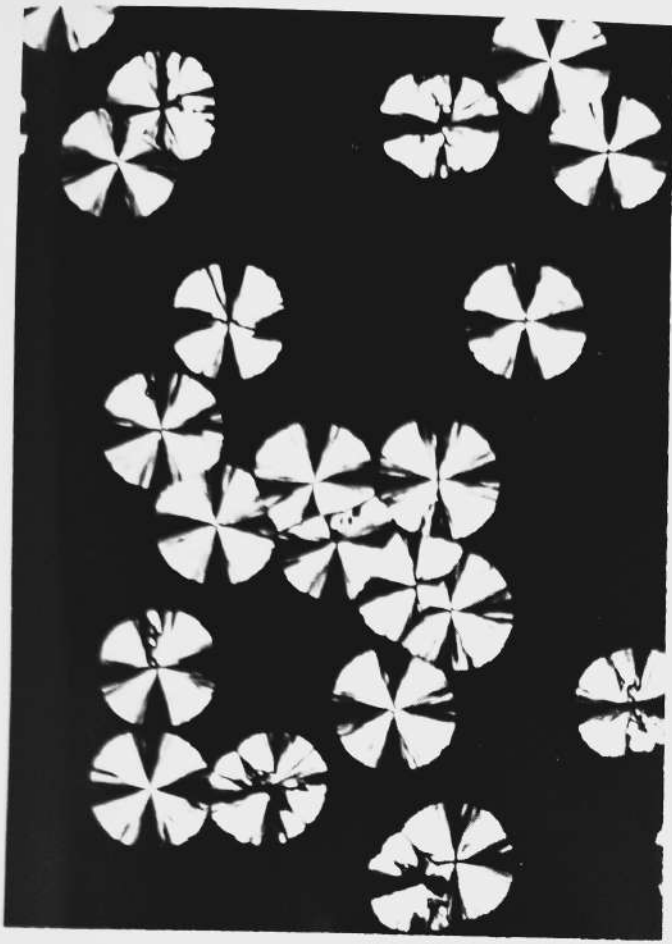
Lauritzen en Hoffman hebben aangetoond ⁽¹⁹⁾ dat de kritische dimensies voor de primaire-nucleatie centra pas merkbaar temperatuurafhankelijk worden bij kleine onderkoeling, waar de drijvende kracht Δf snel afneemt. Δf is het verschil in vrije energie tussen de onderkoelde vloeistof en het kristal.

Uit figuur 7 blijkt nu dat de kiemdichtheid voor gans het gebied der experimenteel bruikbare T_c enkel van de voorbehandelingsomstandigheden afhangt, in casu $T_A = 285^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min. Dit wijst erop dat men voor de kristallisatie van PTBA in een temperatuurdomein werkt waar de kritische afmetingen weinig temperatuurafhankelijk zijn, wat dus op een grote

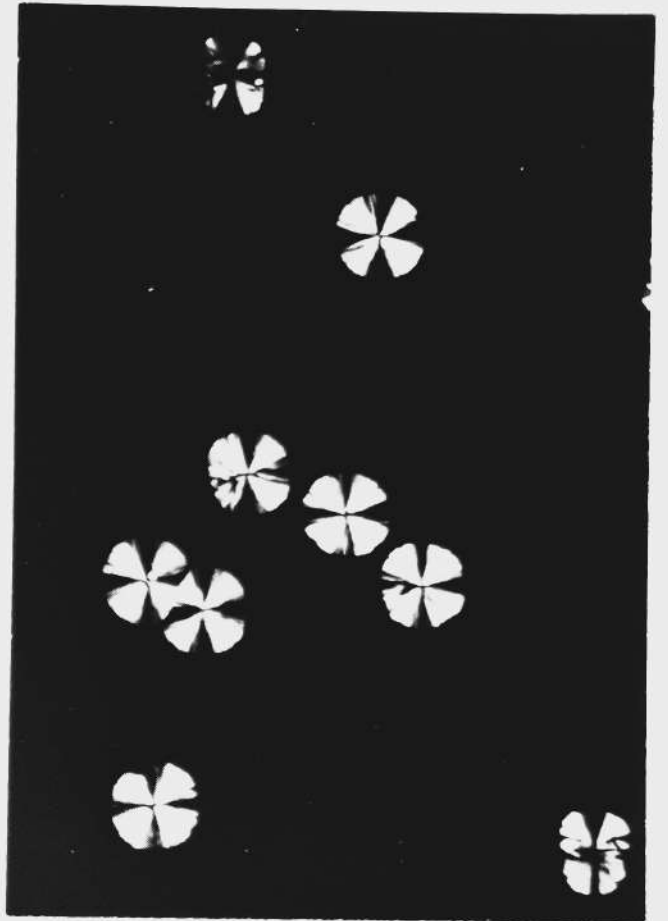
R 6. De primaire kiemdichtheid voor PTBA-sferulieten. Invloed van de voorgeschiedenis.

Optische microscopie met gepolariseerd licht op PTBA $[n] = 0,51$ $T_A = 285^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min, $T_c = 210^\circ\text{C}$, $t_c = 15$ min.

- 6a. Voorbehandeld, $T_A = 275^\circ\text{C}$, $t_A = 5$ min.
- 6b. Voorbehandeld, $T_A = 280^\circ\text{C}$, $t_A = 5$ min.
- 6c. Voorbehandeld, $T_A = 285^\circ\text{C}$, $t_A = 5$ min.
- 6d. Niet voorbehandeld.



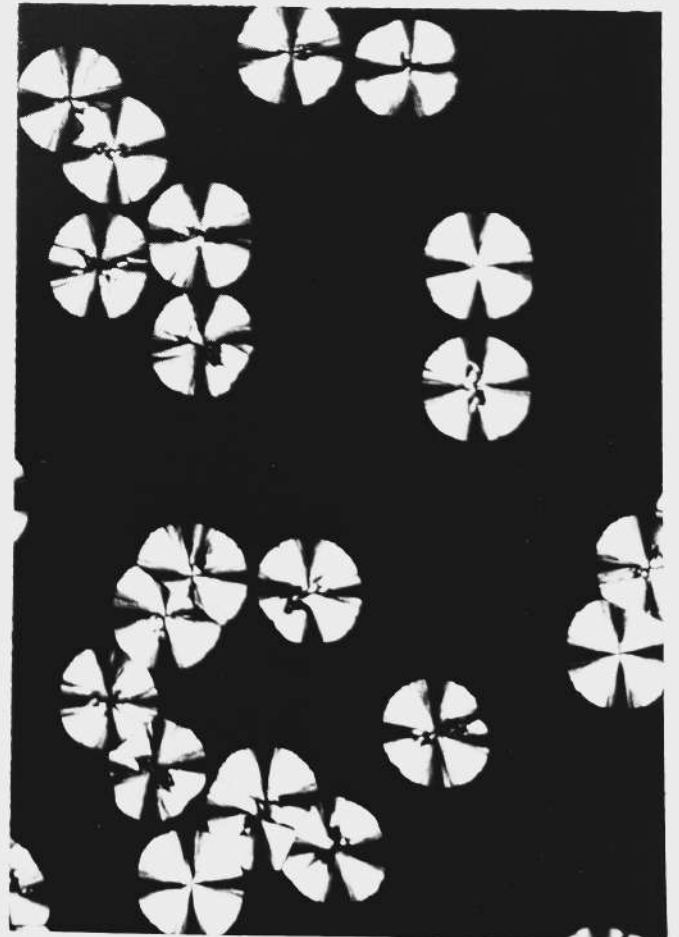
a



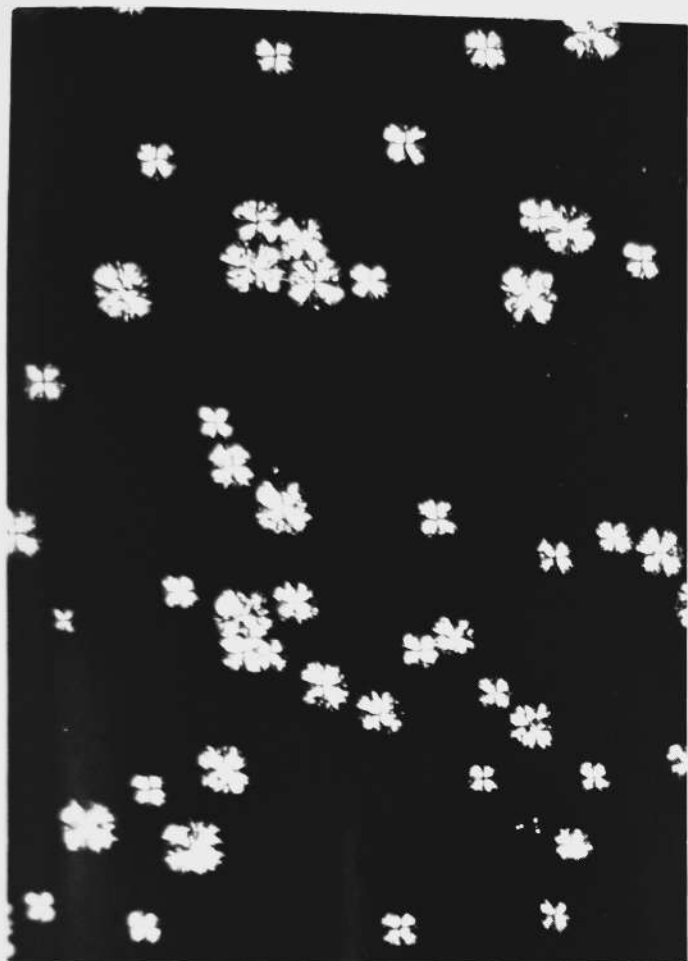
b



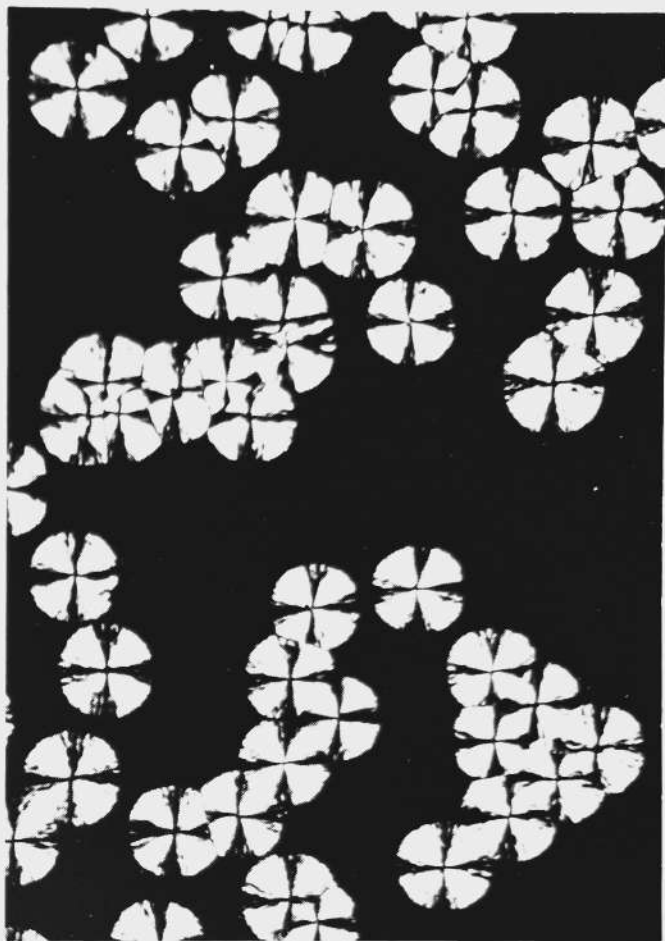
c



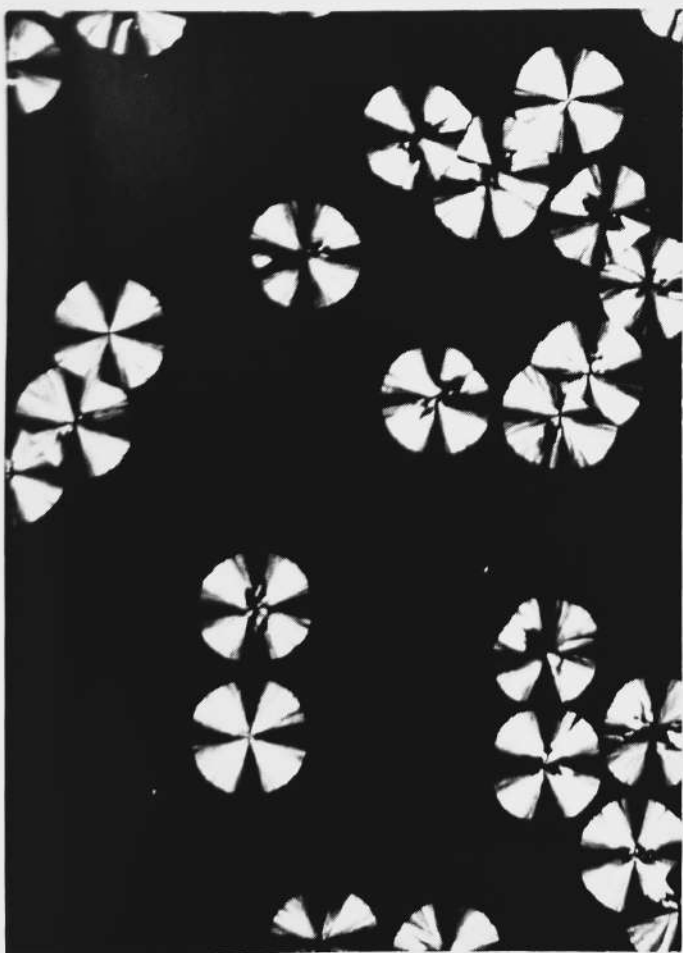
d



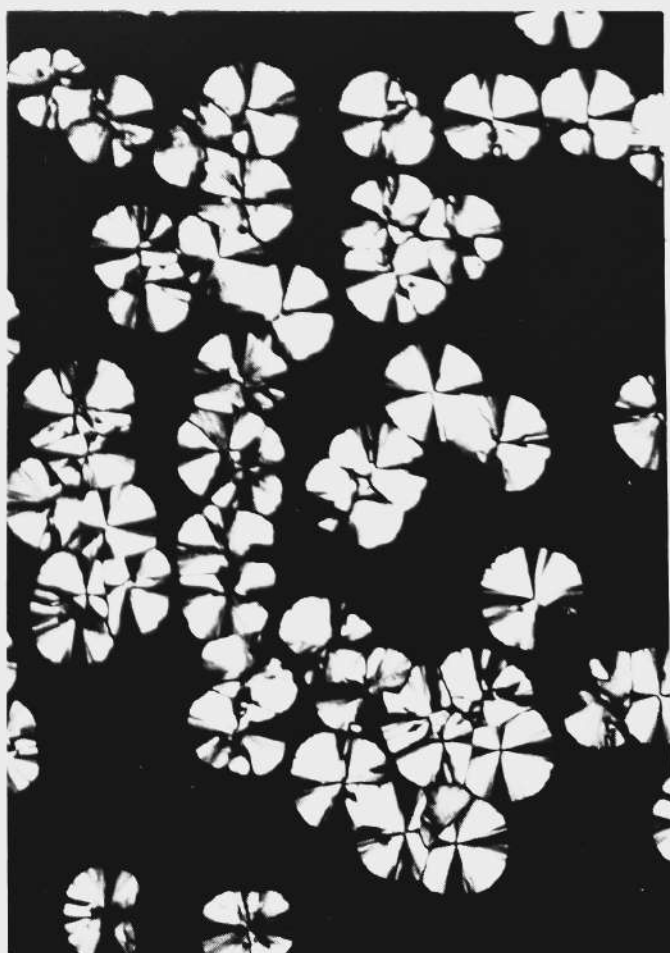
a



b



c



d

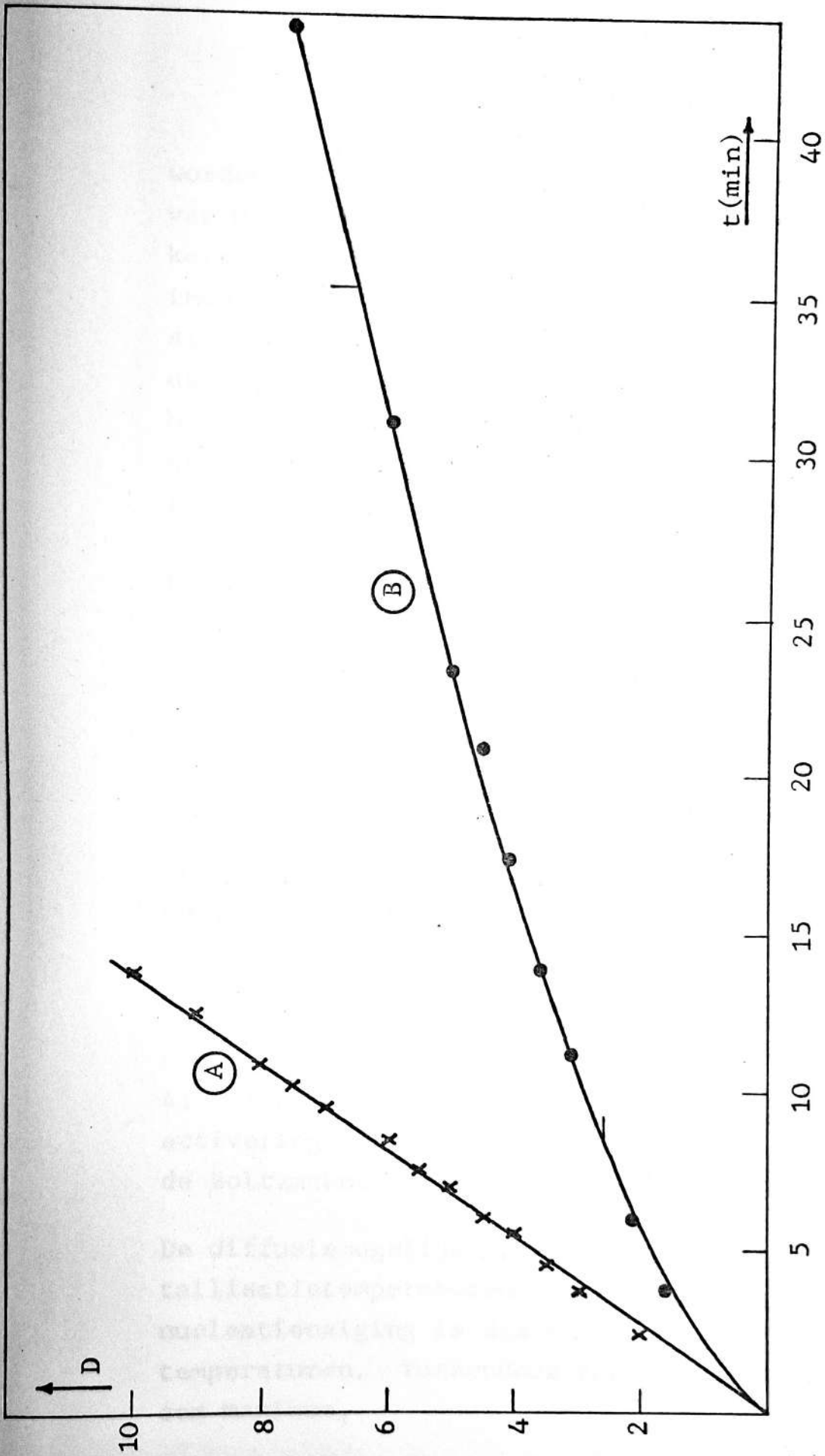
onderkoelingsgraad kan duiden.

Er is een alternatieve verklaring mogelijk, die de voorgaande niet uitsluit : de kristalresten, die de beschreven opwarmingsomstandigheden hebben doorstaan, zouden merkkelijk grotere afmetingen hebben dan de kritische afmetingen voor de aangewende kristallisatietemperaturen. Bijgevolg zouden deze nucleï effectief zijn bij alle T_c .

2.1.4. Groeisnelheid.

De kristalgroei vormt de tweede stap in het kristallisatieproces. Het groeiverloop bevestigt dat PTBA geen neiging vertoont tot spontane, homogene nucleatie. Rechte (A) in figuur 8 geeft de sferulietdiameters in functie van de kristallisatietijd voor PTBA $[\eta] = 0,62$, $T_c = 210^\circ\text{C}$, $T_A = 285^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min. Deze rechte gaat door de oorsprong, dit wil zeggen dat de groei ogenblikkelijk begint, zonder inductieperiode, wat kenmerkend is voor een heterogene primaire nucleatie. Doordat de verschillende sferulieten gelijktijdig beginnen groeien op de kristalresten die als kiemen optreden, zullen ze gedurende de verdere groei onderling praktisch alle dezelfde afmetingen hebben (zie bijv. figuur 7).

Bij de hoogste kristallisatietemperaturen groeien de sferulieten niet meer lineair aan (figuur 8, curve (B)). De afname van de groeisnelheid is een gevolg van fractionatie gedurende de kristallisatie. Immers, het getalgemiddeld molecuulgewicht is laag (± 10.000) en ketens beneden een bepaalde lengte



FIGUUR 8. Groei van de sferulietdiameters D met de kristallisatietijd t .

PTBA $[\eta] = 0,62$, $T_A = 285^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min.

(A) $T_c = 210^\circ\text{C}$, (B) $T_c = 230^\circ\text{C}$.

worden van het groeioppervlak geweerd in een stadium van moleculaire nucleatie.^(20,21) Wanneer de korte ketens niet ver kunnen wegdiffunderen, worden ze geïncorporeerd tussen de individuele lamellen die de sferulieten opbouwen, zodat ze de groei niet hinderen. Bij hoge temperaturen wordt de diffusiesnelheid van de gerejecteerde moleculen groter dan de groeisnelheid van de lamellen. Naarmate de sferulieten groter worden, stijgt daardoor de concentratie aan korte ketens aan het groeifront, en bemoeilijkt de aanvoer van kristalliseerbare moleculen.⁽²²⁾

Afgezien van het molecuulgewicht, wordt de groei door twee temperatuurafhankelijke factoren gecontroleerd : door diffusie komen de kristalliseerbare moleculen tot aan het groeifront; zij worden aan het kristal toegevoegd door tussenkomst van een nucleatiemechanisme. Turnbull en Fisher⁽⁷²⁾ formuleerden dit als :

$$G = G_0 e^{-\frac{\Delta F}{kT}} e^{-\frac{\Delta \phi}{kT}} \quad (2.1)$$

G is de sferulietgroeisnelheid; G_0 is een constante. ΔF is de activeringsenergie voor diffusie, $\Delta \phi$ de activeringsenergie voor secundaire nucleatie, k is de Boltzmannconstante.

De diffusiemogelijkheden zijn optimaal bij hoge kristallisatietemperaturen (geringe onderkoeling); de nucleatieneiging is daarentegen het grootst bij lage temperaturen. Tussendoor gaat de groeisnelheid door een maximum.

Lanza, Berghmans en Smets (24,25) onderzochten de groeisnelheid G van PTBA sferulieten in functie van de kristallisatietemperatuur. In figuur 9 (A) wordt $\log G$ voor $[\eta] = 0,74$ uitgezet in functie van T_c . De volle lijn geeft een theoretisch berekend verloop. De figuur leert dat de groeisnelheid over een ruim temperatuurgebied stijgt met T_c . Men heeft voor PTBA dus hoofdzakelijk met diffusiegecontroleerde groei te maken. Enkel bij de hoogste kristallisatietemperaturen wordt de nucleatie overwegend. Dit bevestigt de conclusie uit het nucleatiegedrag in 2.1.3., nanelijk dat de kristallisatie van PTBA uit de massa verloopt bij hoge onderkoelingen.

2.1.5. Invloed van de voorbehandeling op het smeltgedrag.

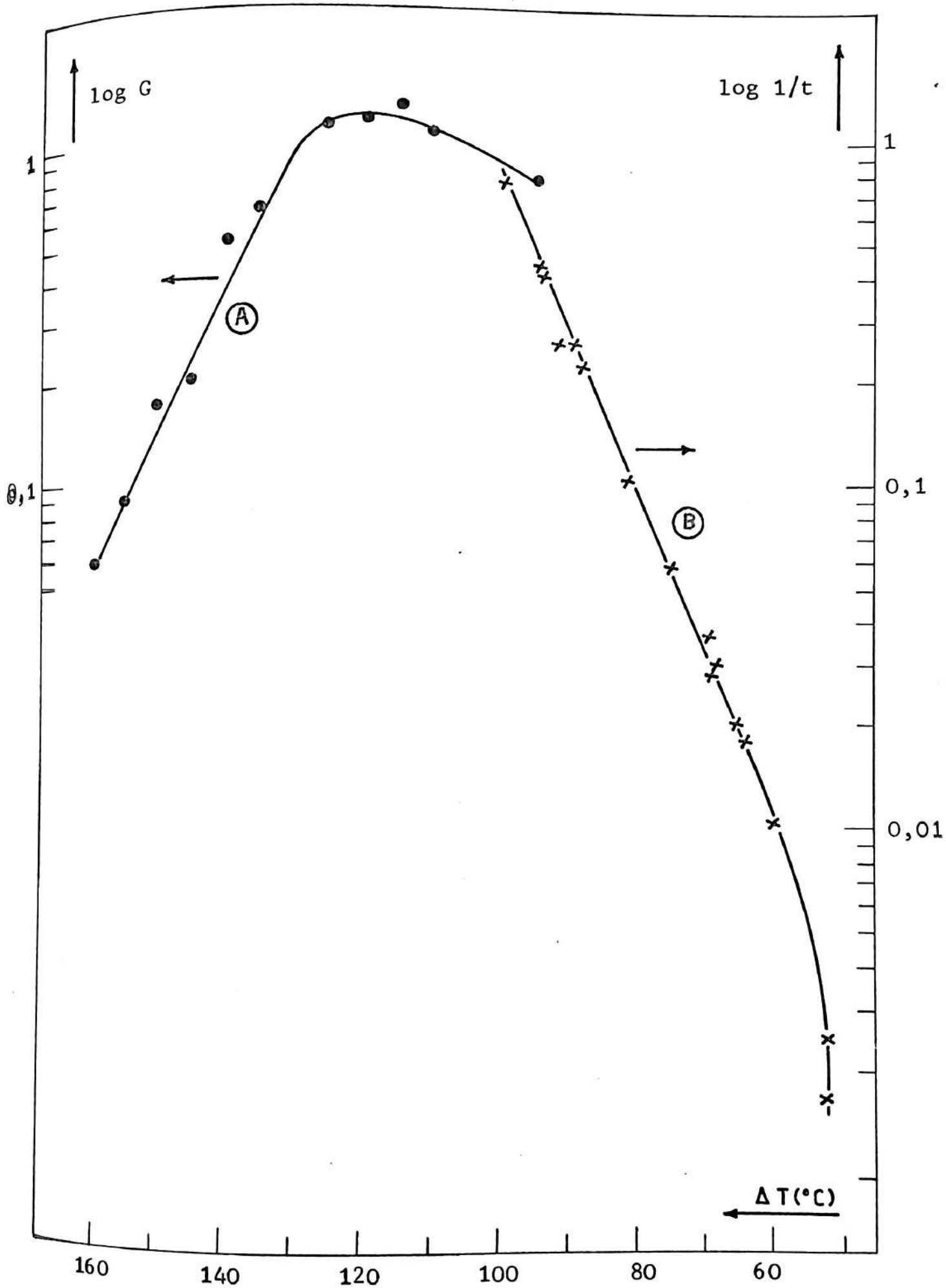
Om voor DSC metingen een verantwoorde keuze van T_A en t_A te kunnen maken, werd nagegaan of de voorbehandeling ook het smeltgedrag kan beïnvloeden. DSC-staaltjes van PTBA $[\eta] = 0,51$, die telkens 1 of 5 minuten (t_A) waren opgesmolten bij 263, 270, 280 en 285°C (T_A), werden na afkoelen tot kamertemperatuur, alle onderworpen aan eenzelfde kristallisatiebewerking $T_c = 210^\circ\text{C}$, $t_c = 30$ min. Bij opsmelten aan 8°C/min (tabel 3) valt er geen systematische variatie van de smeltpunten en de kristalliniteitsgraad te bespeuren.

De globale kristallisatiesnelheid is wel gevoelig aan de voorbehandeling. (13) Als maat voor deze kristallisatiesnelheid werd het ogenblik t_{\min} gekozen waarop de DSC-kristallisatie-exotherm door zijn minimum gaat. t_{\min} is nagenoeg gelijk aan de

FIGUUR 9. De logaritme van de kristalgroeisnelheid van PTBA in functie van de onderkoeling ΔT .

Ⓐ uit de smelt.

Ⓑ uit een verdunde oplossing in tetralien
(snelheid in arbitraire eenheden.)



FIGUUR 9.

	T_m II (°C)	T_m III (°C)	x_c	$x_s = O_{II}/O_{III}$	$t_{min.}$ (min)
t_A	1' 5'	1' 5'	1' 5'	1' 5'	1' 5'
$T_A = 263^\circ C$	251,5 250	261,5 262	0,24 0,27	0,50 0,42	(a) (a)
$T_A = 270^\circ C$	252 251,5	262 261,5	0,27 0,30	0,77 0,56	(a) (a)
$T_A = 280^\circ C$	251 251	262 263	0,25 0,26	0,59 0,50	2,7 2,5
$T_A = 285^\circ C$	251 251	262,5 263,5	0,28 0,25	0,38 0,34	7,7 7,1

TABEL 3. Invloed van de voorbehandelingstemperatuur T_A en -tijd t_A op de kristallisatie uit de massa en het smeltgedrag aan $8^\circ C/min$ van PTBA = 0,51, $T_c = 210^\circ C$, $t_c = 30 min.$

T_m II = de temperatuur bij het maximum van de smeltpiek van de oorspronkelijke kristallijne fase.

T_m III = de temperatuur bij het maximum van de smeltpiek van de gereorganiseerde kristallijne fase.

x_c = de kristalliniteitsgraad.

x_s = de stabiliteitsgraad.

$t_{min.}$ = de halfwaardetijd voor de globale kristallisatie.

(a) Korte halfwaardetijd, niet voor meting vatbaar.

halfwaardetijd voor de globale kristallisatie. Na $T_A < 280^\circ\text{C}$ is de kristallisatiesnelheid niet voor meting vatbaar, want te groot. Ze neemt af naarmate T_A stijgt.

Wegens (oppervlakte)spanningen, gewijzigde diffusiemogelijkheden en glas-polymeerinteracties in dunne films, ontstaat er een inconsistentie tussen deze metingen en de waarnemingen onder de optische microscoop. Na een behandeling $T_A = 285^\circ\text{C}$, $t_A = 5$ min bereikt men in de DSC 25% kristalliniteit in een vijftiental minuten, waar de sferulieten onder de microscoop hoogstens enkele procenten van de oppervlakte vullen. Optische waarnemingen toonden aan dat de kiemdichtheid in overigens gelijke omstandigheden in het eerste geval hoger was dan bij dunnefilm kristallisatie. Dergelijke verschillen worden ook gemeld voor andere polymeren, bijvoorbeeld polyethyleen. (1)

Verder in dit werk zal blijken dat men in de gegeven kristallisatie- en opwarmingsomstandigheden een dubbele smeltpiek krijgt. Piek II (tabel 3) wordt toegeschreven aan het smelten van het stabiele gedeelte van de oorspronkelijk bij T_c ontstane kristallijne fase; het overige deel wordt tijdens de opwarming ongezegt in een hoger smeltende fase III (reorganisatie). De stabiliteitsgraad x_s is de verhouding van de oppervlakte van smeltpiek II tot die van smeltpiek III. Hij is een maat voor de stabiliteit van de oorspronkelijk gevormde fase en gaat door een maximum voor T_A tussen 270 en 280°C .

Bijgevolg werden $T_A = 277^\circ\text{C}$ (550°K), $t_A = 1$ min aangenomen als opwarmingsparameters voor DSC-metingen.

Men vestige de aandacht op het feit dat, na een dergelijke voorbehandeling en bij een T_c van 210°C , het hele (primaire) kristallisatieproces zich in hoogstens enkele minuten voltrekt.

2.2. Kristallisatie uit de opgeloste toestand.

Bij kristallisatie uit een verdunde oplossing wordt het polymeer in een geschikt solvent opgelost bij een temperatuur T_B . Vervolgens wordt de oplossing zo snel mogelijk gekoeld tot aan de geselecteerde kristallisatietemperatuur (T_c) en daar gehouden gedurende een gekozen kristallisatietijd t_c . Het geschikte temperatuurgebied ligt tussen de evenwichtsoptoplossingstemperatuur T_S^0 (nucleatiesnelheid gelijk aan nul) en de temperatuur waarbij het polymeer in de gebruikte afkoelingsomstandigheden ogenblikkelijk neerslaat. Zoals bij kristallisatie uit de massa gaat de kristallisatie ook hier uit van een metastabiele toestand. Deze toestand wordt gekarakteriseerd door de onderkoelingsgraad $T_S^0 - T_c$. De onderkoeling beïnvloedt de supermoleculaire structuur na kristallisatie. (19,26)

2.2.1. Keuze van het oplosmiddel.

De methode vraagt een voldoende arm oplosmiddel, (10) in die zin dat er een temperatuurgebied moet bestaan waar de opgeloste toestand voor de polymeermoleculen geen thermodynamische evenwichtstoestand meer is en waar het systeem binnen redelijke tijdgrenzen naar een evenwicht streeft.

Nadat voorafgaandelijke steekproeven hadden aangetoond dat tetralien (1,2,3,4-tetrahydronaftaleen) aan deze eisen voldoet, werd het gedrag van PTBA in dit oplosmiddel visueel nagegaan om de geschikte voorbehandelings- en kristallisatievoorwaarden uit te zoeken (2.4.1.).

De bespreking die nu volgt betreft twee aspecten van het gedrag in oplossing :

- 2.2.2. - De invloed van de voorbehandelingstemperatuur T_B .
- 2.2.3. - De kristallisatiesnelheid bij isothermische kristallisatie.

2.2.2. Invloed van de voorbehandelingstemperatuur.

Het systeem polymeer-oplosmiddel werd opgewarmd tot een temperatuur T_B boven de opklaringstemperatuur T_0 . De verwarming werd dan stopgezet en tijdens de afkoeling werd de temperatuur T_{DC} genoteerd waar kristallisatie wordt waargenomen. Dat het hier wel degelijk gaat om kristallisatie en niet enkel om neerslaan van het polymeer, werd bevestigd door X-stralen- en electronendiffractie op de kristallen. De kristallisatie verloopt, zoals een dynamische kristallisatie uit de massa, over een zeker temperatuurinterval. Opdat men verschillende experimenten onderling zou kunnen vergelijken, moet men dus een bepaald stadium in het kristallisatieverloop on-dubbelzinnig kunnen vastleggen. Bij het afkoelen blijft de oplossing over een ruim temperatuurgebied volledig helder. In een interval van een vijftal graden begint zich over de ganse oplossing een vage troebel te vertonen, die dan plots uiteenvalt in een groot aantal fijne wolkjes. Om alle polymeer te laten uitkristalliseren moet men nog een tiental graden verder koelen. De temperatuur waarbij de eerste wolkjes verschijnen, hangt niet af van het feit of er al dan niet geroerd wordt en ze biedt de

vereiste reproduceerbaarheid ($\pm 1^\circ\text{C}$). Ze werd dan ook als dynamische-kristallisatie temperatuur T_{DC} gekozen.

De betekenis van deze keuze werd nagegaan aan de hand van lichtverstrooiingsexperimenten (2.4.2.).

In figuur 10a wordt het verband aangegeven tussen de voorbehandelingstemperaturen T_{B}^{i} en de corresponderende dynamische-kristallisatie temperaturen T_{DC}^{i} . De metingen verliepen volgens het schema in figuur 10b. Men onderscheidt twee gebieden in figuur 10a :

- Ⓘ $158^\circ\text{C} < T_{\text{B}} < 168^\circ\text{C}$: T_{DC} neemt snel af met T_{B} .
- Ⓜ $T_{\text{B}} > 168^\circ\text{C}$: T_{DC} neemt aanvankelijk minder snel af met T_{B} .

2.2.2.1. Voorbehandelingstemperaturen tussen 158 en 168°C.

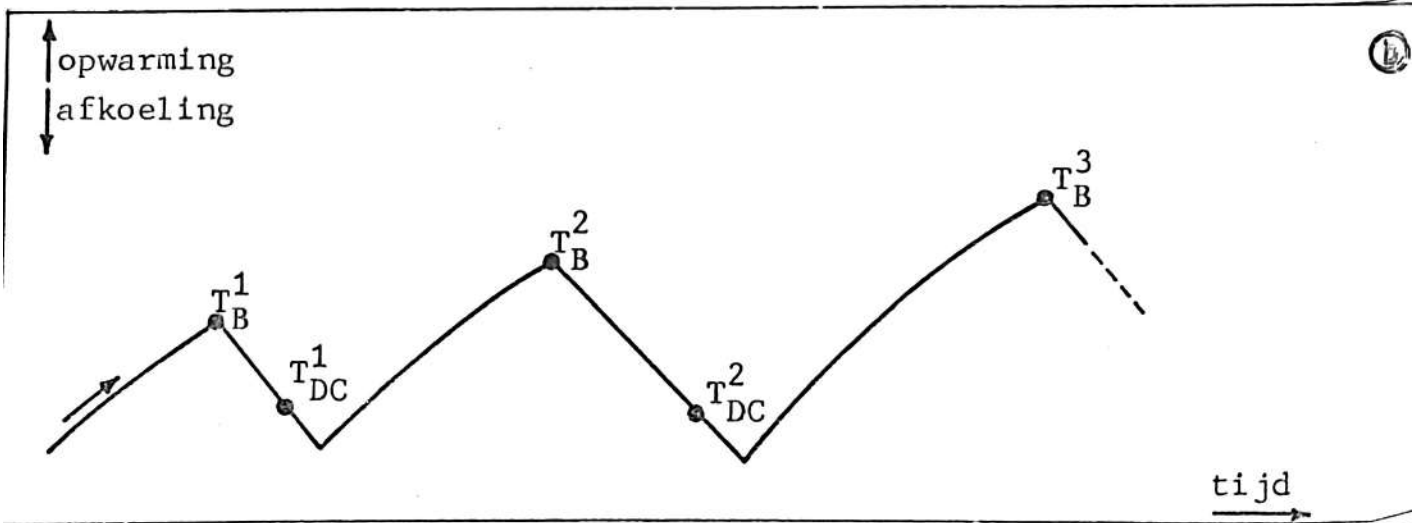
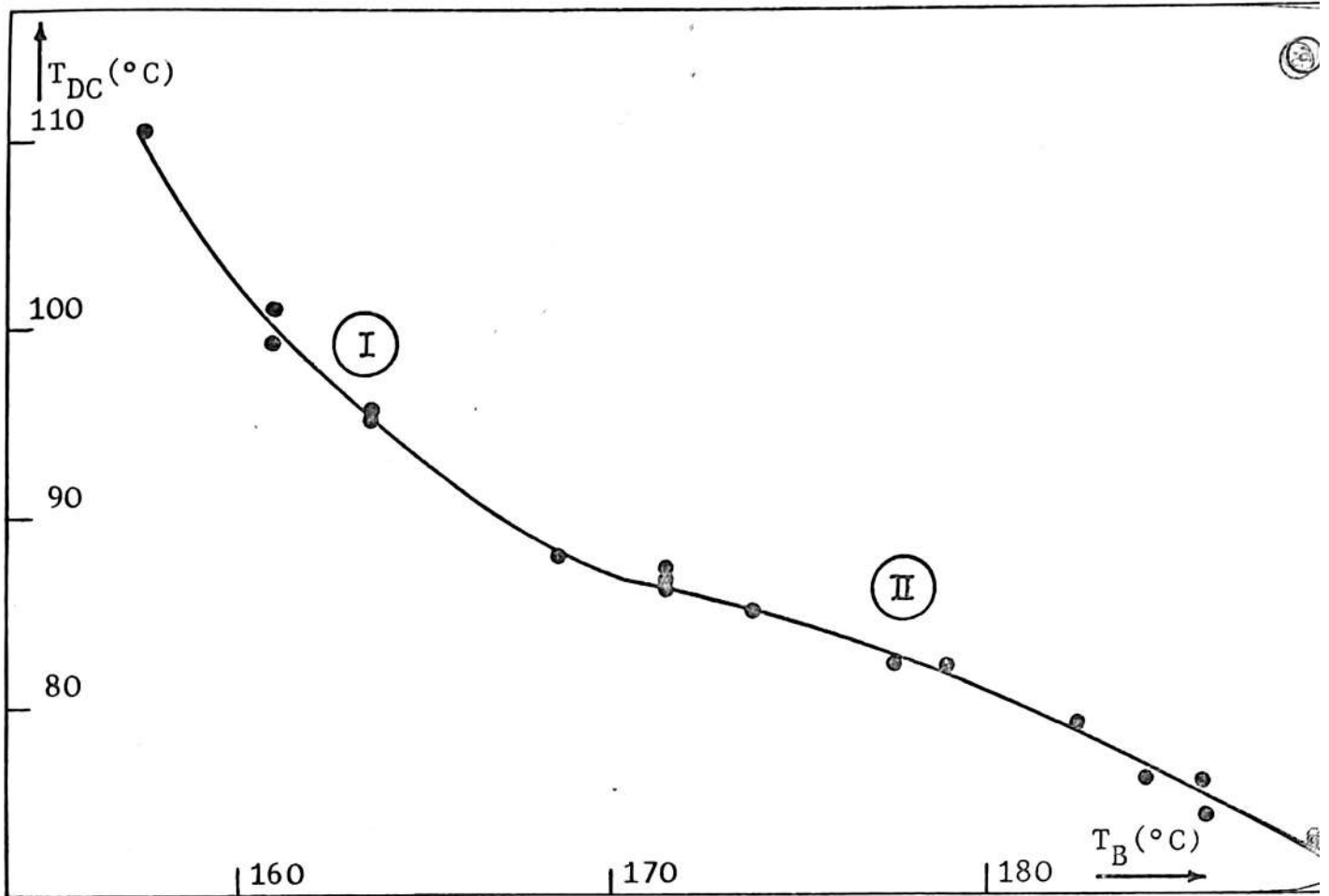
PTBA-vlokken bekomen door neerslaan in methanol van een oplossing in dichloormethaan, verdwijnen tussen 153° en 158°C geleidelijk voor het oog.

Bij het doorlopen van schema 10b, werd de eerste opwarming onderbroken bij $T_{\text{B}}^{\text{i}} = 158^\circ\text{C}$.

Tijdens het afkoelen neemt men reeds bij 110°C (T_{DC}^{i}) de eerste sporen van kristallisatie waar.

Wanneer men in de volgende stappen T_{B}^{i} opdrijft, neemt T_{DC}^{i} snel af. Dit resulteert in een steile helling in het betrokken gebied Ⓘ van figuur 10a.

Men bekomt dezelfde resultaten wanneer men bij elke stap met een verse oplossing vertrekt, in plaats van alle experimenten op een zelfde oplossing uit te voeren zoals schema 10b suggereert.



FIGUUR 10a. Dynamische-kristallisatie temperatuur T_{DC} in functie van de voorbehandelingstemperatuur T_B .

10b. Schema der bewerkingen bij het opstellen van figuur 10a.

Bij de opklaringstemperatuur (158°C) is enkel het amorfe en het minst perfecte kristallijne polymeer in oplossing gegaan en de moleculen zijn nog maar nauwelijks uit elkaar gediffundeerd. Bij afkoelen treden de kristalresten op als nucleï. Er zijn dus veel nucleï aanwezig met afmetingen waarvoor de kritische voorwaarden voor nucleatie en waarneming reeds bij hoge temperaturen vervuld zijn, d.w.z. dat T_{DC} hoog zal liggen.

Warmt men de bekomen suspensie enkele graden hoger op, dan gaat er meer kristallijn polymeer in oplossing en de ketens diffunderen verder uit elkaar. Er blijven minder kristalresten over. Bijgevolg moet men verder onderkoelen opdat aan de primaire nucleatie- en waarnemingsvoorwaarden zou voldaan zijn.

De steile helling in het gebied der lagere voorbehandelingstemperaturen (I) in figuur 10a wijst op de "geringe" perfectie van de kristalresten.

Bemerkt de analogie tussen deze verschijnselen en de nucleatie na onvolledig opsmelten ("seeding") bij de kristallisatie van PTBA uit de massa, van polyethyleen uit een oplossing in xyleen ⁽²⁷⁾ en van poly(ethyleenoxyde) uit een oplossing in dimethylformamide ⁽²⁸⁾.

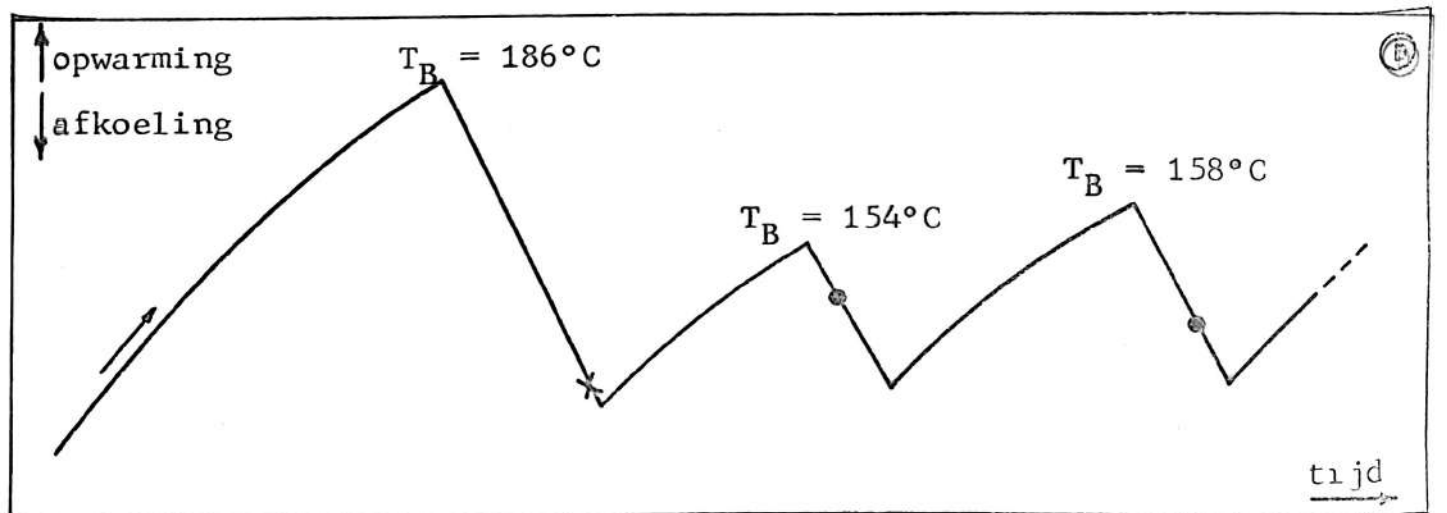
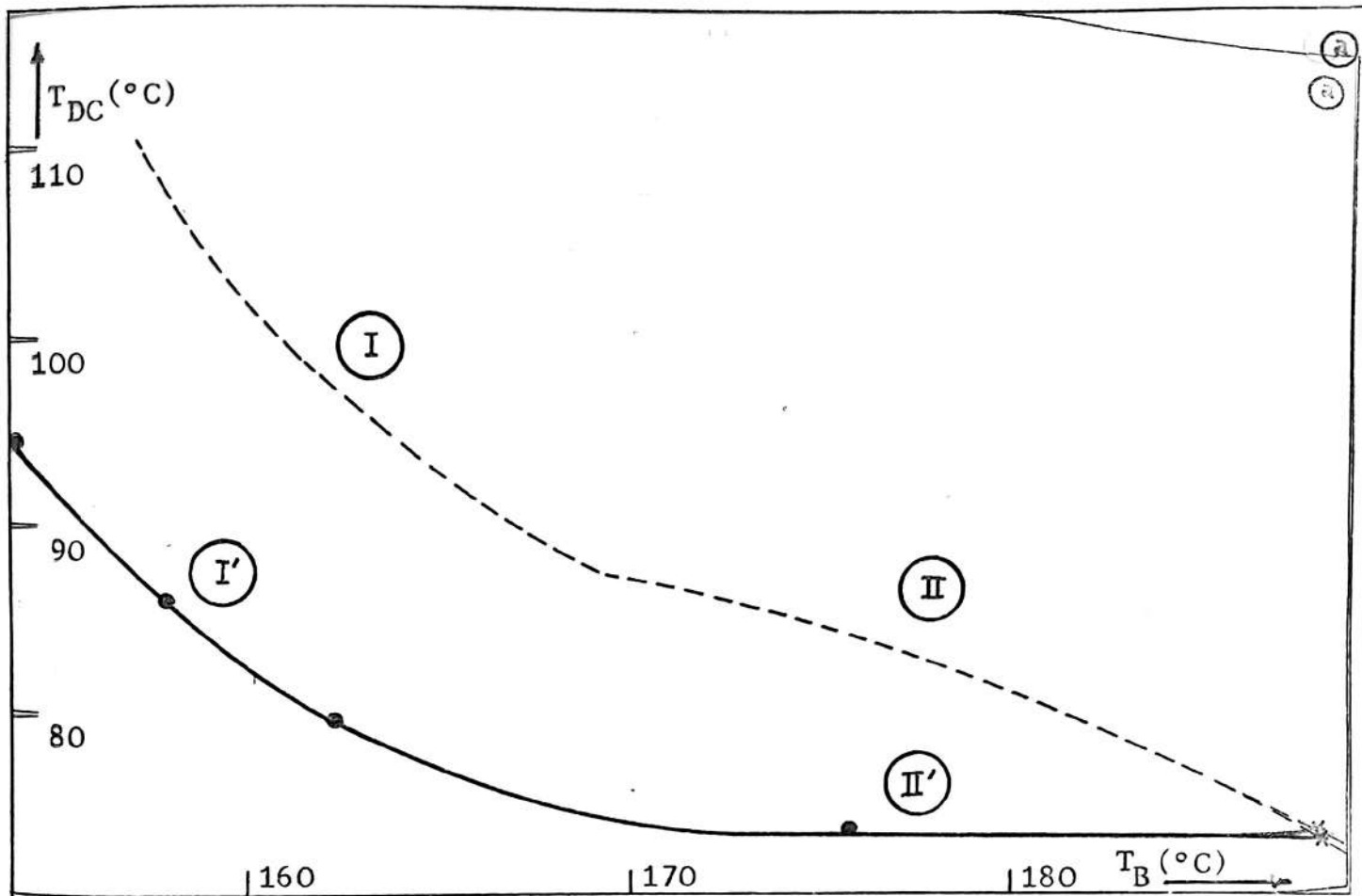
2.2.2.2. Voorbehandelingstemperaturen boven 168°C.

Na opwarming boven 168°C zijn de minder stabiele kristalfragmenten opgelost. Er blijven enkel nog

zeer perfecte polymeerkristallen en onzuiverheden over, die als heterogene kiemen werken en die de nucleatie na hoge opwarmingen bepalen. De daling van de dynamische-kristallisatie temperatuur (II) in figuur 10a wijst erop dat ook deze nucleï geleidelijk verdwijnen, maar dat hun stabiliteit groter is dan die van de kristalfragmenten.

Met de gebruikte werkvoorwaarden kan men het alternatief nucleatiemechanisme, namelijk de homogene nucleatie, uitsluiten op basis van de volgende overwegingen. Voor een bepaald systeem polymeer-oplosmiddel wordt de homogene nucleatie enkel door het moleculair gewicht en door thermodynamische parameters bepaald. Vermits men door een verandering van de voorbehandelingstemperatuur geen enkele van deze parameters wijzigt, zou dit ook de kristallisatie niet mogen beïnvloeden, in strijd met wat men experimenteel vaststelt. Verder vertoont PTBA in de smelt evenmin aanleg tot homogene nucleatie, zelfs niet bij hoge onderkoelingsgraden.

Figuur 11a toont aan dat de afbraak van de kiemen op irreversibele wijze geschiedt. Ze geeft het gedrag weer van een oplossing die eerst opgewarmd werd tot 186°C en daarna afgekoeld tot kristallisatie (x). Deze oplossing doorliep dan een reeks opwarmings- en afkoelingsbewerkingen in de zin der toenemende T_B tussen 150°C en de oorspronkelijke voorbehandelingstemperatuur van 186°C (figuur 11a (*)). Figuur 11b geeft een schema van de volgorde der bewerkingen. Ter vergelijking wordt in figuur 11a ook de curve uit figuur 10a



FIGUUR 11a. Dynamische-kristallisatie temperatuur T_{DC} in functie van de voorbehandelingstemperatuur T_B , na een voorbehandeling bij $T_B = 186^\circ\text{C}$. Ter vergelijking wordt de curve uit figuur 10a in streeplijn aangegeven.

11b. Schema der bewerkingen bij het opstellen van figuur 11a.

afgebeeld (in streeplijn). Uit figuur 11a blijkt dat men teruggebracht wordt tot de toestand na $T_B = 186^\circ\text{C}$, van zodra de kristalfragmenten opgelost zijn ($T_B > 165 - 170^\circ\text{C}$).

Men kan dus stellen dat de nucleatie van PTBA na het verdwijnen van de kristalfragmenten enkel functie is van de maximale temperatuur die de oplossing ooit bereikt heeft. Noteer weer de treffende gelijkheid met de vaststellingen op PTBA gekristalliseerd uit de massa (2.1.3.).

Waar opwarming tot een hoge temperatuur het gedrag bij lagere temperaturen wijzigt, is het omgekeerde geenszins geldig. Er werd immers reeds op gewezen dat het geen verschil uitmaakt of men de metingen die aan figuur 10a ten grondslag liggen, de ene na de andere op een zelfde oplossing uitvoert, dan wel telkens uitgaat van een nieuwe oplossing.

2.2.3. De kristallisatiesnelheid bij isothermische kristallisatie.

Tijdens de isothermische kristallisatie van PTBA uit de oplossing evolueert de turbiditeit op dezelfde wijze als tijdens de dynamische kristallisatie, zodat men ook in dit geval door visuele waarneming een bepaald stadium in het kristallisatieproces éénzijdig kan vastleggen. In tabel 4 staan de resultaten vermeld van metingen op oplossingen die, na een dynamische opwarming tot 186°C , afgekoeld werden tot aan de gewenste kristallisatietemperatuur T_c .

$T_B = 186^\circ\text{C}$		$T_B = 177,5^\circ\text{C}$	
T_c ($^\circ\text{C}$)	t	T_c ($^\circ\text{C}$)	t
86	8'		
92	14'		
91,5	14'30''		
96	22'30''		
94	23'		
97,5	27'		
104	57'	104,5	28'30''
111	1u42'		
116,5	2u40'		
117	3u15'		
116	3u30'		
120	4u48'		
122	5u30'		
126	9u30'		
133	60u		

TABEL 4. Tijdstip t waarop de eerste kristallen waargenomen worden tijdens de isothermische kristallisatie van PTBA in tetralien.

De aangegeven tijd is de tijd die verstrijkt tussen het bereiken van T_c en de waarneming van de eerste kristallen. Een lagere voorbehandelingstemperatuur ($177,5^\circ\text{C}$) leidt tot kortere tijden.

De analogie met het nucleatiegedrag in de massa suggereert dat het aantal nucleï in de oplossing enkel bepaald wordt door de voorbehandelingstemperatuur ($T_B = 186^\circ\text{C}$) en dat al deze nucleï bij alle T_c actief zijn. Dan zijn de tijden in tabel 4 omgekeerd evenredig met de groeisnelheid. $\log 1/t$ werd in figuur 9 (B) uitgezet in functie van T_c . De afname van de groeisnelheid is karakteristiek voor kristalgroei die gecontroleerd wordt door secundaire nucleatie. In oplossing stellen zich immers weinig problemen voor diffusie. Bijgevolg kan men de diffusie-term $\Delta F/kT$ in vergelijking (2.1) buiten beschouwing laten. $\Delta\phi$ bepaalt dan de temperatuur-evolutie van $\log G$.

Op basis van bovenstaande informatie (voorbehandelingstemperatuur, kristallisatietijden) kon de kristallisatie van PTBA uit de oplossing op grotere schaal doorgevoerd worden om DSC en X-stralenonderzoek toe te laten (2.4.3.).

2.3. Besluit.

Er bestaat een volstrekte analogie tussen het primaire-nucleatie gedrag van uit de massa en van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA. De kernen zijn van heterogene oorsprong, kristalfragmenten na lagere voorbehandelingstemperaturen, stabielere heterogene nuclei na hogere voorbehandelingstemperaturen. Hun irreversibele verdwijning wijst erop, dat ook deze laatste van macromoleculaire oorsprong zijn.

Zoals voor poly(ethyleenoxyde) ⁽²⁸⁾ hebben kristalfragmenten van neergeslagen PTBA (uitgangsmateriaal) een groter nucleatievermogen dan die van dynamisch uit de oplossing gekristalliseerd PTBA (vergelijk I en I' in figuur 11a) en die van isothermisch uit de massa gekristalliseerd PTBA.

In de massa wordt de verdere kristalgroei tengevolge van de hoge onderkoeling sterk beïnvloed door diffusie; in oplossing wordt hij beheerst door secundaire nucleatie.

2.4. Experimentele technieken.

2.4.1. Kristallisatie uit de oplossing. Visuele waarneming.

Om het gedrag van PTBA in tetralien visueel te bestuderen (2.2.1.), werden, in een doorkijkthermostaat met heldere silicone-olie, afgesloten proefbuisjes geobserveerd, waarin zich een polymeeroplossing (0,1 % in gewicht) en een klein magneetroerdertje bevonden. Bij lagere polymeerconcentraties wordt de visuele waarneming moeilijk; hogere concentraties zijn niet geschikt voor de beoogde bereiding van monokristalmats (zie 3.2.1.3.), omdat er door verbindingen tussen de individuele kristallen een netwerk of een gel tot stand komt. (27,29) De werkwijze heeft het voordeel dat men met kleine hoeveelheden materiaal kan werken (5 mg), maar de bekomen kristallen kunnen niet worden afgefiltreerd voor verdere studie.

Om oxydatie te voorkomen werden de oplossingen vóór het opwarmen telkens met stikstof doorspoeld. De temperaturen werden afgeleid uit ijkcurven, omdat een permanente temperatuurcontrole in de oplossing zelf onmogelijk was. Daartoe werd voor de drie gebruikte bewerkingen : opwarmen, afkoelen en isothermische kristallisatie, de temperatuur van het solvent tijdens een controleproef gemeten met geijkte thermometers en vergeleken met de temperatuur van het oliebad. De opwarmingssnelheid variëerde van 4,5°C/min rond 75°C, tot 4°C/min rond 135°C en 2°C/min rond 165°C. De afkoelingssnelheid was over gans het gebruikte temperatuurgebied constant en bedroeg 2°C/min.

2.4.2. Kristallisatie uit de oplossing. Lichtverstrooiing.

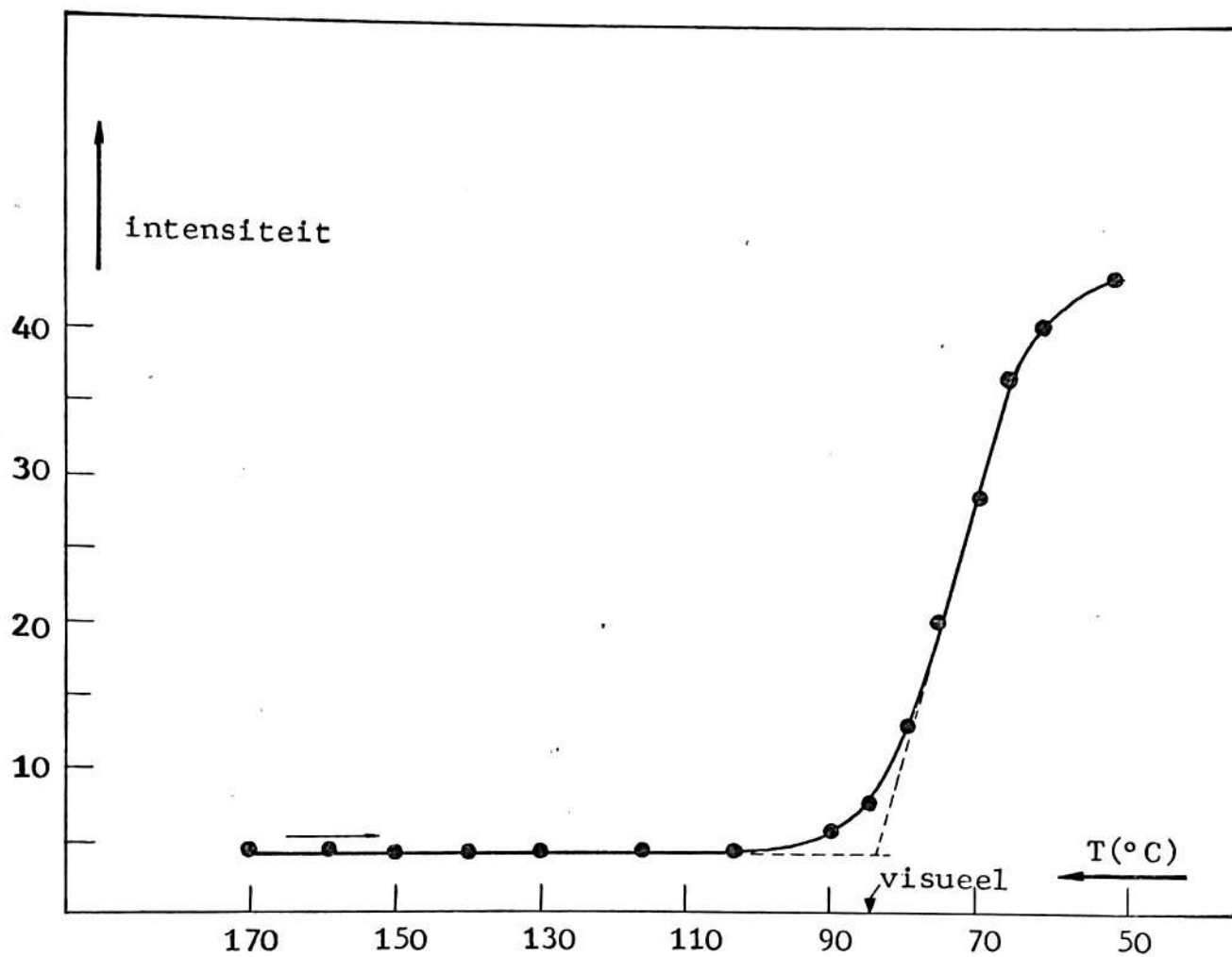
De betekenis van de visueel waargenomen dynamische kristallisatie temperatuur T_{DC} (2.2.2.) werd nagegaan met lichtverstrooiingsexperimenten.

De metingen werden uitgevoerd in een Sofica lichtverstrooiingsapparaat. In de afsluitdeksels van de glazen cellen werden openingen aangebracht om mechanisch omroeren mogelijk te maken en om het vloeistofoppervlak van de lucht af te schermen met een stikstofstroom. Tevens werd een ijkcurve opgesteld om de temperatuur van de polymeeroplossing in de cel af te leiden met behulp van de temperatuur van het thermostaatbad. De thermostaatvloeistof was poly(ethyleenglycol). Op figuur 12, waar de intensiteit van het licht verstrooid onder 90° t.o.v. de invallende bundel wordt uitgezet in functie van de temperatuur, ziet men dat T_{DC} overeenkomt met de extrapolatie van de lineaire flank in het lichtverstrooiingsverloop. Men stelt dus vast dat men door visuele observatie een bepaald stadium in de kristalgroei éénduidig kan vastleggen. De methode is trouwens ook toepasselijk op andere verdunde oplossingen, bijvoorbeeld van poly(ethyleenoxyde). (28,30)

2.4.3. Kristallisatie uit de oplossing. Apparatuur.

Voor verder onderzoek wenst men de kristallisatie van PTBA uit de oplossing op grote schaal door te voeren. Tevens wil men het oplosmiddel verwijderen.

Om te voorkomen dat eventueel nog-niet-gekristalliseerd polymeer zich op de gevormde kristallen zou

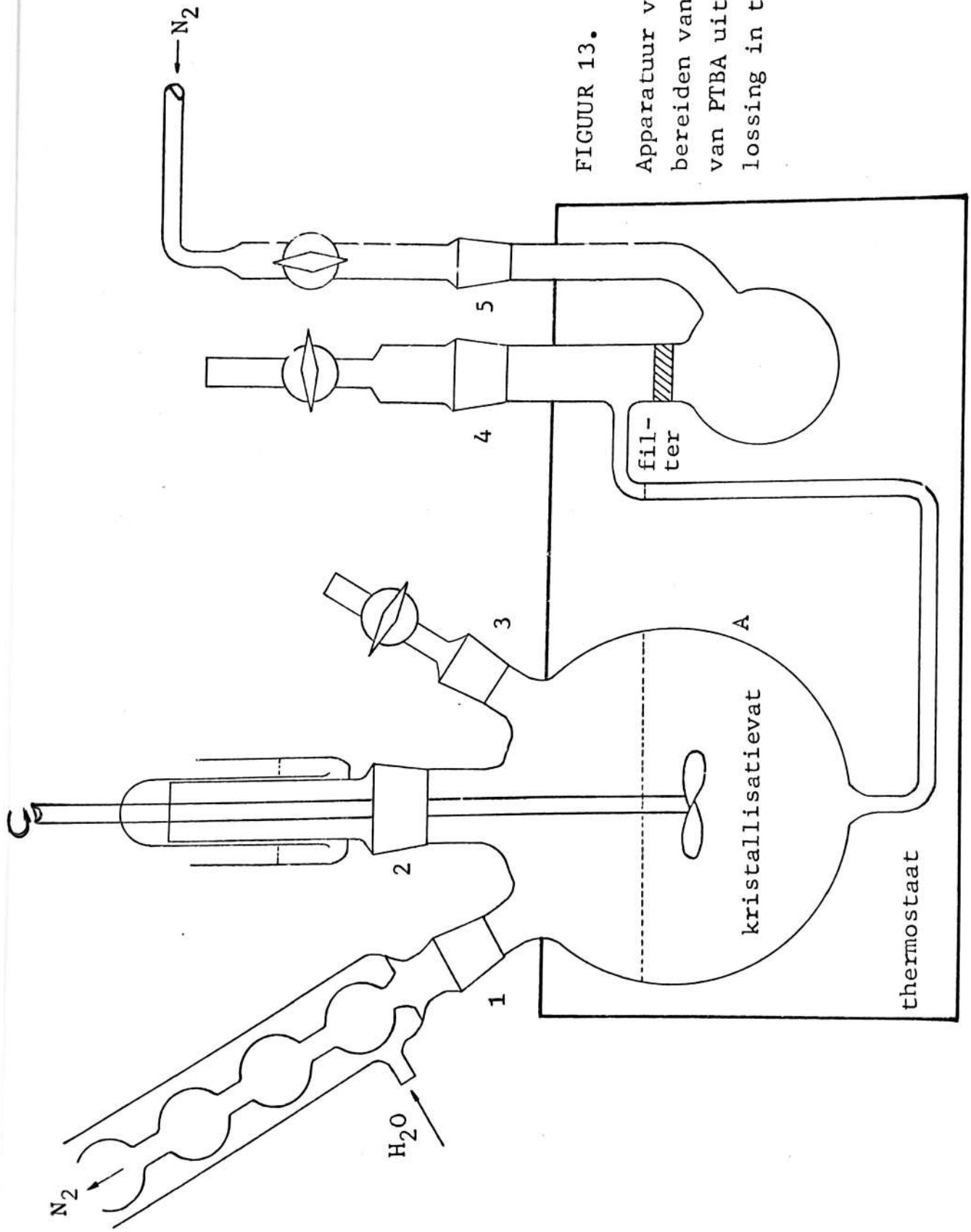


FIGUUR 12. Intensiteit van het licht verstrooid onder 90° t.o.v. de invallende bundel bij het afkoelen van een 0,1 %-ige oplossing van PTBA in tetralien.

afzetten, tengevolge van een plotselinge afkoeling van de oplossing voor of tijdens de filtratie, moet het gekristalliseerde PTBA bij de kristallisatietemperatuur T_c afgezonderd worden. Daarom werd gebruik gemaakt van een speciale apparatuur (figuur 13), zoals die door Nakajima werd gebruikt voor de bereiding van monokristallen van polyethyleen. (31) De apparatuur werd zo opgevat, dat het mogelijk is permanent een vóórverwarmede stikstofstroom doorheen de oplossing te laten borrelen, teneinde de oxydatie van het polymeer en het solvent te verhinderen. De oplossing kan mechanisch geroerd worden om concentratie- of temperatuurgradiënten te vermijden.

De apparatuur wordt in een precisithermostaatbad opgesteld. Het oplosmiddel en het nodige polymeer om een 0,03 % oplossing te bekomen, wordt in het kristallisatievat A aangebracht.

Men warmt op tot $T_B = 186^\circ\text{C}$. Deze temperatuur wordt een tiental minuten aangehouden om een homogene opwarming van de oplossing te verzekeren. Vervolgens laat men het thermostaatbad afkoelen tot aan de gewenste kristallisatietemperatuur T_c . Wanneer de kristallisatietijd t_c verstreken is, opent men kraan 3 en men sluit een waterstraalpoep aan op hals 5. De apparatuur wordt pas uit het thermostaatbad gehaald wanneer alle vloeistof op deze wijze overgefiltreerd is, en enkel nog het polymeer op de filter achterblijft.



FIGUUR 13.

Apparatuur voor het bereiden van mats van PTBA uit een oplossing in tetralien.

3. Morfologie en smeltgedrag van PTBA.

Experimentele technieken en evaluatiemethodes.

Het smeltgedrag van uit de massa en van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA werd onderzocht met een differentieële dynamische calorimeter (DSC). Voor de studie van de morfologie werd gebruik gemaakt van X-stralentechnieken en microscopie.

3.1. DSC-metingen.

3.1.1. Principe.

Bij een opwarming of afkoeling of tijdens een isothermische bewerking worden in de DSC de temperaturen van het te onderzoeken staal en die van een inerte referentie nauwkeurig gelijk gehouden. Men meet op ieder ogenblik de warmtehoeveelheden Q (cal) die daartoe nodig zijn. Het verschil tussen de warmte nodig voor het staal en die voor de referentie, wordt door het toestel in diagram gebracht in functie van de temperatuur T (bij opwarming of afkoeling) of in functie van de tijd t (bij isothermische behandelingen). (32)

Wanneer er zich geen speciale overgangen in het staal voordoen, uit dit zich in een continue basislijn.

$$\frac{dQ}{dt} = m c_p \frac{dT}{dt} \quad (3.1)$$

c_p is de soortelijke warmte (cal/g) en m de massa (g) van het staal.

Wanneer de stof echter een toestandswijziging ondergaat, die gepaard gaat met een verandering van de soortelijke warmte, dan uit dit zich grafisch in een endotherm maximum (bv. smelten), een exotherm minimum (bv. kristalliseren), of in een plots verschuiven van de basislijn (bv. bij de glasovergang T_g).

Om de warmte te bepalen die opgenomen wordt bij een endotherm verschijnsel of die vrijkomt bij een exotherme overgang, volstaat het de oppervlakte te meten die ingesloten wordt door de corresponderende piek.

$$Q = \int \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt = \int m c_p \left(\frac{dT}{dt}\right) dt \quad (3.2)$$

3.1.2. Kristalliniteitsgraad x_c .

Wat het opsmelten van gedeeltelijk kristallijne stoffen betreft, waarvan men veronderstelt dat ze kunnen opgedeeld worden in een kristallijne en een amorfe fase (tweefazenconcept), is de specifieke overgangswarmte Δh_f evenredig met de gewichtsfractie aan kristallijne materie. Als de specifieke smeltwarmte Δh_f^0 van de kristallijne fase gekend is, bijvoorbeeld uit een combinatie van DSC- en X-stralenmetingen (24,25), dan wordt de gewichtsfractie aan kristallijne materie of kristalliniteitsgraad x_c gegeven door (2,33) :

$$x_c = \frac{\Delta h_f}{\Delta h_f^0} \quad (3.3)$$

De absolute waarde van de kristalliniteitsbepaling is afhankelijk van de zekerheid die men ontrent Δh_f° heeft (fouten van 10 % en meer zijn niet uitgesloten), maar de methode is zeker waardevol om verschillende specimens onderling te vergelijken (standaardafwijking 1 %). ⁽²⁵⁾

3.1.3. Opwarmingssnelheid.

Bij de dynamische metingen is de opwarmingssnelheid een belangrijke parameter. In de Perkin Elmer DSC 1-B ^(*) kan ze ingesteld worden op $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4, 8, 16, 32 of 64°C/min. Teneinde bijkristallisatie en omkristallisatie tijdens de opwarming te onderdrukken en om de resolutie op te drijven, werden voor PTBA meestal hoge snelheden gekozen.

3.1.4. Oververhitting.

De slechte warmtegeleiding van polymeren maakt dat de smeltpunten die men afleidt uit de positie van de endotherme maxima aan 32°C of 64°C/min, voor oververhitting moeten worden gecorrigeerd (zie ook ref. 18). De oververhitting neemt toe met de massa van de staaltjes. In het minimaliseren van de hoeveelheden wordt men echter beperkt door de gevoeligheid van het toestel. Met ongeveer 10 mg PTBA bekomt men reproduceerbare resultaten. ^(*)

(*) Voor een gedeelte van de metingen werd de meer gevoelige DSC-2 gebruikt. Daarmee werden staaltjes van ongeveer 2 mg opgesmolten aan 40 of 160°C/min. Voor oververhitting werd op dezelfde manier gecorrigeerd als onder 3.1.4.

De aan te brengen correctie werd dan afgeleid door opsmelten aan 8, 16, 32 en 64°C/min van PTBA-staaltjes (in casu $[\eta] = 0,57$, $T_A = 267^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min, $T_C = 230^\circ\text{C}$, $t_C = \frac{1}{2}$ uur) met snelheidsonafhankelijk smeltgedrag. Begin- en eindsmeltpunten werden bepaald door lineaire extrapolatie van de stijgende, respectievelijk dalende flank van de smeltendotherm naar de basislijn. Ze worden samen met de temperaturen van de maxima aangegeven in tabel 5. Bij 32° resp. 64°C/min is het waargenomen eindsmeltpunt 1 resp. 7°C te hoog; het maximum moet enkel bij 64°C/min gecorrigeerd worden met 3°C. De waarde van de correcties wordt door de loop van verdere proefnemingen herhaaldelijk gestaafd.

Daar de oververhitting toeneemt tijdens het smelten, zal niet alleen de plaats, maar ook de vorm van het niet-gecorrigeerde smeltsignaal snelheidsgevoelig zijn.

snelheid	(a) T_{in} begin	(a) T_m max	(a) T_m eind
8°C/min	250	261	264
16°C/min	248	261	264
32°C/min	246	260	265
64°C/min	247	264	271

TABEL 5. Controle van de oververhitting aan de hand van het effect van de opwarmingssnelheid op begin, maximum en einde van een smeltendotharm.

PTBA $[\eta] = 0,57$, $T_A = 267^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min,
 $T_c = 230^\circ\text{C}$, $t_c = \frac{1}{2}$ uur.

(a) De aangegeven smelttemperaturen ($^\circ\text{C}$) werden niet gecorrigeerd.

3.2. X-stralermetingen.

3.2.1. Bereiding van stalen.

3.2.1.1. Dikte.

Voor alle X-stralenwaarnemingen, uitgezonderd die met de verticale diffractometer, werd gebruik gemaakt van transmissieopstellingen. In zulke opstellingen komt de diffractie tot stand tijdens de doorgang van de rechtstreekse bundel doorheen een vlak polymeerplaatje. Men toont aan ⁽³⁴⁾ dat de dikte D_m , die het plaatje moet hebben opdat de intensiteit van de gediffracteerte bundel maximaal zou zijn, gelijk is aan :

$$D_m = \frac{1}{\mu} \quad (3.4)$$

μ is de lineaire absorptiecoëfficiënt van het specimen voor de gebruikte straling ($\text{CuK}\alpha$) en wordt gedefiniëerd als de natuurlijke logaritme van de verhouding van de invallende intensiteit tot de intensiteit die overblijft nadat de straling 1 cm materie doorlopen heeft.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu \quad (3.5)$$

Voor PBTA werd D_m berekend aan de hand van gegevens uit de Internationale tabellen voor X-stralen kristallografie ⁽⁹⁾ volgens een werkwijze van Alexander ⁽³⁵⁾.

$$\mu = 50 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_m = 0,02 \text{ cm}$$

Deze waarde benadert ook de minimumdikte nodig voor metingen in reflectie.

3.2.1.2. Stalen gekristalliseerd uit de massa.
.....

De bereiding van uit de massa gekristalliseerde stalen voor X-stralenonderzoek werd beschreven op p. 10.

3.2.1.3. Stalen gekristalliseerd uit de oplossing.
.....

Voor het onderzoek op uit de oplossing gekristalliseerd PTBA $[\eta] = 0,57$ werd gebruik gemaakt van geörienteerde aggregaten (of matten) van deze kristallen. Dergelijke mat bekomt men door de monokristallen bij de kristallisatietemperatuur uit de suspensie in tetralien geleidelijk te laten bezinken op een glasfilter. Gedurende het bezinken wordt het solvent doorheen de filter (figuur 13) langzaam afgezogen. Het ganse procédé is analoog aan dat wat Nakajima ⁽³¹⁾ gebruikte voor de bereiding van kristalmatten van polyethyleen.

De laterale afmetingen van de kristallen zijn van de grootte-orde van enkele μm ; de dikte is veel kleiner en ligt in de buurt van 100 \AA . De kristallen zijn dus dunne plaatjes, waarin de lengte-as van de moleculen een vaste oriëntatie heeft. Bij de langzame sedimentatie komen de plaatjes alle met hun grootste oppervlak evenwijdig aan

het filteroppervlak te liggen. Hierdoor wordt de oriëntatie van de ketens in de afzonderlijke kristallen ook op de mat overgedragen.

Om de oriëntatie verder te verbeteren, wordt de mat na verwijdering uit de kristallisatieapparatuur tussen filterpapiertjes gelegd. Men plaatst er een gewicht van enkele kg op en men laat de mat zo drogen onder vacuüm. Een bijkomend voordeel van deze behandeling is dat eventueel aanwezige vrije ruimten ("voids") tussen de kristallen zoveel mogelijk verwijderd worden. Deze vrije ruimten kunnen namelijk aanleiding geven tot een intense strooiing rond de primaire bundel die het X-stralendiffractiepatroon bij kleine hoeken volledig kan verduisteren ⁽³⁶⁾.

3.2.2. Instrumentatie.

De wet van Bragg

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.6)$$

geeft het reciprook verband aan tussen een roostervlakafstand d in een kristalrooster en de sinus van de corresponderende hoek θ . De verstrooiingshoek 2θ is de hoek tussen de invallende en de verstrooide bundel, en λ is de golflengte van de gebruikte straling, in casu $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$.

Atomaire of moleculaire stapelingen waarvan de herhalingsafstand d van dezelfde grootte-orde is als λ , diffracteren over een groot hoekgebied ($2\theta = 3$ à 4 tot 180°). Vandaar de benaming "Wide Angle X-ray Scattering" (WAXS).

Supermoleculaire stapelingen met periodes van 50 tot 500 à 1000 Å, zoals die in polymeren voorkomen, verstrooien onder hoeken kleiner dan 3° (Small Angle X-ray Scattering of SAXS). SAXS metingen vergen daarom camera's waarin de primaire bundel zeer fijn gecollimeerd wordt. (35)

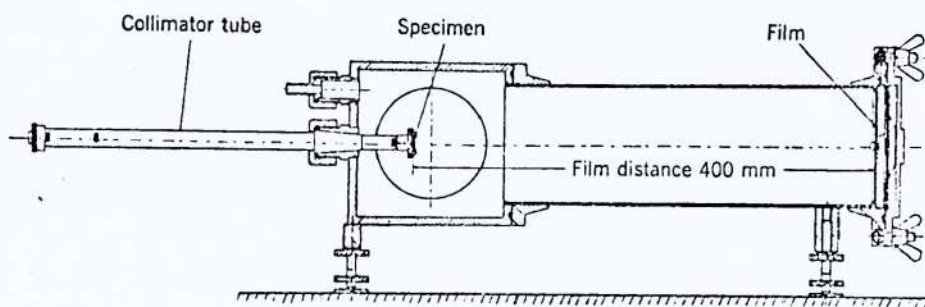
3.2.2.1. Kiessigcamera.

De Kiessigcamera (35) staat afgebeeld in figuur 14. Hij omvat een huis met eventueel een cilindervormig verlengstuk, een cilindrische collimatorbuis waarin vier verwisselbare diafragma's zitten, en een filmhouder. Het te onderzoeken staaltje wordt in een speciale houder gemonteerd, die men op de collimatorbuis schuift. Door het midden van de film en filmhouder brengt men een metalen buisje aan, om de primaire bundel op te vangen (stralenvanger). Daar de waar te nemen effecten uiterst zwak zijn, moet de camera worden geëvacueerd om verstrooiing van de X-stralen door de lucht tegen te gaan.

Naargelang men het cilindervormige verlengstuk al dan niet monteert, doet de Kiessigcamera dienst als SAXS-, respectievelijk WAXS-camera.

A. SAXS-uitvoering.

De diafragma's die bij deze uitvoering meestal gebruikt worden, hebben gaatjes van 0,3 mm diameter. De ronde, vlakke film, waarop het diffractiepatroon wordt opgenomen, bevindt zich op 400 mm afstand van het specimen. Rekening houdend met de divergentie van de invallende bundel en de omvang van de stralenvanger, laat



FIGUUR 14. Langsdoorsnede van de Kessigcamera.

dit toe een oplossend vermogen te bekomen van $\pm 250 \text{ \AA}$. Voor een isotroop staaltje is het diffractiepatroon een cirkelvormige ring, die het midden van de film tot centrum heeft.

B. WAXS-uitvoering.

Vermits men in deze uitvoering minder dicht bij de primaire bundel moet meten dan met SAXS-metingen, kan men grotere diafragma's (1 mm diameter) gebruiken om de belichtingstijd te verkorten. Door het weglaten van het cilindervormige tussenstuk wordt de specimen-film afstand teruggebracht tot 100 mm. De opstelling die men zo realiseert, is in feite de klassieke transmissie-opstelling of Laue-opstelling voor WAXS-metingen. Het diffractiepatroon van niet-geöriënteerde specimens bestaat uit concentrische cirkelvormige ringen, gecentreerd rond de primaire bundel.

Dank zij zijn collimatiesysteem en fotografische opnametechniek is de Kiessigcamera zeer geschikt voor metingen op anisotrope specimens (bijvoorbeeld geöriënteerde mats). Voordelig is ook dat de afmetingen van de staalcjes zeer klein kunnen gehouden worden. Voor SAXS-opnames op PTBA zijn echter zeer gevoelige films vereist (AGFA GEVAERT Structurix D 10) en belichtingstijden van minstens 100 - 120 uur.

3.2.2.2. Kratkycamera.

Deze camera dient enkel voor SAXS-metingen. Een schets van de Kratkycamera vindt men in figuur 15.

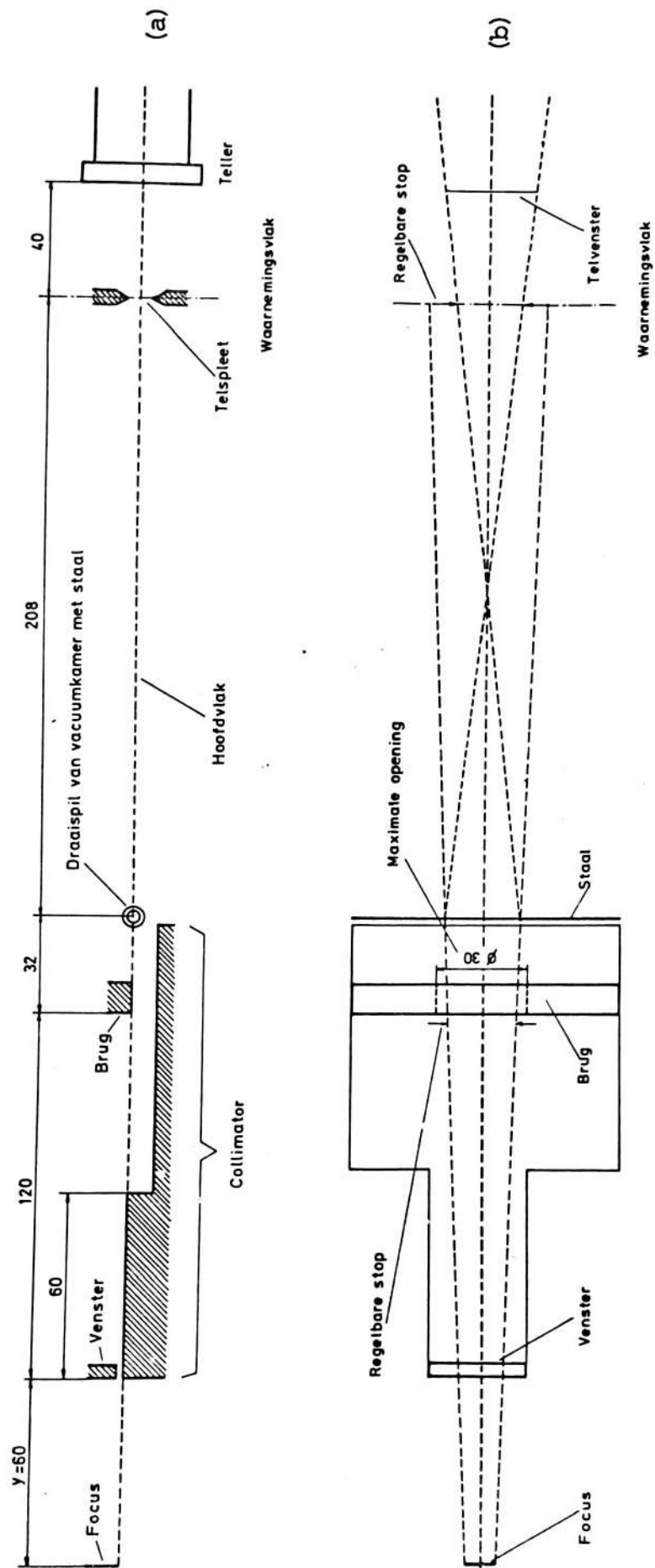


Fig. 15. Zij- (a) en bovenaanzicht (b) van de Kratky-camera.

In tegenstelling tot de Kiessigcamera, waar de doorsnede van de X-stralenbundel praktisch een punt is, is deze doorsnede bij de Kratkycamera een lijn. ⁽³⁸⁾ Ze werd ingesteld op 100 μm dikte en enkele centimeters breedte. Dit geeft een hoge invallende intensiteit en laat toe de meetnauwkeurigheid sterk op te drijven.

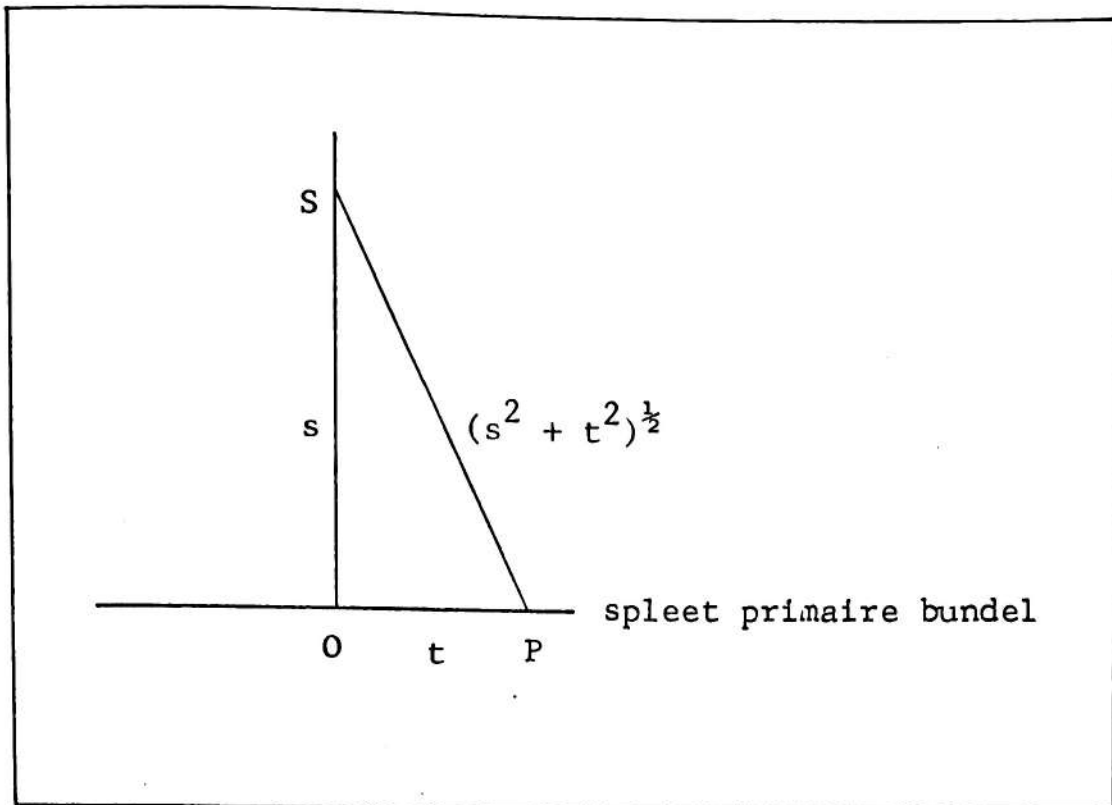
Wiskundig wordt de primaire bundel benaderd als een oneindig lange, smalle spleet waarvan elk punt P in elk punt S van de meetruimte de bijdrage levert van een puntbron die zich op een afstand $(s^2 + t^2)^{\frac{1}{2}}$ (zie figuur 16) van S bevindt. Als dusdanig is het diffractiepatroon \hat{I} (2θ) versmeerd ^(35,37), en niet onmiddellijk voor interpretatie vatbaar.

De ontsmeerde intensiteitswaarden I_j worden berekend met behulp van de vergelijkingen ⁽³⁹⁾

$$\hat{I}_i = \sum_j a_{i,j} I_j \quad (3.7)$$

\hat{I}_i is de waargenomen versmeerde intensiteit in een punt i en $a_{i,j} I_j$ stelt de bijdrage voor van een punt j langs de primaire bundel. De vergelijkingen worden opgelost met de methode der kleinste kwadraten. ^(*)

(*) Dr. C. Vonk stelde zijn computerprogramma ⁽³⁹⁾ ter beschikking om deze berekeningen uit te voeren.



FIGUUR 16. Versmering als gevolg van spleetcollimatie.

Het grote voordeel van de Kratkycamera is het collimatorsysteem, dat toelaat bijna alle divergerende parasitaire straling rond de primaire bundel te elimineren. Men kan daardoor in de onmiddellijke nabijheid van deze bundel gaan meten, zodat men in optimale gevallen periodes tot 5000 Å kan waarnemen (tegenover 250 Å met de Kiessigcamera).

Een tweede voordeel ligt in de mogelijkheid om de camera uit te rusten met automatisch gestuurde telapparatuur. Met een Xenon-gevulde proportionele teller, gekoppeld aan een elektronisch discriminatorsysteem, laat dit toe monochromatische $\text{CuK}\alpha$ straling te simuleren. ⁽³⁵⁾ De telspleet was 200 μm breed.

De verstrooide straling werd opgemeten tussen 15° en $7^\circ 20'$, wat correspondeert met afstanden d in de rechtstreekse ruimte tussen 350 en 10 Å. Dit gebeurde in discrete stappen Δd van ongeveer 2 Å. Elke volledige SAXS-curve werd opgebouwd uit vijf metingen: de verstrooiing van het monster werd driemaal gemeten, éénmaal aan 1000 sec per meetpositie en tweemaal aan 200 sec per meetplaats; de apparaatstrooiing of blindstrooiing werd met het staal in absorptiepositie tweemaal gemeten aan 200 sec per meetpositie. Elke meting werd voorafgegaan en gevolgd door registratie van de intensiteit van de primaire bundel met behulp van een polyethyleen standaardstaal (absolute metingen). ^(40,41) De 2 groepen metingen werden herleid tot een vaste teltijd van 100 sec, intern vergeleken en gecorrigeerd voor fluctuaties op

lange termijn in de output van de X-stralengenerator (maximaal 2 à 3 % op 48 uur) en uitgemiddeld na eliminatie van intensiteiten met een afwijking groter dan tweemaal de standaarddeviatie. De oorsprong voor de abciswaarden 2θ werd gelegd in het centrum van de primaire bundel, bepaald uit de mediaan van zijn intensiteitsprofiel. Tenslotte werden de twee sets op elkaar geschaald op basis van de standaardmetingen.

3.2.2.3. Verticale diffractometer.

Grote-hoek diffractogrammen van PTBA gekristalliseerd uit de smelt en van amorfe homologen werden geregistreerd met een Philips verticale diffractometer PW 1050/25 in reflectieopstelling. De invallende bundel had een divergentie van 1° ; de gediffracteerde straling werd opgevangen in een venster van 0,2 mm hoog, waarna de door verstrooiing verhoogde divergentie werd teruggebracht tot 1° . De diffractometer is uitgerust met dezelfde telapparatuur als de Kratkycamera. De telgevoelighed bedroeg 200 tellen per seconde op volle schaal, met een tijdsconstante van 4 seconden; de registratiesnelheid was $1/8^\circ$ 2θ /min tussen 5° en 80° 2θ .

3.2.2.4. Vlakke-film camera.

Fotografische transmissie (Laue) opnames werden gemaakt met de Kiessigcamera in WAXS-opstelling of met een universele vlakke-film camera (Philips PW 1030).

3.2.3. Interpretatie.

3.2.3.1. WAXS-metingen.

Het X-stralendiffractiepatroon van gedeeltelijk kristallijne polymeren bevat in het grote-hoek gebied een aantal goed gedefiniëerde (kristallijne) maxima gesuperponeerd op één of meerdere diffuse (amorfe) maxima (zoals in figuur 32 bijvoorbeeld). Defecten en roosterfouten leveren een bijdrage aan amorfe strooiing; men kan dus een kristaldefect-concept introduceren. Wanneer er echter minder dan 80% kristallijne materie aanwezig is⁽³⁵⁾, heeft men een tweefazensysteem. Het is opgebouwd uit relatief perfecte kristallijne gebieden (kristallieten) waartussen of waarrond amorfe zones verdeeld zitten. Deze visie vindt steun in de lamellaire opbouw met geplooid ketens die praktisch alle kristallijne polymeren kenmerkt. De ketenplooiën, die zich aan het contactoppervlak van lamellen bevinden, en eventueel gerejecteerd polymeer dat zich daar verzamelt, dragen bij tot de diffuse amorfe strooiing.

De kristallijne maxima corresponderen met roostervlakafstanden in het kristalrooster van het polymeer (wet van Bragg); hun aanwezigheid en hun intensiteit wordt bepaald door de plaatsing en het verstrooiend vermogen van de atomen in de eenheids-cel. De breedte van deze maxima is omgekeerd evenredig met de kristallietgrootte (mozaïekstructuur).^(34,42) Ook roosterdistorties tengevolge van parakristalliniteit brengen een verbreding

van de lijnen met zich mee. (35,43,44) Beide effecten zijn moeilijk te scheiden.

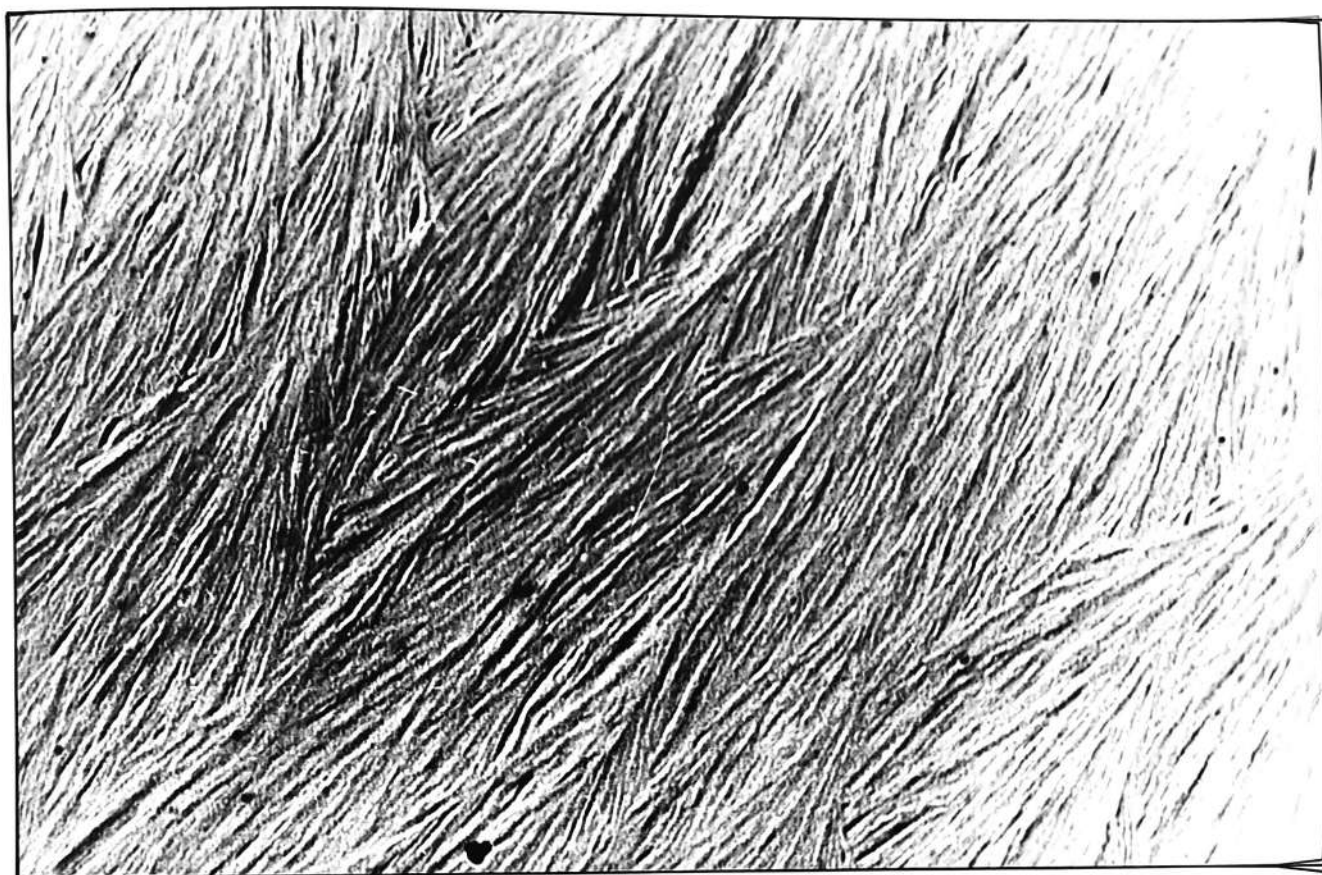
3.2.3.2. SAXS-metingen.

A. Polymeren als tweefazensystemen.

Grote-hoek diffractie van X-stralen is het gevolg van interferentieverschijnselen in de straling verstrooid door de electronen van regelmatig gerangschikte atomen. Meer algemeen kunnen diffractiefenomenen optreden wanneer de electronendichtheid over grote afstanden periodiek varieert.⁽⁴³⁾ SAXS van gedeeltelijk kristallijne polymeren is hiervan een toepassing, in zoverre er sprake is van tweefazensystemen, waar kristallijne zones met hoge electronendichtheid afgewisseld worden door amorfe zones met lagere dichtheid.

In kristalmatten is deze voorwaarde gerealiseerd. Boven en onder het grootste oppervlak van de kristallen bevindt zich immers amorf materiaal in ketenplooien, ketenuiteinden en niet-gekristalliseerde ketenonderdelen. Bij het opstapelen ontstaat er dus een ééndimensionaal rooster, gekenmerkt door een periode L (lange periode).

Ook wanneer men PTBA uit de massa laat kristalliseren, ontstaat er een dergelijke alternatie. Sferulieten vertonen onder de electronenmicroscopie duidelijk een lamellaire textuur⁽⁴⁵⁾ (figuur 17) en onze WAXS-metingen (zie aldaar) zijn typisch voor een tweefazensysteem.



0,25 μm

FIGUUR 17. Lamellaire textuur in PTBA-sferulieten
onder de electronenmicroscop. (45)

Naar analogie met WAXS kan de wet van Bragg (3.6) toegepast worden op het maximum in de ontsmeerde SAXS-curve om (in goede benadering) de lange periode L te berekenen. (35,46)

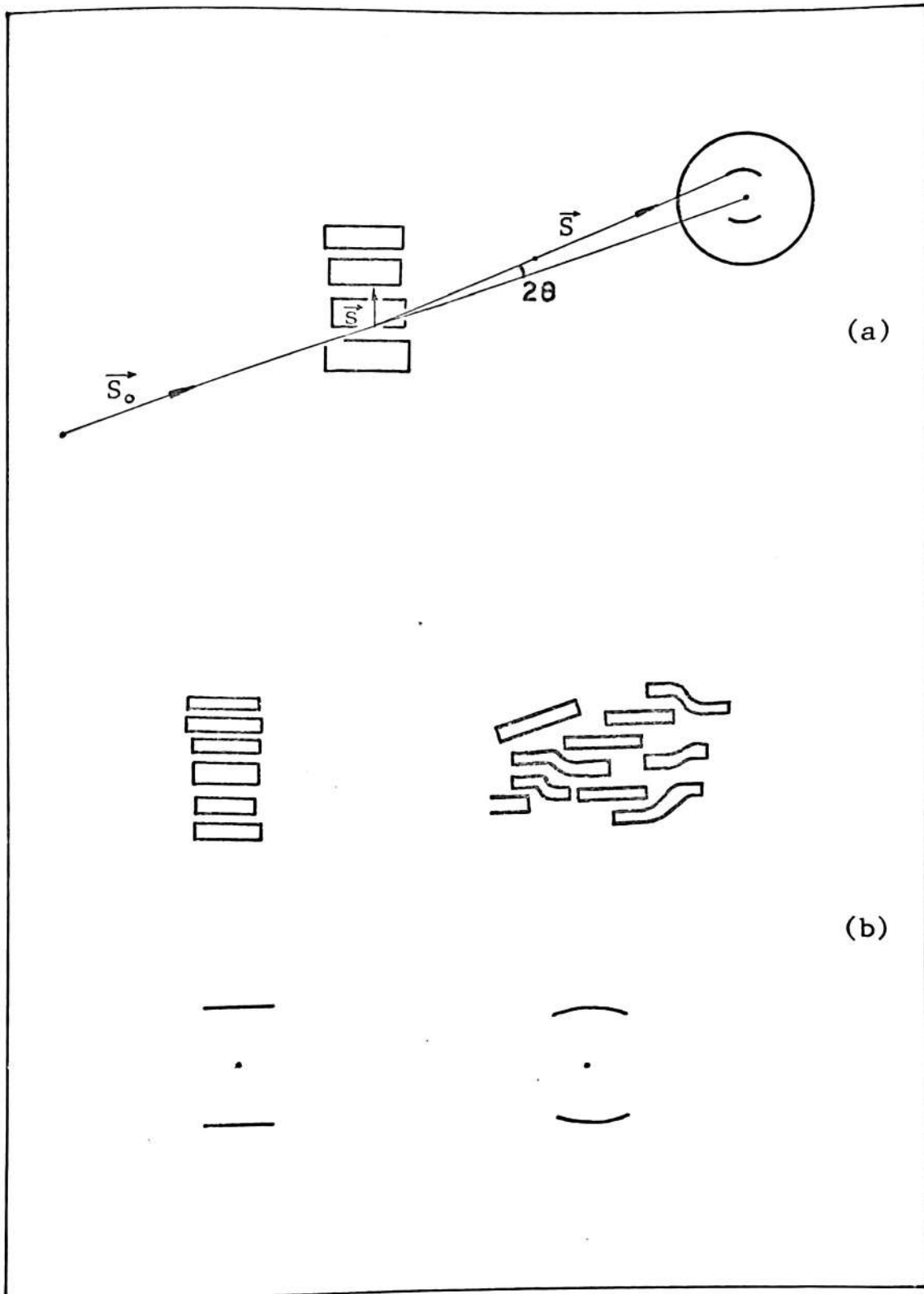
Deze werkwijze werd gevolgd voor de interpretatie van fotografische opnames, onder andere van kristalmatten. Fragmenten van matten werden in capillairen met 0,3 mm doormeter in de Kiessigcamera gemonteerd. Ze werden bestraald loodrecht op de smalste zijde van de mat, d.w.z. evenwijdig met het grootste oppervlak van de individuele kristallen. In de beschreven opstelling staat het ééndimensionaal rooster dus loodrecht op de invallende straling (figuur 18a). De verstrooiingshoek 2θ is verbonden met de reciproke rooster-vector \vec{s} .

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \quad (3.8)$$

$$s = |\vec{s}| = \frac{1}{L} = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (3.9)$$

\vec{S} en \vec{S}_0 zijn eenheidsvectoren langs de richtingen van de verstrooide en van de invallende bundel, respectievelijk.

In het geval van kleine-hoek strooiing is θ klein en \vec{s} staat nagenoeg loodrecht op \vec{S}_0 ; de reflecties zijn dus waar te nemen langs de meridiaan van de film. De spreiding in equatoriale richting is omgekeerd evenredig met de kristallietgrootte



FIGUUR 18a. Geometrie van de X-stralendiffractie door een ééndimensionaal rooster.

18b. Effect van stapelingsfouten op het diffractiepatroon.

(maximaal de lengte maal de breedte van de individuele kristallen). Door niet-planaire stapeling neemt de spreiding verder toe en de reflectie wordt van een streepje omgevormd tot een boogje (35,43) (figuur 18b).

De lange periode L wordt met vergelijking (3.9) uit de gemeten hoek 2θ afgeleid. SAXS bevat echter meer informatie. Bij de evaluatie wordt gebruik gemaakt van volgende modellen.

B. Modellen.

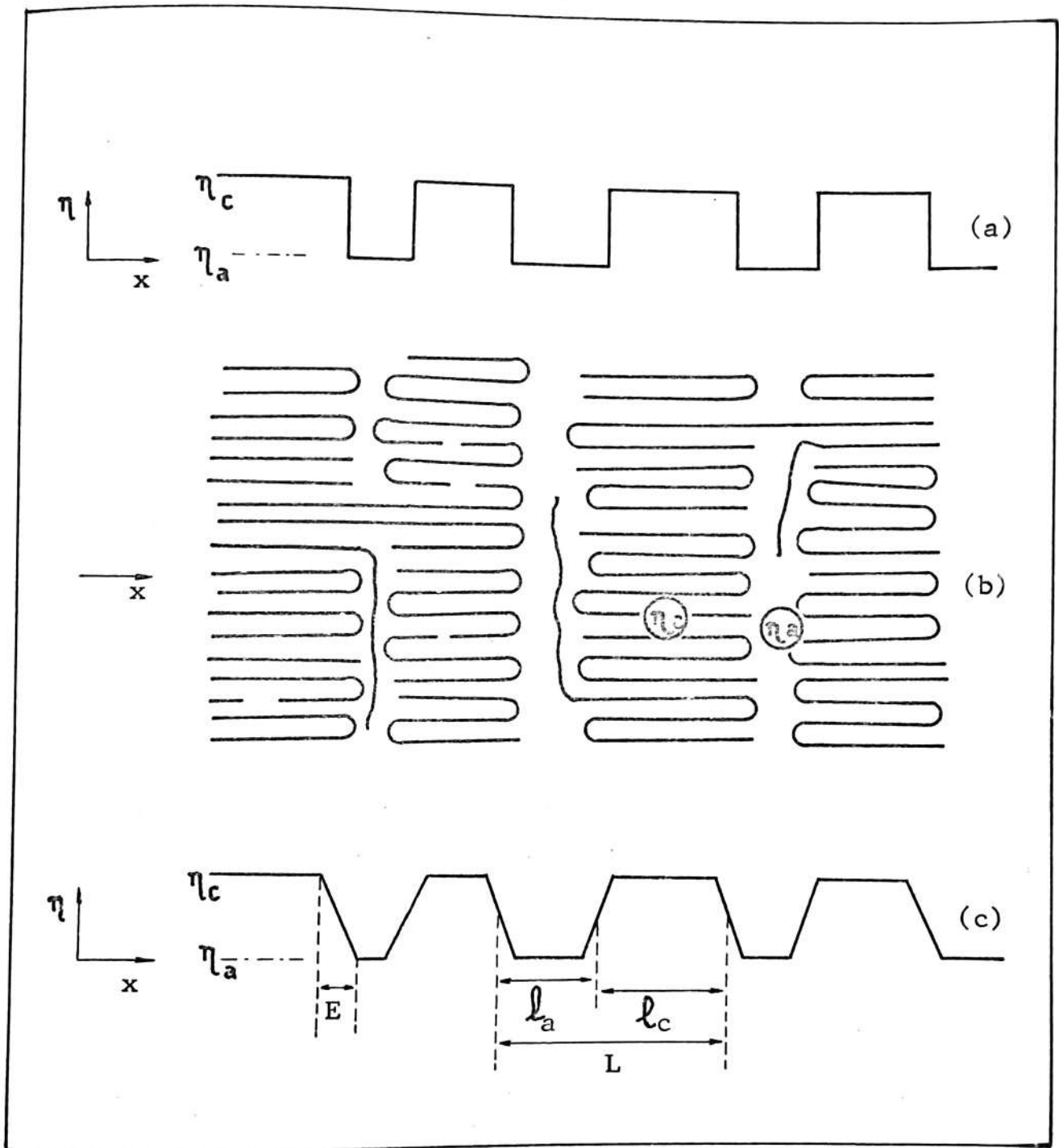
a) Ideaal tweefazenmodel. (47,48)

Men definiëert de x -richting loodrecht op het grootste oppervlak van de lamellen. In deze richting ziet men een ééndimensionale opeenvolging van kristallijne en amorfe zones met electronendichtheden η_c en η_a (figuur 19b).

Men neemt aan dat de gradiënt van de electronendichtheidsveranderingen oneindig groot is, d.w.z. dat de overgangen abrupt zijn. Dit leidt tot het geïdealiseerde beeld in figuur 19a. De gemiddelde dikte van het kristallijn gedeelte van de lamellen noemt men de lamellaire dikte l_c . l_a is de gemiddelde dikte van de amorfe fase. De lange periode $L = l_c + l_a$ is de gemiddelde herhalingsafstand. Gewoonlijk voert men een ééndimensionale kristalliniteitsgraad of zogenaamde lineaire kristalliniteitsgraad ϕ in, met

$$\phi = \frac{l_c}{l_c + l_a}$$

Het is de fractie kristallijn materiaal in de richting loodrecht op de lamellen.



FIGUUR 19a. Het ideaal tweefazenmodel.

19b. Eenvoudige voorstelling van het lamellair tweefazensysteem.

19c. Het pseudotweefazenmodel.

Opmerking : ϕ kan beduidend verschillen van de massakristalliniteitsgraad x_c , want hij houdt geen rekening met amorf materiaal dat zich buiten de lamellaire textuur verzamelt.

b) Pseudotweefazenmodel. (47,49)

Inspectie van het ketenplooiooppervlak op figuur 19b leert dat de electronendichtheid in polymeren veel-
eer geleidelijk verandert, en dat deze verandering lineair kan worden verondersteld (figuur 19c).
Gemeten in de x-richting heeft de overgangszone een gemiddelde dikte E . De gradiënt neemt nu een eindige waarde aan.

S is de specifieke oppervlakte van de fasescheidingsvlakken.

De parameters L, l_c en l_a worden gemeten tussen de middens van de corresponderende overgangszones.

Opmerking : Tsvankin kent in zijn model aan de lamellaire diktes een rechthoeks-distributie toe met l_c als gemiddelde en $l_c + \Delta, l_c - \Delta$ als uiterste waarden. (50,51)

C. Verstrooiing door tweefazensystemen.
Theoretische benadering.

Het SAXS intensiteitsverloop van de geciteerde modellen kan op twee manieren berekend worden :

- a) Als een som van individuele bijdragen, enerzijds vanwege de afwisseling van kristallijne en amorfe

zones door de stapeling van de lamellen, anderzijds vanwege onderlinge verschillen tussen de lamellen. (52,53) Voor een redelijk groot aantal N lamellen wordt de verstrooide intensiteit gegeven door :

$$J(s) \sim I_1 \phi(s)^2 + N[\overline{\phi^2(s)} - \overline{\phi(s)}^2] \quad (3.10)$$

$$\text{met } I_1 = N + \sum_{i \neq k}^N e^{2\pi i \langle \vec{s} \cdot \vec{x}_{ik} \rangle} \quad (3.11)$$

$\phi(s) = \mathcal{F}[\eta(x)]$ is de fouriergetransformeerde van de electronendichtheidsverdeling in een lamel. \vec{x}_{ik} is een vector die zich evenwijdig aan de x -as uitstrekt van het centrum van lamel i naar dat van lamel k .

De eerste term in vergelijking (3.10) geeft de invloed weer van het rooster van kristallijne en amorfe zones. Deze term is analoog aan de strooiing van een monoatomaire vloeistof en ligt aan de oorsprong van het maximum (of de maxima) in de verstrooide straling. (43)

De tweede term brengt individuele verschillen tussen de kristallijne lamellen in rekening (fluctuatieterm). Hij geeft aanleiding tot een diffuse ondergrondstrooiing.

Opmerking : Volgens de theorie zijn de bijdragen onafhankelijk en mogen de fluctuaties uit de tweede term niet mee in de eerste term verwerkt worden. (52)

b) Door fouriertransformatie van de correlatiefunctie $\gamma(\vec{r})$. (48, 53, 54)

$$\Upsilon(\vec{s}) = K \int_r \gamma(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} dv_r \quad (3.12)$$

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{K} \int_s \Upsilon(\vec{s}) e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} dv_s \quad (3.13)$$

Analoog aan de Pattersonfunctie en aan de radiale distributiefunctie is $\gamma(\vec{r})$ het verstrooiingsequivalent van het beschouwde systeem.

Zij geeft namelijk de gemiddelde verdeling van verstrooiende materie rond een oorsprong die alle plaatsen in het specimen met eenzelfde waarschijnlijkheid doorloopt.

\vec{r} zijn vectoren in de rechtstreekse (specimen) ruimte;

dv_r is een volume-element in de rechtstreekse ruimte;

\vec{s} zijn vectoren in de reciproke (meet)ruimte;

dv_s is een volume-element in de reciproke ruimte;
voor isotrope speciemens $dv_s = 4 \pi s^2 ds$.

K is de invariant

$$K = \overline{(n - \bar{n})^2} \cdot V \quad (3.14)$$

het product van de gemiddeld kwadratische electronendichtheidsfluctuatie met het bestraald volume V.

Opmerking : 1) De driedimensionale formulering (3.12) is volledig algemeen.
Voor lamellaire tweefazensystemen wordt een ééndimensionale

correlatiefunctie $\gamma_1(x)$ geïntroduceerd.⁽⁵⁴⁾ Figuur 22 geeft een voorbeeld van een dergelijke correlatiefunctie.

- 2) Daar het kleine-hoek gebied niet gevoelig is aan electronendichtheidsvariatiën op atomaire schaal, komen er in de uitdrukkingen (3.10) en (3.12) geen atomaire verstrooiingsfactoren voor.⁽³⁵⁾

D. Verstrooiing door polymeren. Praktische evaluatie.

Eerst wordt het intensiteitsverloop (van stalen gekristalliseerd uit de massa) met de Kratkycamera gemeten en ontsmeerd. De plaats van het (eerste) maximum en zijn breedte op halve hoogte kunnen dan vergeleken worden met theoretisch berekende waarden (vergelijking (3.10)) (methode van Tsvankin). Dit geeft ons L, ϕ en daaruit l_c en l_a .

Meer informatie bekomt men wanneer men naar analogie met vergelijking (3.13) een inverse fouriertransformatie toepast op het intensiteitsverloop in zijn geheel. De structuur wordt dan gevisualiseerd door middel van de correlatiefunctie.

a) De methode van Tsvankin.

De methode van Tsvankin gaat uit van vergelijking (3.10). I_1 werd berekend door Tsvankin zelf.^(50,51) De berekening van $\phi(s)$ en aanverwante grootheden werd uitgevoerd door Buchanan.⁽⁵³⁾

$$I_1(s) = F_1(y, \alpha, \beta) \quad (3.15)$$

$$\overline{\phi(s)}^2 = F_2(y, \alpha, \beta, \epsilon) \quad (3.16)$$

$$\overline{\phi^2(s)} = F_3(y, \alpha, \beta, \epsilon) \quad (3.17)$$

F_1 , F_2 en F_3 zijn gekende functies van :

$$y = s \cdot l_a$$

$$\alpha = \frac{l_c}{l_a}$$

$$\beta = \frac{\Delta}{l_a}$$

$$\epsilon = \frac{E}{l_c + 2E}$$

Aan de hand van de vergelijkingen (3.10), (3.15), (3.16) en (3.17) berekent men $\overline{J}(s)$. Om praktische redenen gebeurt dit best met $L \cdot s = (1 + \alpha) \cdot y$ als onafhankelijk veranderlijke en $\alpha, \beta/\alpha = \Delta/l_c$ en ϵ als parameters. De intensiteitsdistributie is erg ongevoelig voor variatie van ϵ .^(50,51) In goede overeenstemming met de gemiddelde waarde die de correlatiefunctie voor PTBA opleverde, werd steeds $\epsilon = 0,2$ gesteld.

De berekende curven worden dan uitgezet in functie van $L \cdot s$, en dit voor verschillende waarden van α en β/α . Daaruit leidt men de positie af van het eerste maximum (x_m) en de breedte op halve hoogte (p) (schaal $L \cdot s$). Op analoge wijze zal men de ont-smeerde en Lorentzgecorrigeerde (zie verder) experimentele curve uitzetten in functie van s . De wet van Bragg wordt toegepast om de experimentele lange

periode (d) te bekomen en men zal eveneens de breedte op halve hoogte (q) bepalen (schaal s).

Volgende relaties verbinden de parameters van corresponderende experimentele en theoretische curven :

$$p = L \cdot q \quad (3.18)$$

$$x_m = \frac{L}{d} \quad (3.19)$$

en vermits x_m na keuze van β/α en ϵ een functie wordt van p

$$dq = \frac{p}{x_m} = \psi(p) \quad (3.20)$$

$\psi(p)$ legt dus het verband tussen de experimentele en de theoretische strooing.

In de praktijk stelt men op basis van de vermelde vergelijkingen, voor verschillende waarden van β/α , telkens één stel van drie calibratiecurven op :

ψ , $\phi = \frac{\alpha}{1+\alpha}$ en x_m , alle in functie van p.

Experimenteel bepaalt men d en q, dus $\psi(p)$.

Uit de calibratiecurven haalt men dan p, x_m en ϕ voor de gekozen waarde van β/α .

Men bekomt tenslotte :

$$L = x_m \cdot d \quad (3.21)$$

$$l_c = L \cdot \phi \quad (3.22)$$

$$l_a = L - l_c \quad (3.23)$$

Hierin geeft x_m dus aan in hoeverre de wet van Bragg toepasselijk is op het betrokken systeem.

Samengevat :

De methode van Tsvankin benut slechts een gedeelte van de SAXS-curve, met name de plaats van het maximum en zijn breedte op halve hoogte. Dit stelt minder hoge eisen aan het experiment, maar de geleverde informatie blijft beperkt tot L, \varnothing, l_c en l_a . Wanneer men over calibratiecurven beschikt, zijn de berekeningen uiterst eenvoudig. De keuze van β/α blijft echter steeds arbitrair en bij de theoretische berekeningen werd geen rekening gehouden met de opmerking op p. 47. Niettemin wijst de praktijk uit dat men met $\beta/\alpha = 0,3$ voor PTBA identieke resultaten bekomt als met de correlatiefunctie.

b) De correlatiefunctie. (*)

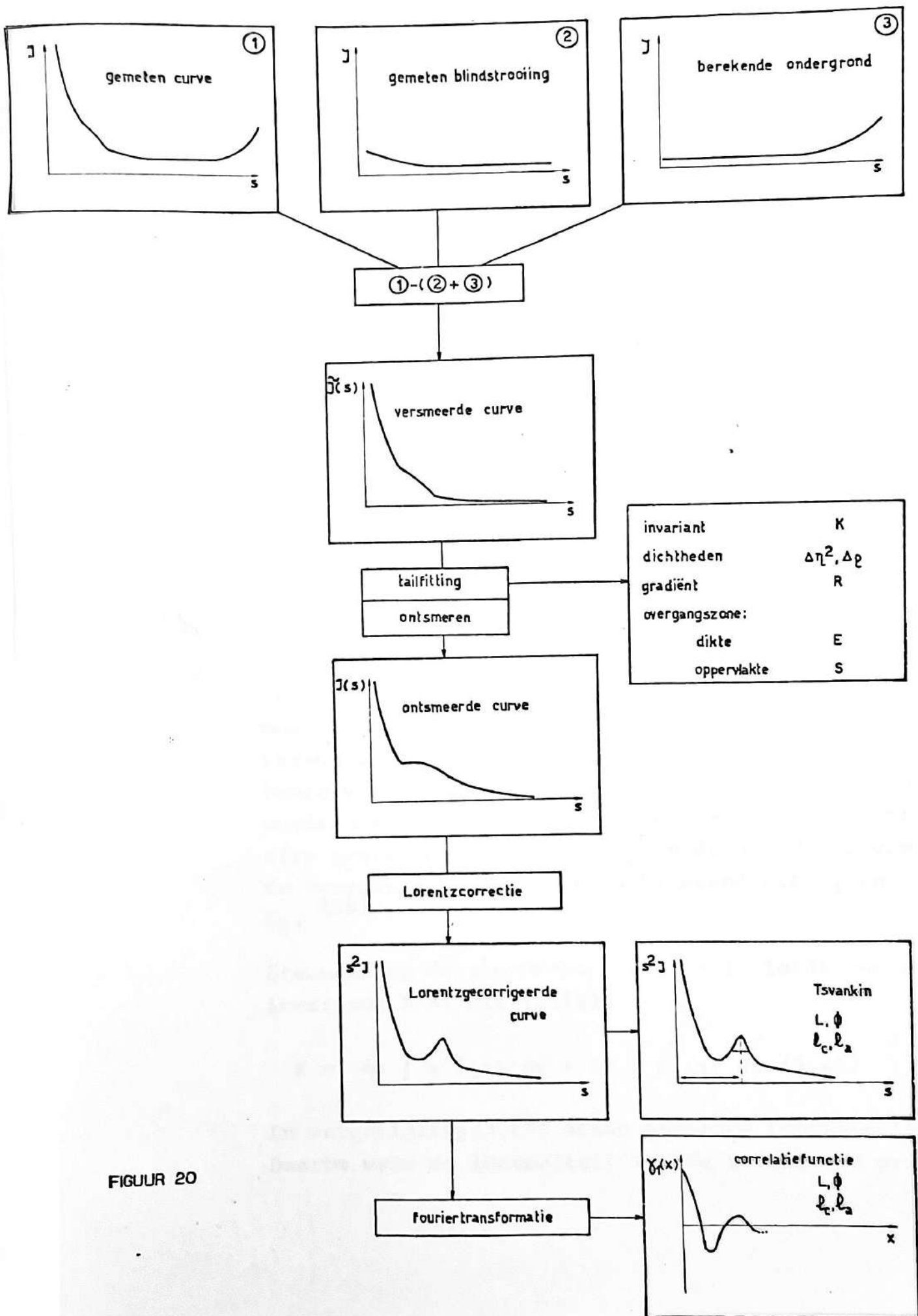
Het blokschema in figuur 20 geeft de volgorde waarin de verschillende berekeningen werden uitgevoerd.

De gemeten intensiteiten worden eerst gecorrigeerd voor de (eveneens gemeten) apparaatstrooiing. Vervolgens worden de bijdragen van de vloeistofachtige ondergrondstrooiing en van de aanloop van de grote-hoek strooiing berekend en afgetrokken. (47)

De resulterende versmeerde curve wordt bij grote s , waar de intensiteit gering is, gekenmerkt door verhoogde statistische fluctuaties. Zij storen de uit te voeren integratiebewerkingen. Daarom vervangt men de gemeten curve in het betrokken gebied

(*) Dr. C. Vonk bezorgde ons het computerprogramma FFSAXS voor de berekening van de correlatiefunctie. (47,55)

FIGUUR 20. De berekening van de correlatiefunctie met het programma FFSAXS.



FIGUUR 20

door een theoretische curve waarvan de parameters aan de experimentele worden aangepast (aanpassen van de staart).

Voor een ideaal tweefazensysteem zal de versmeerde intensiteit bij grote s met s^{-3} afnemen (wet van Porod).^(56,57) In die optiek past men bij het aanpassen van de staart eerst een kromme aan van de vorm $CC_1 s^{-CC_2}$. Indien CC_2 van drie verschilt, gebruikt men een vergelijking afgeleid voor pseudo-tweefazensystemen⁽⁵⁸⁾:

$$\tilde{J}(s) = \frac{\pi C}{2} \cdot \frac{1}{s^3} - \frac{\pi^3 E^2 C}{3} \cdot \frac{1}{s} = \frac{C_1}{s} + \frac{C_2}{s^3}$$

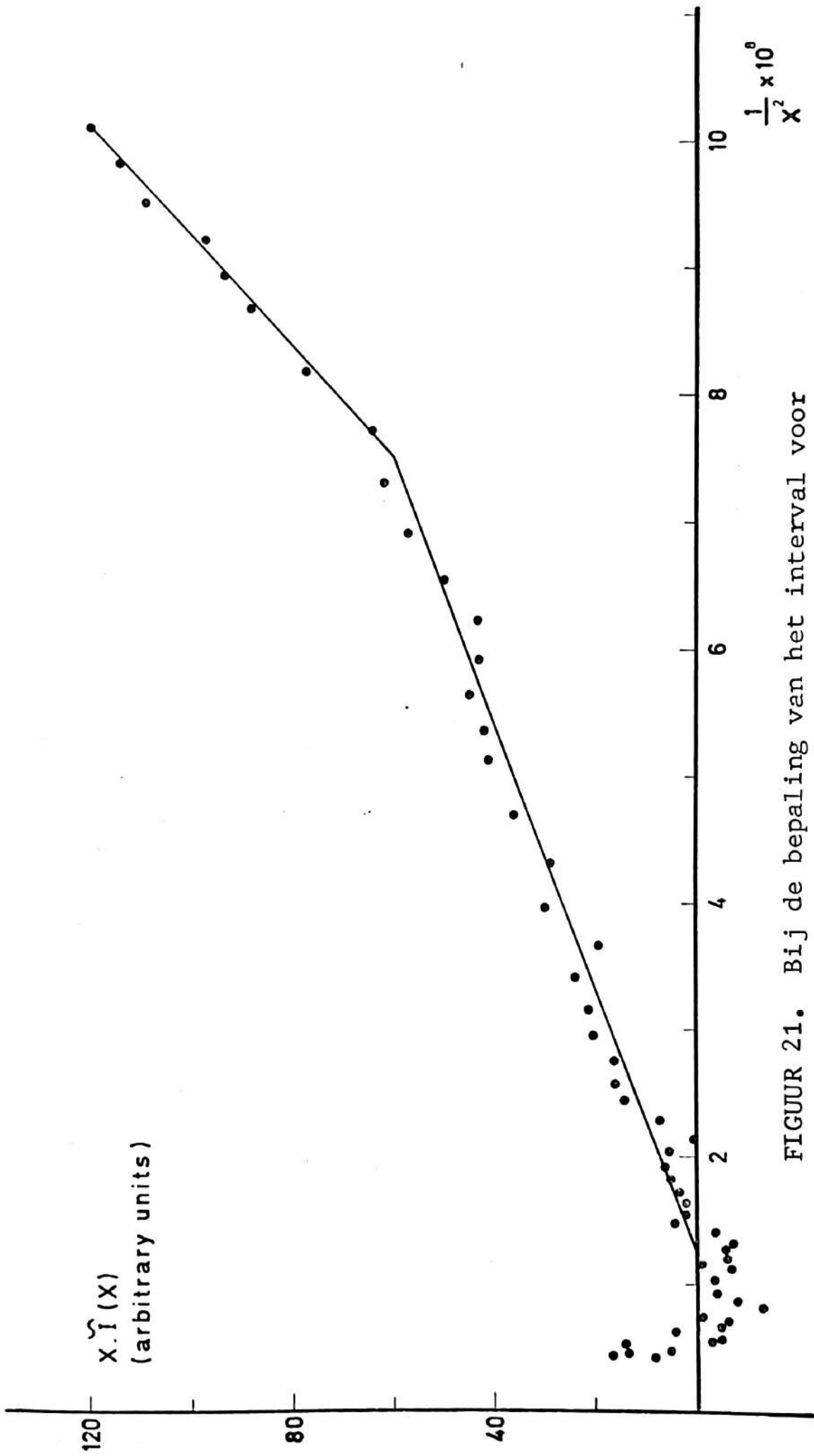
(formule van Ruland) (3.24)

Het interval der s -waarden, waarin de aanpassing moet geschieden, volgt uit een grafiek $s \cdot \tilde{J}(s)$ versus $1/s^2$ ⁽⁴⁷⁾ waarvan men in figuur 21 een voorbeeld vindt. De afwijking t.o.v. het ideale model wordt dus toegeschreven aan een geleidelijke, lineaire overgang van η_c naar η_a en de breedte E van de overgangszone kan worden berekend uit C_1 en C_2 .⁽⁵⁸⁾

Steunend op de eigenschap $\gamma(0) = 1$ leidt men de invariant K af uit (3.13).

$$K = 4\pi \int s^2 \tilde{J}(s) ds = 2\pi \int s \tilde{J}(s) ds \quad (3.25)$$

In vergelijking (3.25) staan absolute intensiteiten. Daarom werd de intensiteit van de invallende pri-



FIGUUR 21. Bij de bepaling van het interval voor het aanpassen van de staart.

maire bundel op regelmatige tijdstippen opgemeten met behulp van een polyethyleen standaard met gekend verstrooiend vermogen. (Kratky Lupolen standaard nr. 13/6). (*) Aan de hand hiervan rekent het programma de intensiteit van de verstrooide straling om in absolute waarden. De factoren s^2 en s in (3.25) zijn zogenaamde Lorentzcorrectiefactoren. (59) Ze worden ingevoerd om een verband te leggen tussen theorie (ééndimensionale lamellenpakketten) en experiment (driedimensionaal macroscopisch isotrope verzameling van dergelijke pakketten). Het effect van deze correctie vindt men terug in schema 20.

De verhouding R van de gemiddeld kwadratische gradiënt van de electronendichtheidsfluctuaties tot de gemiddeld kwadratische electronendichtheidsfluctuatie wordt bepaald met de vergelijking (3.26).

$$R = \frac{\int |\text{grad } n|^2 dv_r}{\int n^2 dv_r} = \frac{4\pi^2 \int s^4 \tilde{Y}(s) ds}{\int s^2 \tilde{Y}(s) ds}$$

$$= \frac{6\pi^2 \int s^3 \tilde{Y}(s) ds}{\int s \tilde{Y}(s) ds} \quad (3.26)$$

Vervolgens wordt het aangepaste versmeerde intensiteitsverloop ontsmeerd. $\gamma_1(x)$ volgt uit de vergelijkingen (3.13) en (3.25).

(*) Het standaardstaal werd ons door Prof. O. Kratky ter beschikking gesteld. (40,41)

$$\gamma_1(x) = \frac{\int s^2 \tilde{Y}(s) \cos 2\pi x s \, ds}{\int s^2 \tilde{Y}(s) \, ds} \quad (3.27)$$

Voor toepassing van vergelijkingen (3.26) en (3.27) volstaan relatieve metingen.

De hoge intensiteiten in het gebied der kleine s zijn hoofdzakelijk het gevolg van verstrooiing door lege ruimten en door onzuiverheden. (35,36) Zij bevatten waarschijnlijk geen essentiële informatie over het tweefazensysteem als dusdanig. Omwille van de integraties in (3.25), (3.26) respectievelijk (3.27) werden ze in het interval ($s=0$, $s=s_{\min}$) vervangen door $\tilde{Y}(s_{\min})$ respectievelijk $\tilde{Y}(s_{\min})$. s_{\min} is de abcis van het minimum in de versmeerde, respectievelijk ontsmeerde curve.

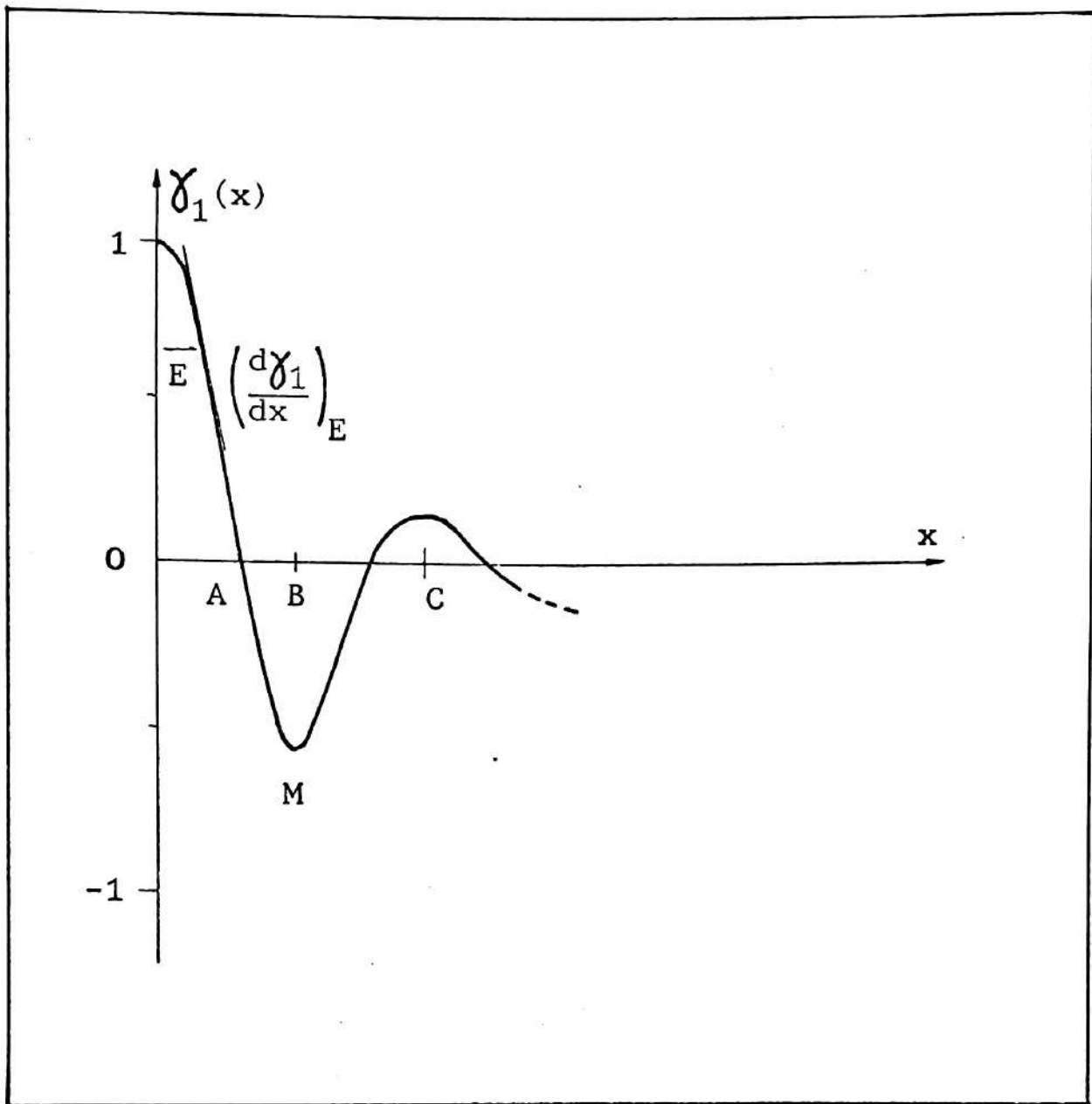
Toe slot volgt er nog tabel 6 waarin aangegeven wordt op welke wijze de verschillende besproken grootheden uit de correlatiefunctie en aanverwante berekeningen worden afgeleid.

Samengevat :

In de correlatiefunctie wordt de hele SAXS-curve verwerkt. Dit vereist nauwgezette metingen, zeker in de staart van de curve, waar de intensiteit gering is. De voorbereidende mathematische behandeling bezorgt informatie omtrent de overgangszones tussen kristallijn en amorf. Met absolute metingen krijgt men daarenboven indicaties over de dichtheidsverschillen. De ééndimensionale correlatiefunctie geeft niet alleen L, ϕ, l_c en l_a , maar ook een grafische voorstelling van de structuur.

RECHTSTREEKS	AFGELEID	FORMULE
Correlatiefunctie $\gamma_1(x)$	L	(1) $L = \overline{OC}$
	ϕ	(1) $\phi(1-\phi) = \overline{OA} / \overline{OC}$; (1) $1-\phi / \phi = \overline{BM}$
	d_c	$d_c = L \cdot \phi$
	d_a	$d_a = L - d_c$
Invariant K	$\overline{(n-\bar{n})}^2$	$\overline{(n-\bar{n})}^2 = K/V$
	$\rho_c \cdot \rho_a$	(2) $\rho_c \cdot \rho_a = \frac{M}{\sum_i Z_i} \left\{ \sqrt{\frac{1-\phi}{\phi}} \overline{(n-\bar{n})}^2 + \sqrt{\frac{\phi}{1-\phi}} \overline{(n-\bar{n})}^2 \right\}$
Tailfitting C_1, C_2	S	$S = C_2 \frac{8\pi^3 \phi(1-\phi)}{(n-\bar{n})^2}$
	E	$E = \sqrt{\frac{3C_1}{2\pi^2 C_2}}$
$R = \frac{\int \text{grad } \eta ^2 dv_r}{\int \eta dv_r}$	E	$E = -\frac{2}{R} \left(\frac{d\gamma_1}{dx} \right)_{x=E}$
	E	$E = \frac{1}{R\phi(1-\phi)} \cdot \overline{L}$
<p>(1) Voor de betekenis van \overline{OA}, \overline{OC} en \overline{BM} : zie figuur 22.</p> <p>(2) M_0 = molecuulgewicht van de monomeereenheid; Z_i = som van de atoomgetallen in de monomeereenheid.</p>		

TABEL 6. De ééndimensionale correlatiefunctie en aanverwante grootheden.



FIGUUR 22. De ééndimensionale correlatiefunctie $\gamma_1(x)$.

3.3. Microscopie.

3.3.1. Optische microscopie.

Voor de optische microscopie werd gebruik gemaakt van een polarisatiemicroscoop (Leitz Dialux-Pol) voorzien van een verwarmingsplaat (Mettler FP-2). Hiermee kunnen zowel isothermische als dynamische waarnemingen gebeuren. De microscoop is uitgerust met fotografische apparatuur die toelaat de gevormde structuren op verschillende tijden of bij verschillende temperaturen te fotograferen.

Deze techniek werd gebruikt om de groeisnelheid, de kiemdichtheid en de morfologie te bestuderen. De bereiding van stalen kwam in de paragrafen 2.1.1. en 2.1.5. ter sprake.

3.3.2. Electronenmicroscopie.

Monokristallen werden rechtstreeks waargenomen in de JEOL 100-U electronenmicroscoop. Daartoe laat men een druppel tetralien met kristallen in suspensie verdampen op een draagroostertje dat bedekt is met een structuurloze koolstoffilm, in casu een koolstofreplica van een film van atactisch polystyreen.

Tijdens de waarneming werden de stalen met vloeibare lucht gekoeld om te voorkomen dat ze zouden smelten tengevolge van de locale verhitting door de energierijke electronenbundel.

4. Morfologie en smeltgedrag van PTBA.

Meetresultaten en bespreking.

Bij deze bespreking worden de kristallisatie uit de massa en de kristallisatie uit de opgeloste toestand afzonderlijk behandeld.

Voor PTBA gekristalliseerd uit de massa werd nagegaan hoe de morfologie en het smeltgedrag veranderen onder invloed van :

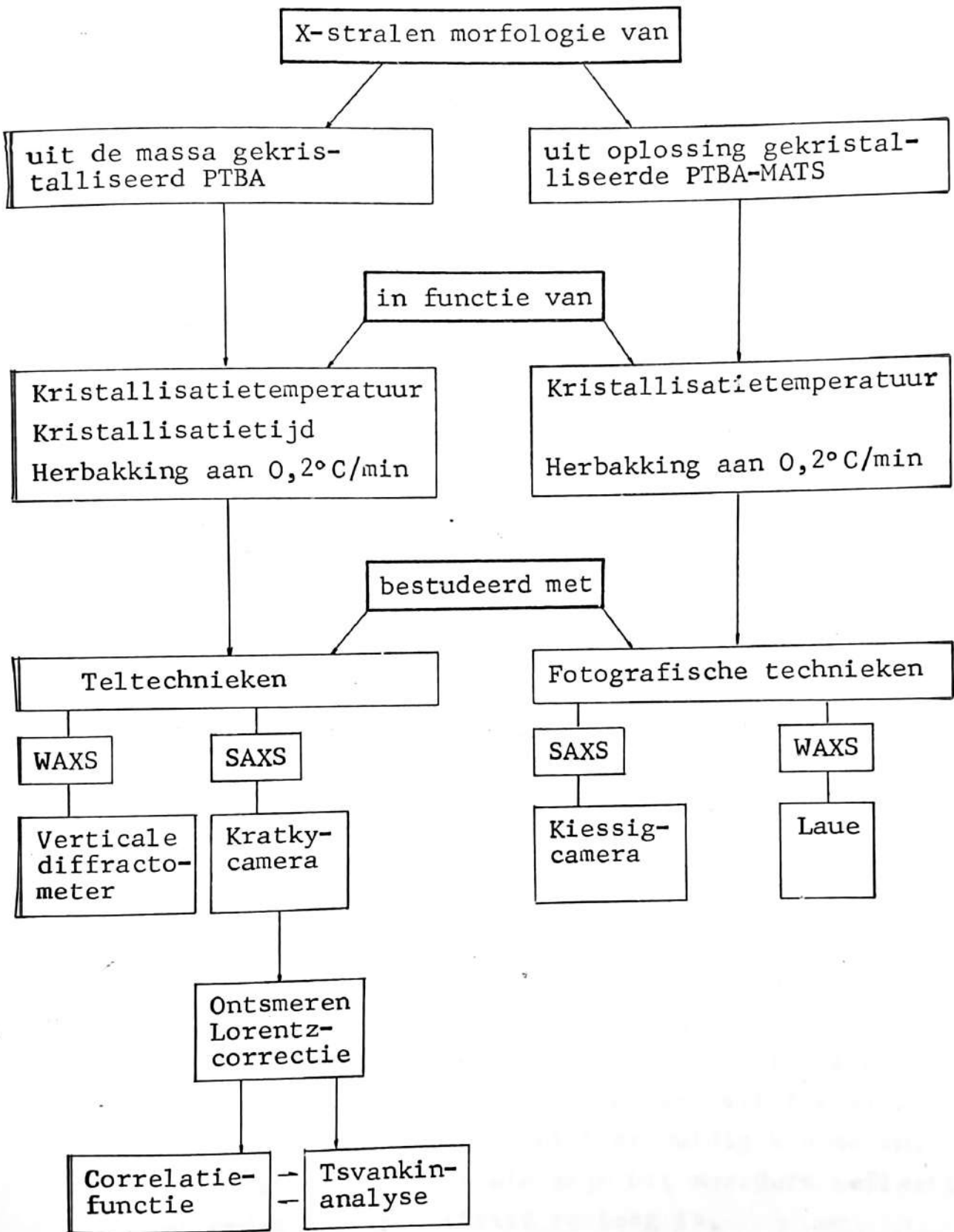
de kristallisatietemperatuur T_c
de kristallisatietijd t_c
de opwarmingssnelheid
het molecuulgewicht
en de herbakkingstemperatuur T_{an}

Het onderzoek op PTBA gekristalliseerd uit de oplossing bleef beperkt tot :

de kristallisatietemperatuur T_c
en de herbakkingstemperatuur T_{an}

Hier werd tevens het gedrag bij oplossen bestudeerd.

Wegens de diversiteit van de gebruikte technieken is het nuttig de organisatie van het morfologisch X-stralenonderzoek nader toe te lichten. Daarom volgend schema.



4.1. Morfologie en smeltgedrag van isothermisch uit de massa gekristalliseerd PTBA.

Vooraleer de discussie van de morfologie aan te vatten, dienen enkele opmerkingen te worden gemaakt aangaande de verschillende grootheden die in deze paragrafen regelmatig ter sprake komen (figuren 26, 27, 35, 39, 40 en tabellen 7, 8, 12).

De lange periode L , de lineaire kristalliniteitsgraad ϕ , de lamellaire dikte l_c en de dikte van de amorfe fase l_a zijn gemiddelden van de resultaten bekomen met de correlatiefunctie en met de methode van Tsvankin ($\beta/\alpha = 0,3$). De vlaggen in de figuren 26, 35, 40 stellen de standaardafwijking voor.

De dikte van de overgangszone E is telkens het gemiddelde van de waarden bekomen met de drie formules uit tabel 6. Deze tabel geeft ook de oorsprong en de betekenis van $(\eta - \bar{\eta})^2$ en S .

De parameter x_m is afkomstig van de methode van Tsvankin. Hij bepaalt in hoeverre de wet van Bragg opgaat voor de gegeven meting.

De breedte op halve hoogte (uitgedrukt in $^\circ 2\theta$) van het intense WAXS-maximum bij $14^\circ 30' 2\theta$, wordt gegeven door $\delta_{14^\circ 30'}$. Dit maximum is representatief voor andere waarvan men de lijnbreedte niet éénduidig kan meten, ofwel omdat ze samengesteld zijn uit meerdere reflecties, ofwel omdat hun intensiteit te laag is.

De kristalliniteitsgraad x_c halen we uit DSC-metingen aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$ met $\Delta H_m^\circ = 17 \text{ cal/g.}$ (24,25)

4.1.1. Invloed van de kristallisatietemperatuur op het smeltgedrag.

Voorlopig wordt enkel het smelten besproken van uitgekristalliseerd PTBA $[\eta] = 0,74$, waarin met de tijd geen verandering van de eigenschappen meer optreedt. Deze situatie is zeker bereikt na 66 of 67 uur kristalliseren : T_m blijft constant (inzet figuur 23) en ook x_c verandert niet meer. In figuur 23c is het volledige smeltgedrag ($\text{---}\bullet\text{---}$) aangegeven, gemeten aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$, na 66 uur isothermische kristallisatie van PTBA $[\eta] = 0,74$ bij kristallisatietemperaturen (T_c) tussen 150°C en 230°C .

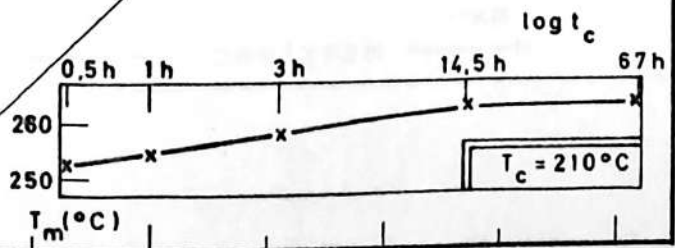
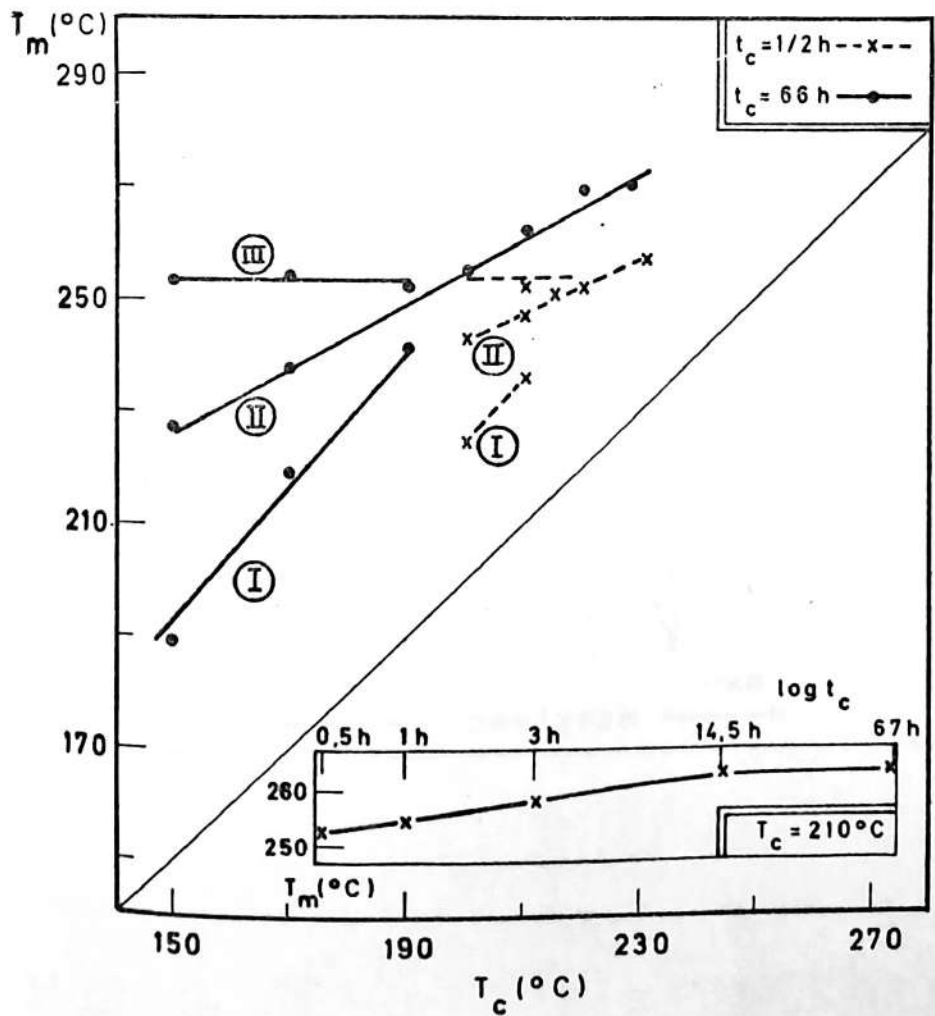
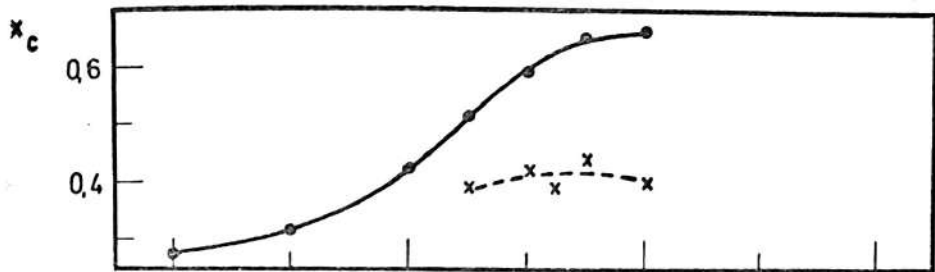
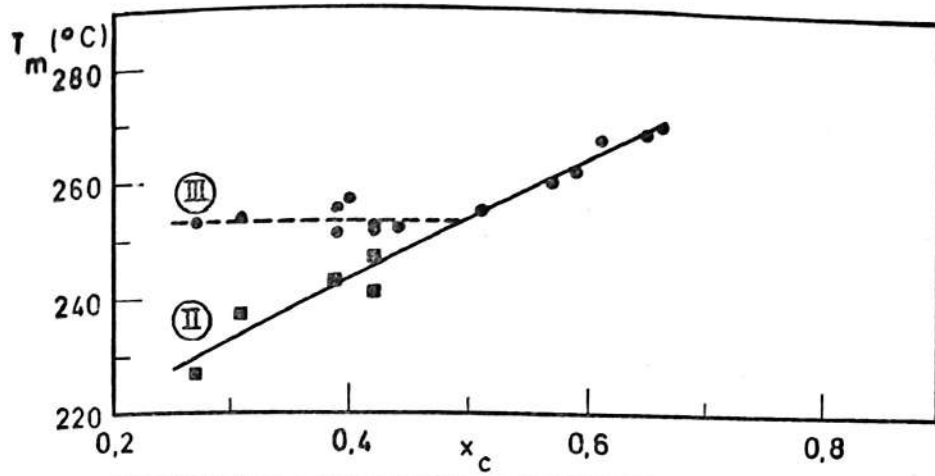
De aangegeven temperaturen T_m komen overeen met het maximum of de maxima van de smeltendothermen. Na kristallisatie bij lage temperaturen worden drie maxima waargenomen (figuur 24). De hoogste (III) en de laagste (I) smeltendothermen komen later ter sprake. Van de smeltpunten II neemt men aan, naar analogie met andere polymeren (18,60-67), dat ze overeenkomen met het smelten van de origineel bij T_c gevormde structuur.

Hoffman (23,68,69) stelde hiervoor een lineair verband $T_m - T_c$ voorop :

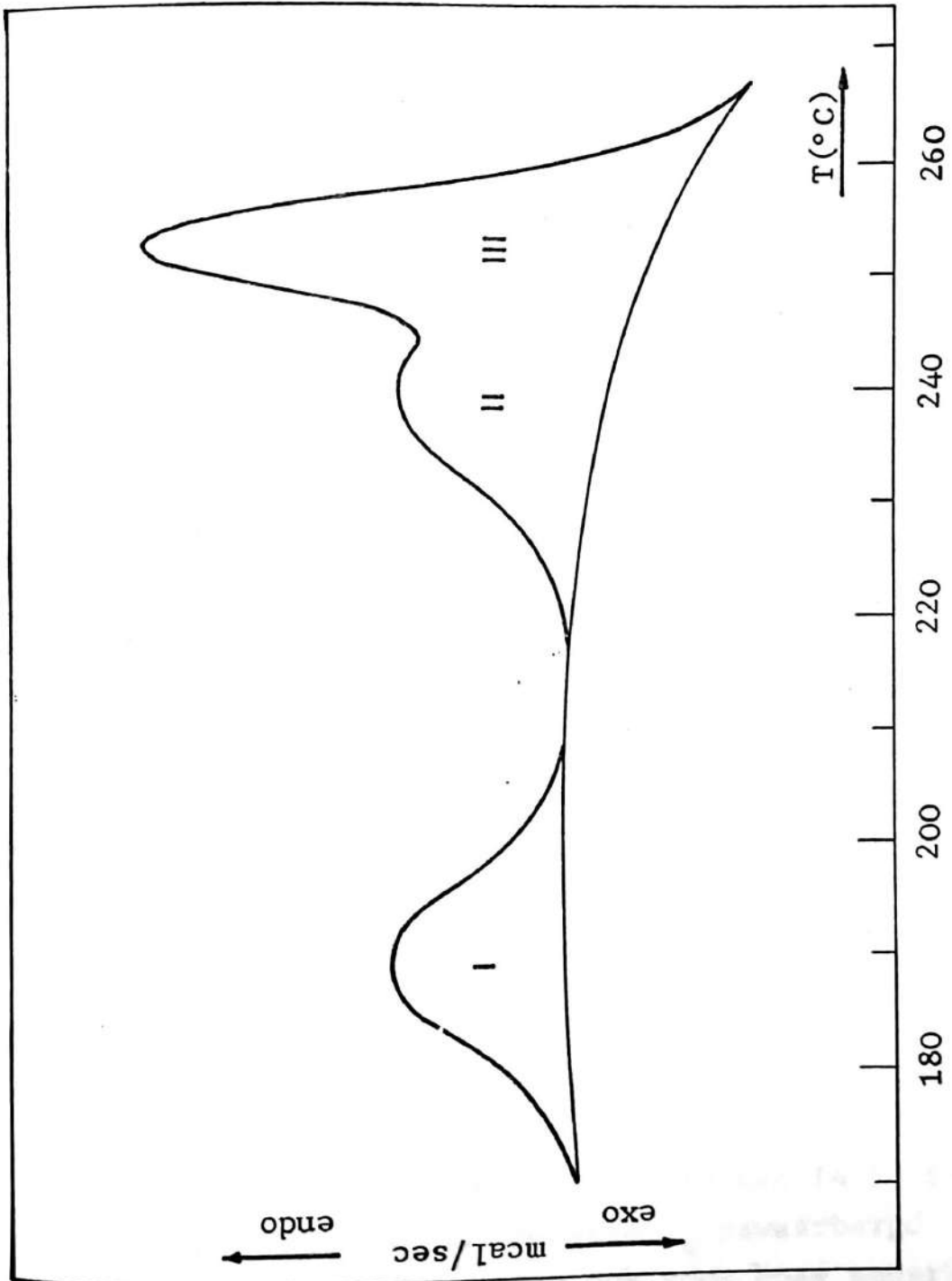
$$T_m = T_m^0 \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) + T_c \frac{1}{\gamma} \quad \left(\text{rechte met helling } \frac{1}{\gamma} \right) \quad (4.1)$$

waarin T_m^0 het evenwichtssmeltpunt is. De factor $\gamma = \frac{l_c}{l_g^*}$ legt het verband tussen de lamellaire dikte l_c

- FIGUUR 23.** DSC-experimenten op PTBA $[\eta] = 0,74$ na isokristallisatie uit de massa.
- 23a. Maxima van de smeltendothermen aan $64^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in functie van de kristalliniteitsgraad x_c .
 - 23b. De kristalliniteitsgraad x_c na $\frac{1}{2}$ uur en na 66 uur kristalliseren bij verschillende kristallisatietemperaturen T_c .
 - 23c. Maxima van de smeltendothermen aan $64^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na $\frac{1}{2}$ uur en na 66 uur kristalliseren bij verschillende kristallisatietemperaturen T_c .
 - 23d. Maximum van de smeltendotherm, toegeschreven aan de oorspronkelijke kristallijne fase, in functie van de logaritme van de kristallisatietijd t_c bij $T_c = 210^{\circ}\text{C}$.



FIGUUR 23.



FIGUUR 24. De 3 endothermen bij het smelten van isothermisch uit de massa gekristalliseerd PTBA.

DSC-meting aan $64^{\circ}\text{C}/\text{min}$ op PTBA $[\eta] = 0,94$ $T_c = 150^{\circ}\text{C}$, $t_c = 65\text{uur}$.

(na de kristallisatie) en de dikte l_g^* van de kritische groeinucleus. Bij de meeste polymeren treedt er een verdikking op van de lamellen ($\gamma > 1$), wanneer deze, na nucleatie en groei, bij de kristallisatietemperatuur verblijven. Dit is in feite het gevolg van een neiging tot thermodynamisch evenwicht van in kinetische omstandigheden geplooid ketens. (32,69-71) Wanneer de lamellen niet zouden verdikken, zou $\gamma = 1$ zijn en het polymeer zou bij de kristallisatietemperatuur smelten. (72)

Strikt genomen is de vergelijking (4.1) slechts geldig bij lage onderkoelingen, waar in goede benadering

$$l_g^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} \quad (4.2)$$

kan worden gesteld. σ_e is de vrije energie van de ketenplooioppervlakken in erg/cm^2 , en Δf is het verschil in vrije energie (erg/cm^3) tussen de onderkoelde vloeistof en het kristal. (Een meer exacte kinetische behandeling (19) van de nucleatietheorie stelt dat

$$l_g^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} + \delta l \quad (4.3)$$

waarin δl toeneemt met de onderkoeling.) Tevens wordt impliciet verondersteld dat σ_e niet verandert.

Alhoewel de toepasselijkheid van (4.1) in principe dus enkel bij de hoogste T_c gewaarborgd is, liggen de experimentele punten ook voor hoge onderkoelingen op dezelfde rechte. Dit is trouwens ook voor andere polymeren het geval. (18,61,72) Voor PTBA zal dit verder nog verduidelijkt worden.

Bij PTBA is γ gemiddeld 1,2. In het licht van voorgaande bespreking treedt er dus weinig verdikking op. Vergelijking (4.1) geeft ook aan hoe men het evenwichtssmeltpunt T_m° kan afleiden. T_m wordt immers gelijk aan T_m° wanneer $T_c = T_m^\circ$. Het snijpunt van de rechte (4.1) met de diagonaal gaf voor verschillende molecuulgewichten gemiddeld $T_m^\circ = 310^\circ\text{C}$. De gebruikte kristallisatietemperaturen stemmen dus overeen met onderkoelingsgraden van 80 tot 160°C . Reeds onder 2.1. waren er aanwijzingen voor dergelijke hoge onderkoeling.

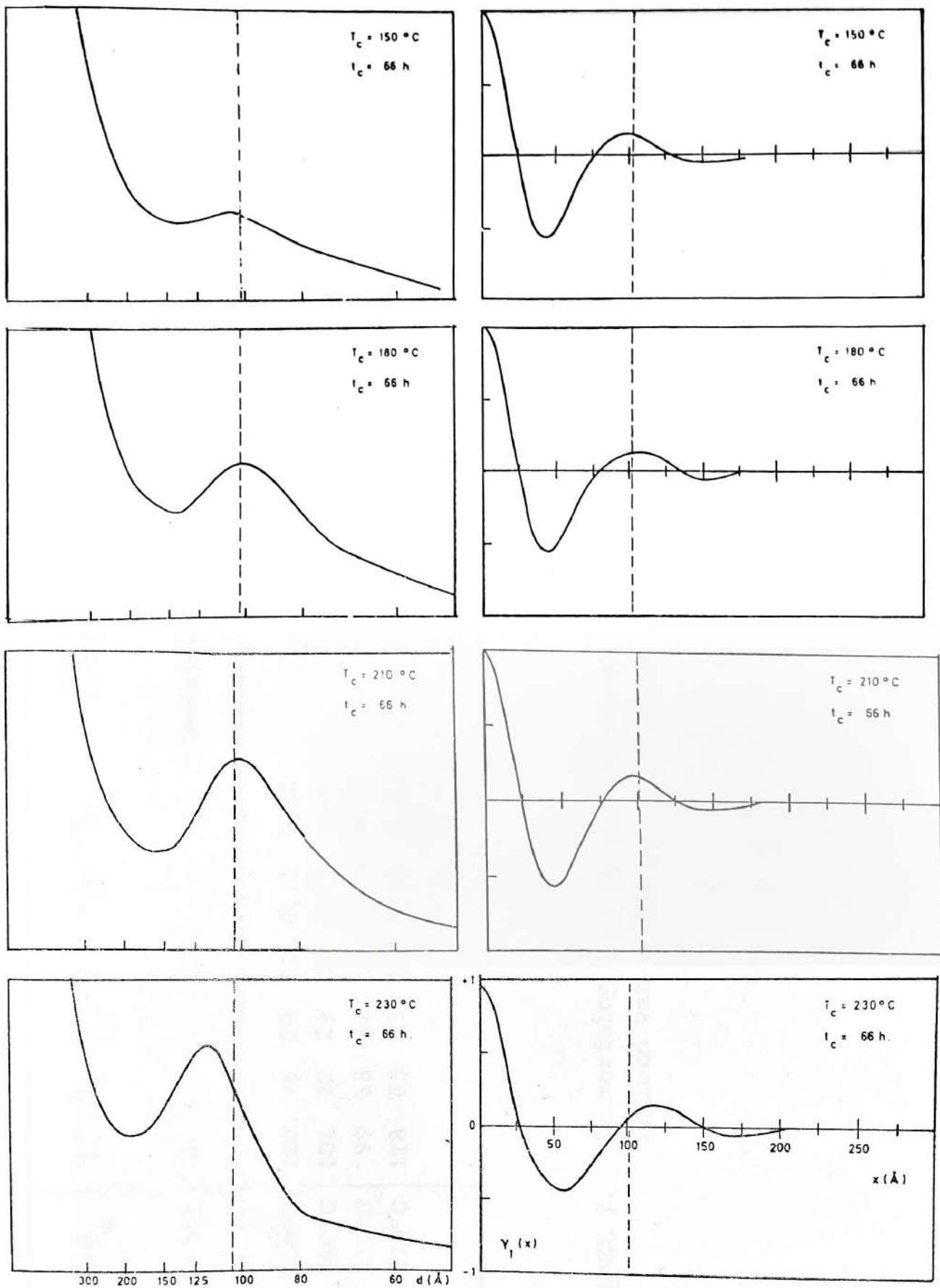
4.1.2. Invloed van de kristallisatietemperatuur op de morfologie.

PTBA $[\eta] = 0,51$ werd gekristalliseerd tussen 150 en 230°C . Uit de SAXS-curven werden de correlatiefuncties berekend (figuur 25). Uit figuur 26 en tabel 7 blijkt dat L , ϕ , l_c en l_a niet veranderen voor $T_c \leq 210^\circ\text{C}$. De lange periode omvat gemiddeld 5 monomeereenheden, 3,75 in de kristallijne en 1,25 in de amorfe fase (figuur 30a). Bij 230°C is de lamellaire dikte met ongeveer één eenheid toegenomen, terwijl l_a en ϕ ongewijzigd blijven.

Wanneer er, zoals het smeltgedrag met $\gamma = 1,2$ suggereert, geen verdikking optreedt, weerspiegelt de evolutie van l_c in figuur 26 de temperatuurafhankelijkheid van de kritische afmetingen (l_g^*) voor secundaire nucleatie. Voor de berekening van l_g^* is echter de kennis van de oppervlakte vrije energiën σ en σ_e vereist. Het product $\sigma\sigma_e$ leidt men af uit groeisnelheidsmetingen.

T_c (°C)	L (Å)	l_c (Å)	l_a (Å)	E	ϕ	x_c	$\overline{(n-\bar{n})^2} \cdot 10^3$	S:10 ⁶	σ_e	δ 14°30'	x_m
	(Å)	(Å)	(Å)				(molelectron ² /cm ⁶)	(cm ² /cm ³)	(erg/cm ²)	(°2 θ)	
150°C	100	71	29	19	0,71	0,22	0,31	5,1	51	0,65	0,98
180°C	101	72	29	20	0,71	0,20	0,40	6,2	41	0,65	0,99
210°C	99	68	31	19	0,69	0,51	0,45	3,7	33 ^(*)	0,48	1,00
230°C	118	85	33	15	0,72	0,77	0,49	2,4	29 ^(**) (15)	0,43	0,99

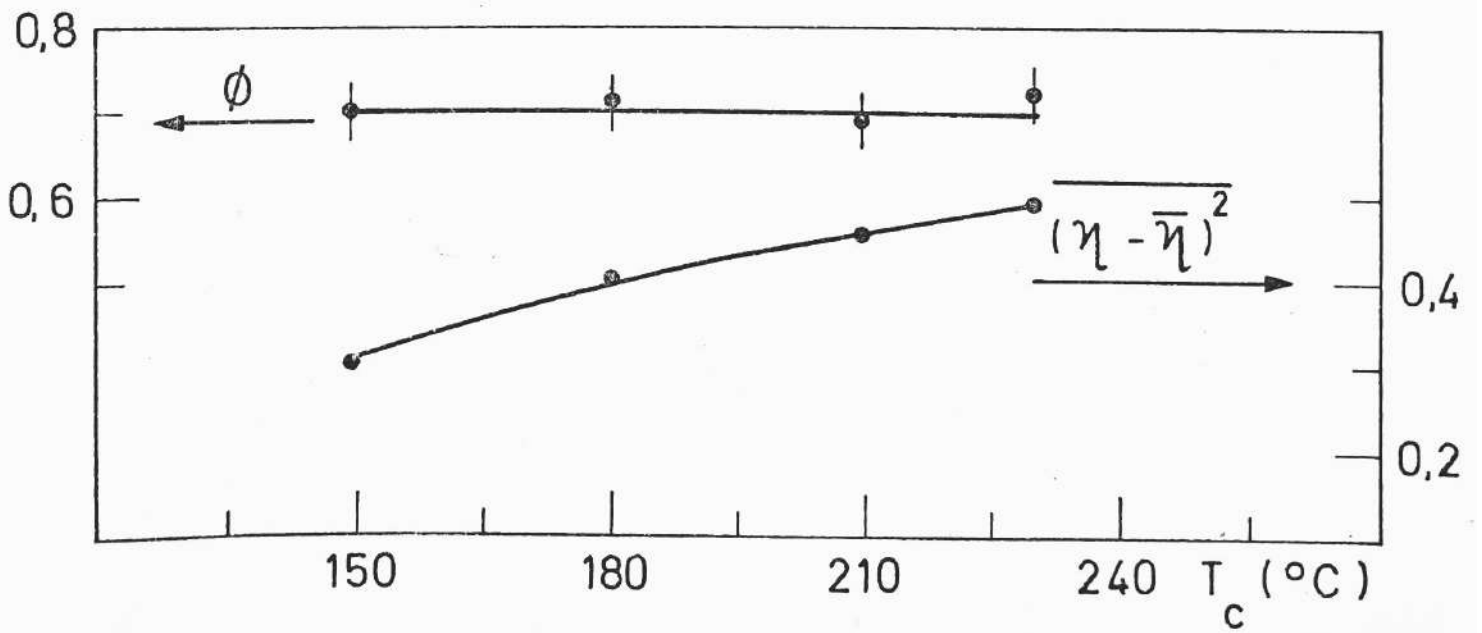
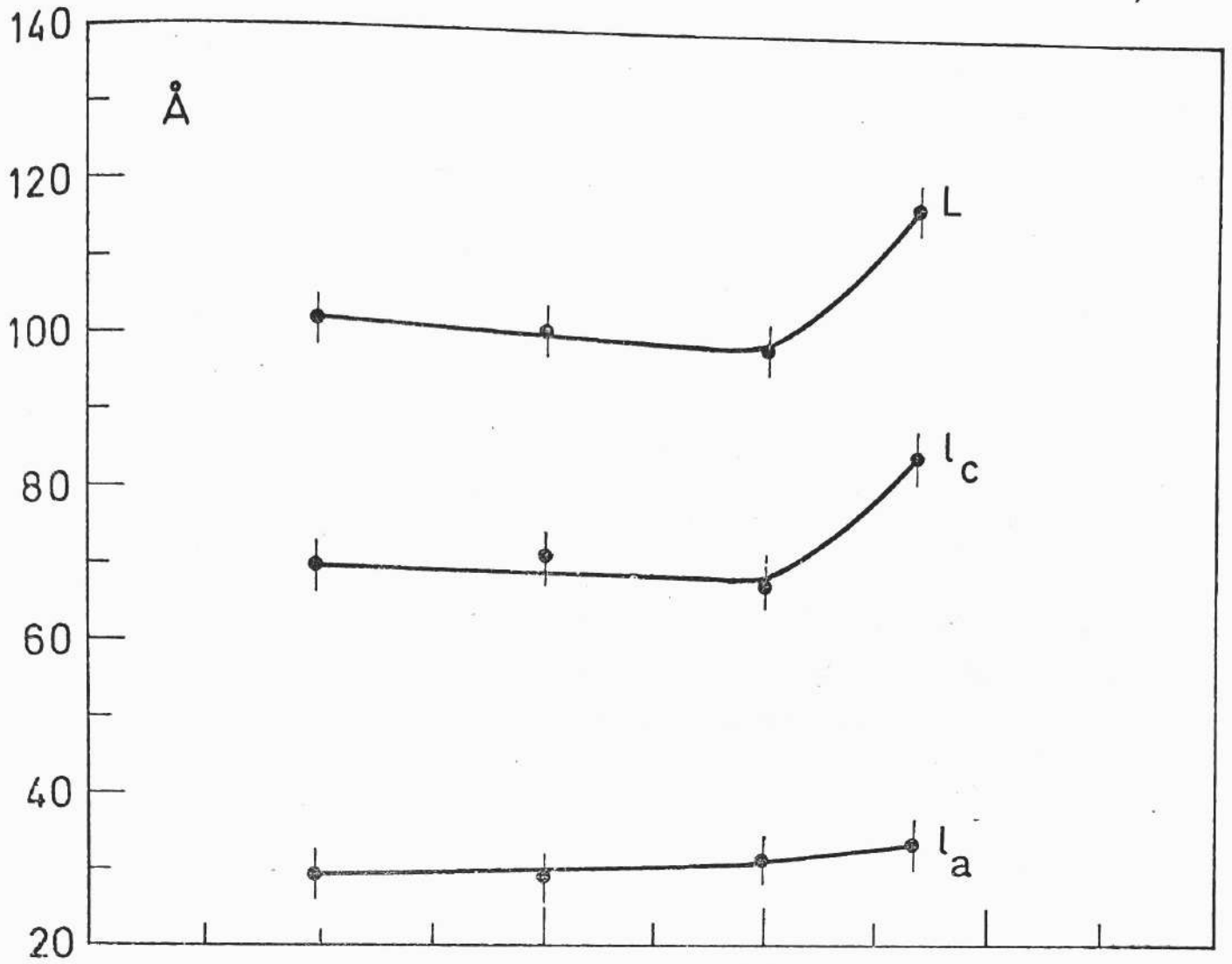
TABEL 7. De morfologie na 66 uur isothermische kristallisatie uit de massa. Invloed van de kristallisatietemperatuur T_c . PTBA $[n] = 0,51$.



FIGUUR 25. Het SAXS-patroon en de correlatiefunctie $\gamma_1(x)$ na 66 uur isothermische kristallisatie uit de massa. PTBA $[\eta] = 0,51$.

FIGUUR 26. De morfologie na 66 uur isothermische kristallisatie uit de massa. Invloed van de kristallisatietemperatuur T_c . PTBA $[\eta] = 0,51$.

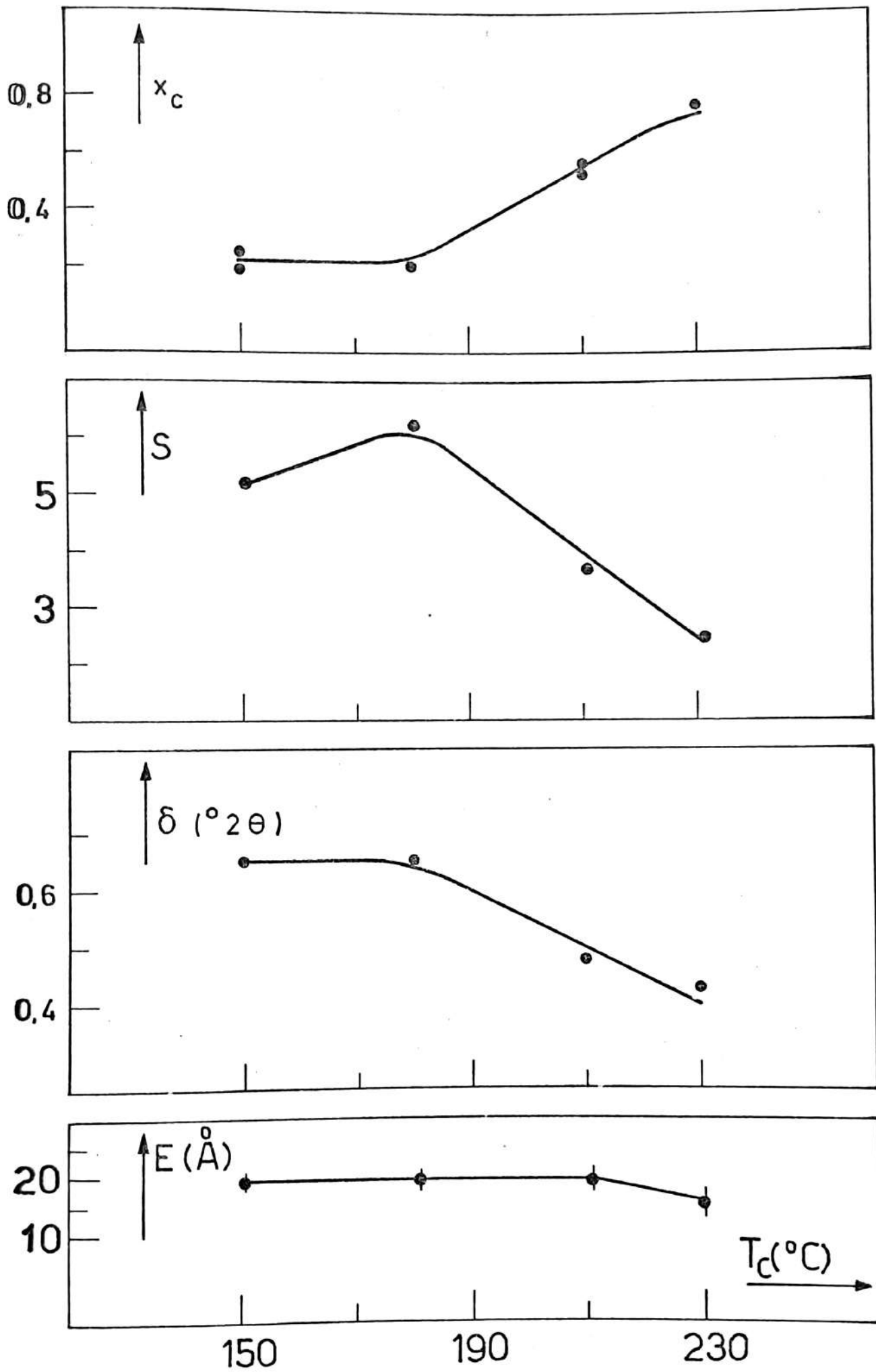
L is de lange periode, l_c de lamellaire dikte, l_a de dikte van de amorfe fase, ϕ de lineaire kristalliniteitsgraad en $\overline{(\eta - \bar{\eta})^2}$ de gemiddeld kwadratische electronendichtheidsfluctuatie.



FIGUUR 26.

FIGUUR 27. De morfologie na 66 uur isothermische kristallisatie uit de massa. Invloed van de kristallisatietemperatuur T_c . PTBA $[\eta] = 0,51$.

x_c is de gewichtskristalliniteitsgraad, S de specifieke oppervlakte van de fasescheidingsvlakken, δ de WAXS-lijnbreedte en E de dikte van de overgangszone.



FIGUUR 27.

Inderdaad (72) :

$$G = G_0 e^{-\frac{\Delta F}{kT}} e^{-\frac{\Delta \phi}{kT}} \quad (2.1)$$

ΔF is de activeringsenergie voor diffusie. Ze werd door Hoffman (23,73) afgeleid uit de vergelijking van Williams, Landel en Ferry (74) :

$$\Delta F = \frac{4120 T_c}{c_2 + T_c - T_g} \quad (4.4)$$

waarin c_2 een constante is.

De activeringsenergie voor secundaire nucleatie $\Delta \phi$ wordt gegeven door :

$$\Delta \phi = \frac{K b_0 \sigma \sigma_e}{\Delta f} = \frac{K b_0 \sigma \sigma_e T_m^\circ}{\Delta h_f (T_m^\circ - T_c)} = B \cdot k \frac{T_m^\circ}{\Delta T} \quad (4.5)$$

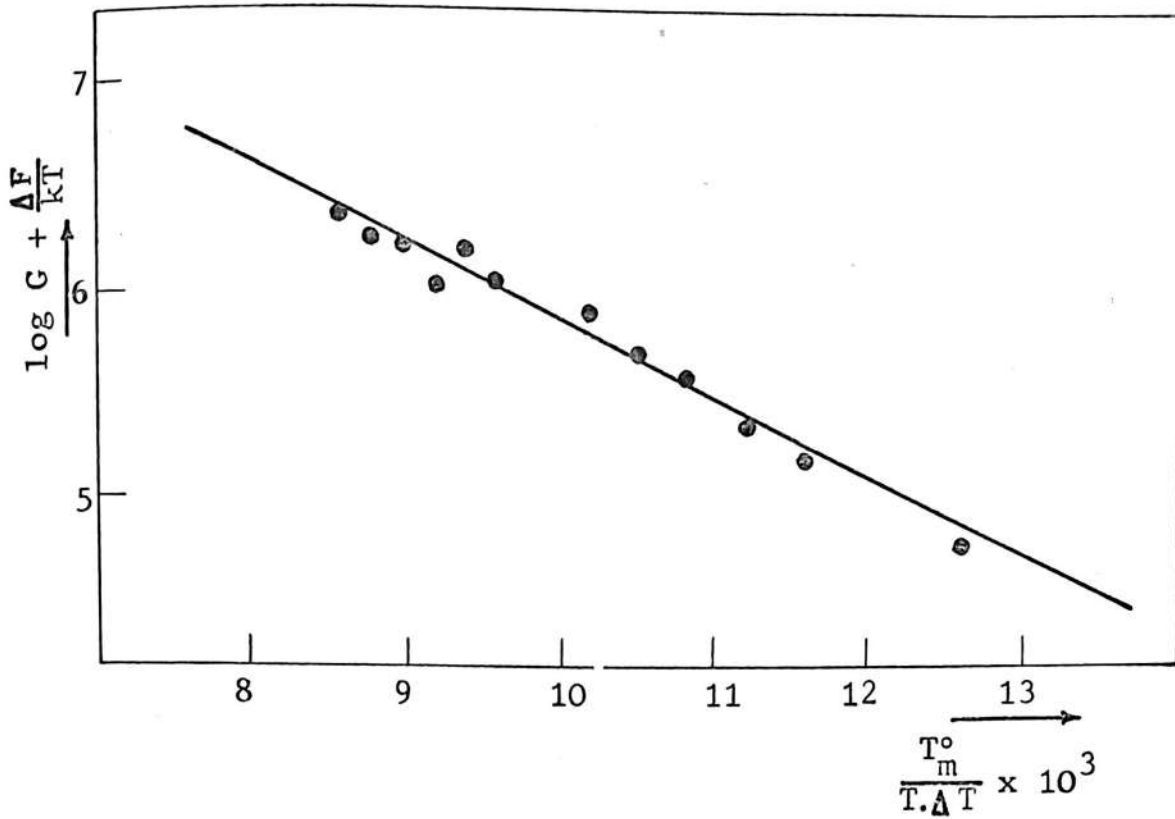
b_0 is de dikte van de secundaire nucleus in cm,
 σ_e is de vrije energie van het ketenplooioppervlak in erg/cm^2 , σ is de vrije energie van de zijoppervlakken in erg/cm^2 , Δh_f is de smeltwarmte in erg/cm^3 ,
 $K = 2$ of 4 .

$\log G + \frac{\Delta F}{kT}$ is dus lineair verbonden met $\frac{T_m^\circ}{T \Delta T}$

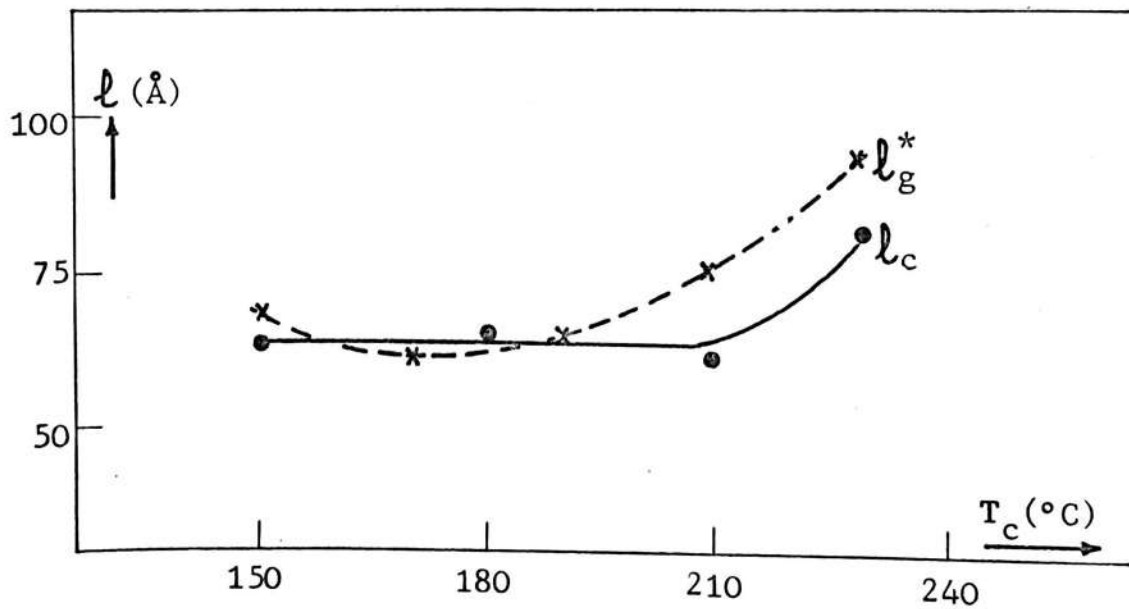
(figuur 28) door een rechte met helling B.

Extrapolatie naar $\frac{T_m^\circ}{T \Delta T} = 0$ geeft $\log G_0$.

De helling B wordt verschillend geïnterpreteerd,



FIGUUR 28. Interpretatie van sferulietgroeisnelheidsmetingen voor PTBA [n] = 0,74.



FIGUUR 29. Dikte van de kritische groeinucleus l_g^* en lamellaire dikte l_c bij verschillende kristallisatietemperaturen T_c .

naargelang van het verloop van de secundaire oppervlaktenucleatie tijdens de kristalgroei. De criteria voor de aard van dit verloop werden opgesteld in de uitgebreide theorie van Lauritzen en van Hoffman. (19)

- ① Op het oppervlak vormt zich één enkele nucleus ; de aangezette laag wordt zeer snel opgevuld

$$B = \frac{4 b_0 \sigma \sigma_e}{\Delta h_f \cdot k} \cdot \quad (K = 4)$$

- ② Op het oppervlak vormen zich verschillende nucleï; de aangezette laag wordt langzaam verder opgevuld

$$B = \frac{2 b_0 \sigma \sigma_e}{\Delta h_f \cdot k} \cdot \quad (K = 2)$$

Uit de criteria van Hoffman volgt dat PTBA voor alle T_c duidelijk aan verloop ② beantwoordt.

Van de laterale-oppervlakte vrije energie σ werd een schatting gemaakt op basis van de smeltwarmte Δh_f en de afmetingen van de molecule (dikte en breedte) :

$$\sigma = 0,1 \Delta h_f (a_0 b_0)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

Met de gegevens van Lanza (25) voor log G van PTBA $[n] = 0,74$ en met

$$\begin{aligned} T_m^{\circ} &= 583^{\circ} \text{K} \\ T_g &= 373^{\circ} \text{K} \\ c_2 &= 67,5^{\circ} \text{K} \\ \Delta h_f &= 1 \cdot 10^9 \text{ erg/cm}^3 \\ k &= 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^{\circ} \text{K} \\ b_0 &= 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{uit Stuart-Briegleb-} \\ a_0 &= 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{modellen} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{komt er : } \log G_o &= 9,67 & (G_o = 7,7 \cdot 10^3 \text{ cm/sec}) \\ \sigma_e &= 376 \text{ erg}^2/\text{cm}^4 \\ \sigma &= 7 \text{ erg/cm}^2. \end{aligned}$$

Als (kinetische) waarde voor de vrije energie van het ketenplooiooppervlak vindt men dan

$$\frac{\sigma_e}{\sigma} = \sigma_e (\text{kin}) = 54 \text{ erg/cm}^2.$$

Deze σ_e van PTBA is vergelijkbaar met σ_e voor polyethyleen ($57 \pm 5 \text{ erg/cm}^2$).⁽⁷³⁾ Dit bevestigt wat men op Stuart-Brieglebmodellen ziet : scherpe ketenplooien kunnen enkel in het alifatisch gedeelte van de PTBA-molecule tot stand komen.

Uit de besproken parameters kan men nu l_g^* berekenen met de volgende vergelijking van Lauritzen en Hoffman⁽⁶⁹⁾ :

$$l_g^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} + \delta l = \frac{2\sigma_e \cdot T_m^0}{\Delta h_f(T_m^0 - T_c)} + \delta l \quad (4.3)$$

δl is afkomstig uit een kinetische theorie⁽¹⁹⁾ :

$$\delta l = \frac{kT}{2b_o\sigma} \left\{ \frac{2 + (1 - 2\phi_1) \frac{a_o \cdot \Delta f}{2\sigma}}{\left(1 - \frac{a_o \Delta f \phi_1}{2\sigma}\right) \left(1 + \frac{a_o \Delta f (1 - \phi_1)}{2\sigma}\right)} \right\} \quad (4.7)$$

ϕ_1 krijgt een waarde tussen 0 en 1.

$\phi_1 = 0$ betekent dat de kristallisatie van een molecule wordt voorafgegaan door een kristallografisch incoherente, fysische adsorptie van een gedeelte van de molecule op het kristallisatie-oppervlak. Dit deel migreert dan over het substraat om zich ergens in kristallografisch verband vast te hechten, waarna de rest van de molecule volgt.

$\phi_1 = 1$ stemt overeen met directe kristallisatie zonder adsorptiestadium.

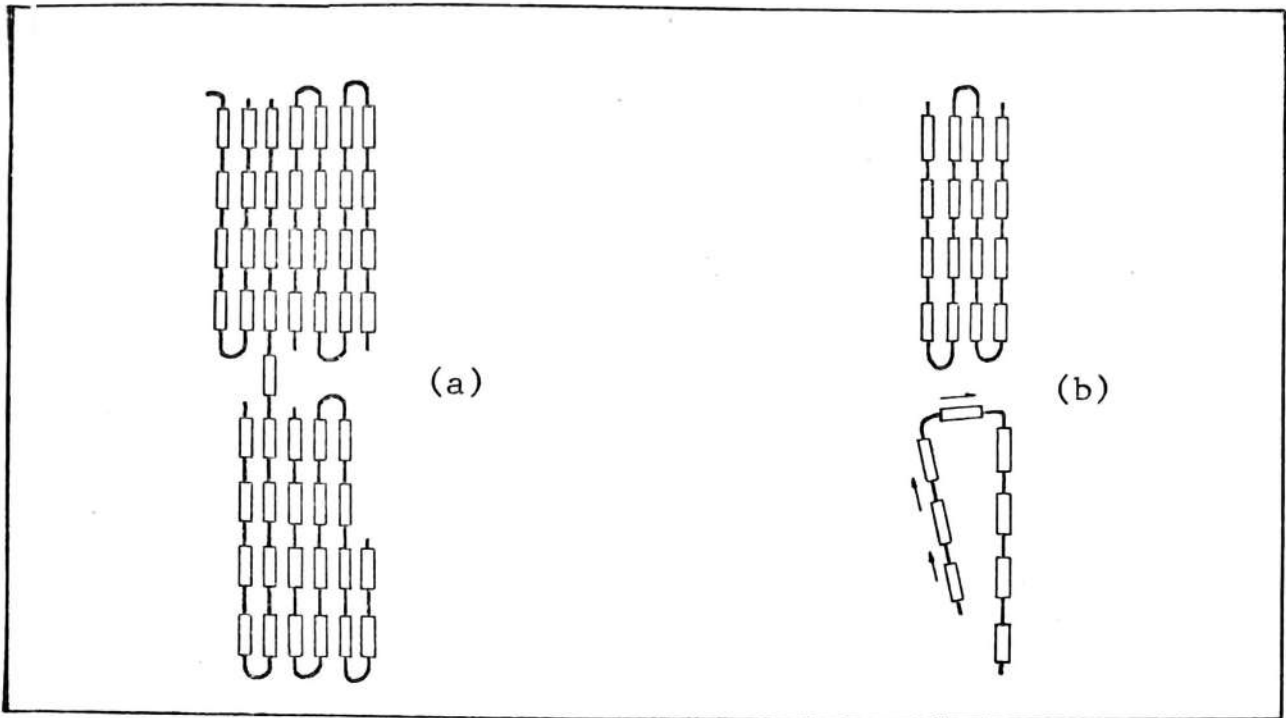
Figuur 29 vergelijkt l_c met l_g^* uit formule (4.3) :

- 1) Een partiële adsorptie $\phi_1 = 0,67$ geeft de beste overeenstemming tussen theorie en experiment.
- 2) De overeenkomst tussen de experimentele lamellaire diktes en de berekende kritische groeidikte bevestigt dat er na vorming van de lamel geen verdere verdikking meer optreedt.

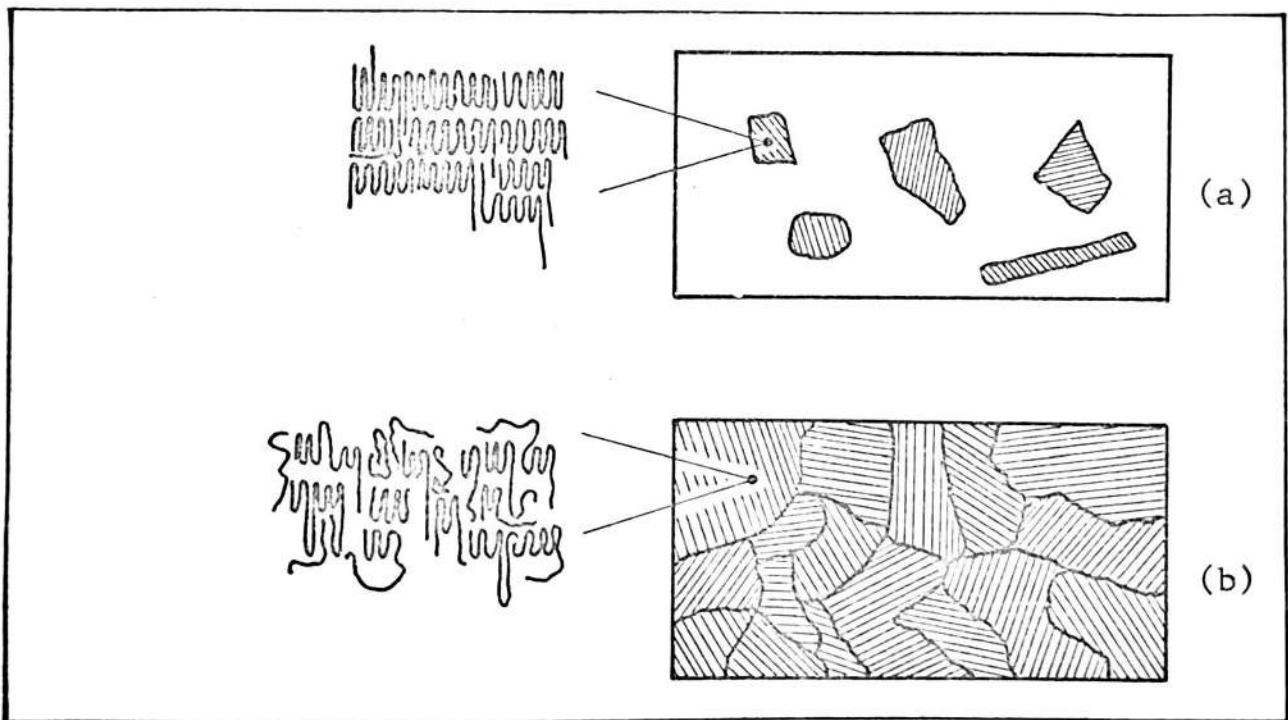
Er zijn trouwens nog andere argumenten voor het uitblijven van lamellaire verdikking bij de kristallisatietemperatuur. Men kan een PTBA-molecule schematisch voorstellen als starre, lijvige blokken (bisfenol) verbonden door meer beweeglijke en minder volumineuse (alifatische) schakels (figuur 30a). Stuart-Brieglebmodellen tonen aan dat de keten enkel in het alifatisch gedeelte scherp kan worden teruggeplooid en de waarde van σ_e (kin) bevestigt dit.

Deze specifieke opbouw van de ketenplooien verklaart :

- 1) het fractionele aantal monomeereenheden in de kristallijne fase,
- 2) de geringe dikte l_a van de amorfe fase (figuur 26, tabel 7).



FIGUUR 30a. Eenvoudige voorstelling van de morfologie van uit de massa gekristalliseerd PTBA.
 30b. Verdikking door intralamellaire diffusie.



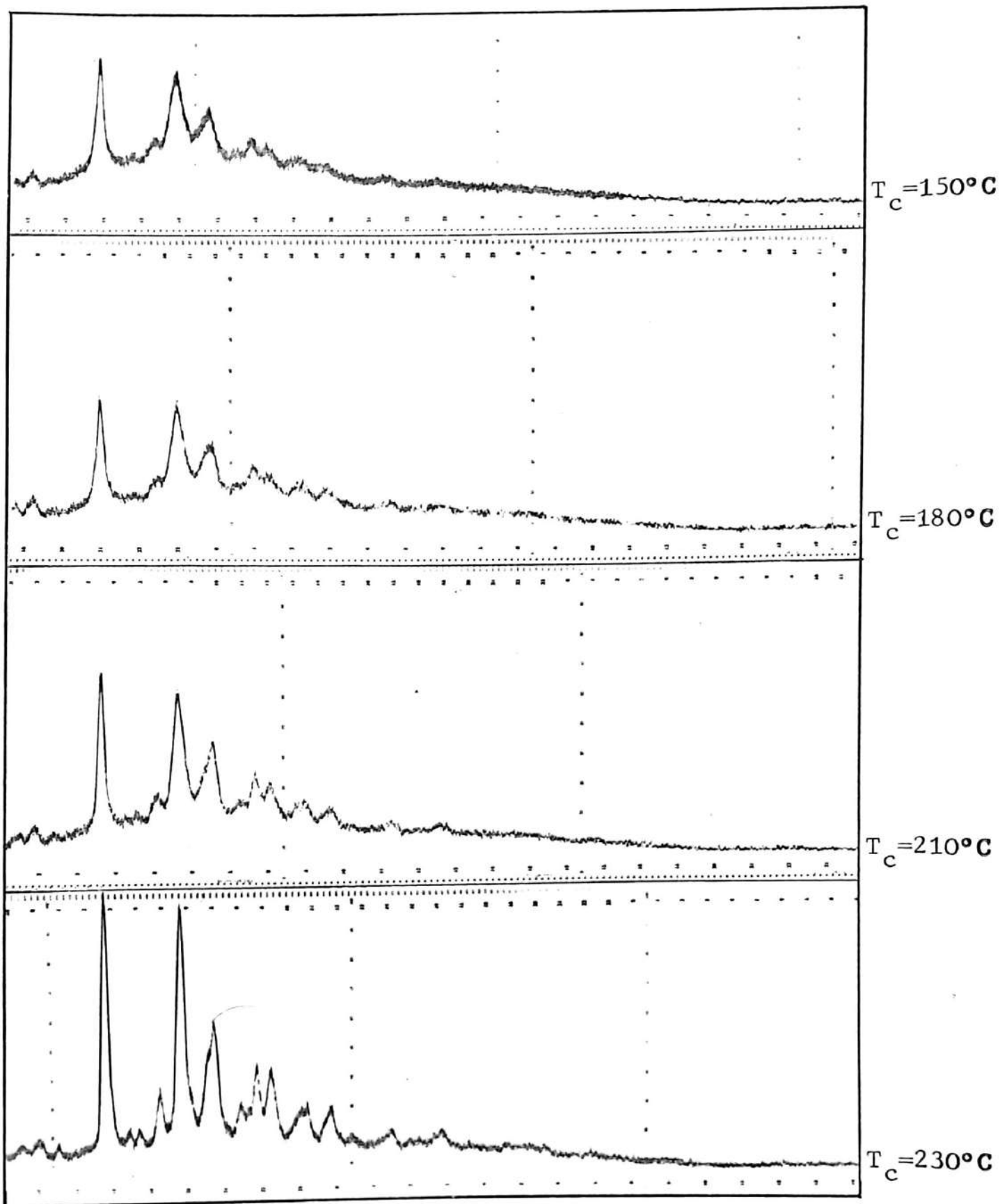
FIGUUR 31.

Het tweede punt is overigens enkel in overeenstemming te brengen met een aangrenzende terugkeer ("adjacent reentry") van scherp geplooid ketens. Bij verafgelegen terugkeer zouden meerdere ketens elkaar in de amorfe fase kruisen ("switch board"). Dit zou veel hogere waarden voor ℓ_a en σ_e met zich meebrengen. (73)

Om nu via een diffusieproces een verdikking te realiseren, moeten er bisfenolgroepen doorheen de ketenplooien trekken. Dit impliceert een grote laterale uitzetting (figuur 30b) waarvoor er bij T_c geen ruimte beschikbaar is. Pas wanneer het systeem aan het smelten toe is, kan een dergelijk proces plaatsgrijpen. Daarenboven blijkt uit modellen van het kristalrooster, dat aangrenzende bisfenolgroepen op elkaar inhaken. Dit vormt eveneens een belemmering voor diffusieprocessen in de kristallijne fase.

De kristallisatietemperatuur (T_c) heeft een belangrijke invloed op de massakristalliniteitsgraad x_c . Uit de figuren 23b en 27 en uit tabel 7 blijkt dat x_c (uit DSC metingen) 0,20 - 0,25 bedraagt bij $T_c = 150^\circ\text{C}$; dit wordt 0,70 - 0,75 bij 230°C . De oppervlakten van de kristallijne pieken in de WAXS-opnames op figuur 32 volgen dezelfde tendens. Een kwantitatieve evaluatie van deze diagrammen was voornog onmogelijk.

Tegenover deze veranderlijke x_c staat een constante lineaire kristalliniteitsgraad $\phi = 0,7$ (figuur 26, tabel 7). Voor dit verschil kan men twee extreme verklaringen geven. Neem bijvoorbeeld de situatie voor $T_c = 150^\circ\text{C}$ (figuur 31).



FIGUUR 32. Het WAXS-patroon na 66 uur isothermische kristallisatie uit de massa. PTBA $[\eta] = 0,51$.

- a) Ofwel wordt 36% van de totale massa ingenomen door kleine, verspreide lamellaire stapelingen, die zelf voor 70% ($\phi = 0,7$) opgebouwd zijn uit perfect kristallijne materie en voor 30% uit volledig amorf polymeer. De lamellaire blokjes zijn omgeven door een volledig amorfe fase (64% van de totale massa) (figuur 31a). De breedte van de WAXS-lijnen (δ) wordt dan uitsluitend bepaald door de kristallietgrootte.
- b) Ofwel bestaat de totale massa uit lamellaire stapelingen die voor 70% ($\phi = 0,7$) opgebouwd zijn uit 35% kristallijne materie (met 65% fouten) en voor 30% uit volledig amorf polymeer (figuur 31b), δ is dan een indicatie voor de roosterdistorties in de kristallijne fase.

Geen van beide modellen is in strijd met een laag smeltpunt. In het eerste geval is de invloed van de oppervlakte vrije energie overwegend, terwijl men in het tweede geval te maken heeft met een imperfect rooster.

Nu vertegenwoordigen a) en b) twee extreme gevallen en uit het kristallisatiemechanisme volgt dat de realiteit tussen de twee extremen in ligt.

De primaire nucleatie wordt buiten beschouwing gelaten en enkel de lamellaire uitgroei wordt besproken. Op verschillende plaatsen van het zijoppervlak van een lamel worden fragmenten van verschillende moleculen geadsorbeerd. Tenzij ze te kort zijn voor moleculaire nucleatie, zullen de moleculen zich, na migratie, coherent met het substraat vasthechten en

verschillende oppervlaktenuclei vormen. Deze nucleï groeien zijdelings naar elkaar toe en vullen de ganse oppervlakte op. In dit stadium kunnen, afhankelijk van de kiemdichtheid en van de diffusiemogelijkheden, belangrijke hoeveelheden polymeer ingesloten geraken in de kristallijne fase.

Diffusie van dit polymeer naar de interlamellaire amorfe fase blijkt niet op te treden, daar deze zone steeds een constante kleine dikte (l_a) heeft, onafhankelijk van T_c (figuur 26, tabel 7). Blijkbaar kluisteren sporadisch voorkomende interlamellaire verbindingen elke lamel aan zijn boven- en onderburen, en beletten iedere expansie van de amorfe fase.

Deze verbindingen komen tot stand wanneer twee naburige lamellen elk een fragment van eenzelfde molecule incorporeren. (73)

Op deze wijze wordt de totale massa opgevuld met lamellaire bundels, waarin de lineaire kristalliniteitsgraad ϕ gelijk is aan 0,7, en waarvan de samenstellende lamellen intern opgebouwd zijn uit kristallijne zones, afgewisseld met minder georganiseerde domeinen. Deze structuur wordt zeer snel gevormd bij het begin van de kristallisatie. Het polymeer ingesloten tussen de reeds uitgekristalliseerde zones, kan zich slechts zeer langzaam bij het kristalrooster voegen gedurende een secundaire kristallisatie.

Rekening gehouden met het feit dat sommige korte moleculen daarenboven kunnen weggedrongen worden in aparte, volledig amorfe gebieden en dat de zuiver kristallijne fase onvolmaaktheden kan bevatten, zoals ketenuiteinden, roosterfouten en spanningen, komt men voor PTBA inderdaad tot een globaal beeld dat een combinatie is van de twee extreme modellen op p.68.

Met SAXS-metingen alleen kan men een dergelijk beeld moeilijk verder detailleren, maar wanneer in zo'n systeem de kristalliniteitsgraad verandert, bijvoorbeeld onder invloed van de kristallisatietemperatuur, dan moet dit tot uiting komen in de gemiddelde perfectie van de lamellen. Uit figuren 26 en 27 en tabel 7 blijkt dat het verschil in electronendichtheden $(n-\bar{n})^2$ inderdaad toeneemt met T_c , terwijl het oppervlak van de lamellen minder ruw wordt (S daalt).

De geschetste situatie met lamellen waarvan de globale perfectie sterk toeneemt met T_c , terwijl de dikte l_c relatief veel minder varieert, zal ook een weerslag hebben op het smeltgedrag.

De volgende vergelijking van Hoffman (23,68,69) correleert de morfologie en het smeltgedrag :

$$T_m = T_m^{\circ} \left(1 - \frac{2\sigma_e(\text{th})}{l_c \cdot \Delta h_f} \right) \quad (4.8)$$

Deze vergelijking werd afgeleid onder twee voorwaarden. Enerzijds moeten de laterale dimensies groot genoeg zijn, zodat de energiebijdrage van de laterale oppervlakken (σ) te verwaarlozen is. Anderzijds moet de smeltenthalpie Δh_f steeds gelijk zijn aan deze van een perfect, oneindig groot kristal. Onder deze voorwaarden laat (4.8) toe smeltpunt T_m in verband te brengen met de lamellaire dikte l_c , om zo σ_e te berekenen. Deze $\sigma_e(\text{th})$ is een thermodynamische waarde, die de toestand na afloop van het kristallisatiegebeuren weergeeft, in tegenstelling tot de

kinetische waarde $\sigma_e(\text{kin})$ (uit groeisnelheidsmetingen), die de toestand op het ogenblik van de groei vertolkt. Uit tabel 7 blijkt dat bij $T_c = 150^\circ\text{C}$ de thermodynamische $\sigma_e(\text{th})$ gelijk blijft aan de kinetische $\sigma_e(\text{kin})$; tussen 150 en 210°C volgt $\sigma_e(\text{th})$ een dalende lijn, die boven 210°C afvlakt.

Bij deze evolutie worden enkele bedenkingen gemaakt. De eerste heeft betrekking op vergelijking (4.1) van de rechte die bij lage onderkoelingen het verband legt tussen T_m en T_c . l_g^* (en dus l_c) blijft constant tussen 150 en 210°C , omdat δl met de onderkoeling toeneemt. Het is dus dank zij de toename van $\sigma_e(\text{th})$ dat T_m in vergelijking (4.8) daalt als T_c daalt. Dit is de reden waarom vergelijking (4.1) ook bij hoge onderkoelingen toepasselijk lijkt.

In de tweede plaats stelt men vast dat de lamellaire textuur zich na haar vorming perfectioneert, bij zoverre dat $\sigma_e(\text{th}) < \sigma_e(\text{kin})$. Uit wat vooraf gaat moge echter blijken dat aan de toepassingsvoorwaarden voor (4.8) niet noodzakelijk is voldaan. Zodoende worden alle eventuele afwijkingen op deze voorwaarden, op de rug van $\sigma_e(\text{th})$ geschoven. De bijdrage van de ketenplooioppervlakken tot de perfectie kan dus kleiner zijn dan wat $\sigma_e(\text{th})$ aangeeft.

De constante breedte van de overgangszone E wijst er trouwens op, dat het spanningsveld van de ketenplooien niet verandert tussen 150 en 210°C (tabel 7) of zelfs

230°C (tabel 8). (*)

Tenslotte wordt de evolutie van de perfectie met de kristallisatietemperatuur ook nog toegelicht door de dalende trend in de WAXS-lijnbreedte (figuur 27 en tabel 7). Hoe hoger dus de kristallisatietemperatuur, des te groter het kristallijne gedeelte tussen de insluitels in de lamellen (waardoor de invloed van σ daalt) en/of des te minder roosterdistorties er voorkomen (waardoor de kristallijne perfectie stijgt). Dit beeld geldt na langdurig verblijf bij T_c .

Hoe de structuur in de tijd evolueert, wordt in de volgende paragrafen onderzocht.

4.1.3. Invloed van de kristallisatietijd op het smeltgedrag.

Het voorgaande toonde de nauwe band tussen het smeltgedrag enerzijds en de perfectiegraad in de lamellen van het kristallijne PTBA anderzijds. Tevens was er met σ_e bij voldoende hoge T_c een eerste aanwijzing voor een tijdsafhankelijke perfectietoename.

Om de invloed van de kristallisatietijd na te gaan werd het maximum van de smeltpiek II bij $T_c = 210^\circ\text{C}$ gevolgd in functie van de tijd (figuur 23d, PTBA [n] = 0,74). Het overeenkomstige smeltpunt stijgt ge-

(*) Opmerking. Uitzonderlijk kan σ_e (th) zeer klein worden bij 230°C (tabel 7). σ_e daalt daarbij van 20 naar 15 Å, zodat we veronderstellen dat de ketenplooien hier een aanzienlijke bijdrage in de perfectie leveren. Het smeltpunt ligt dan bijzonder hoog : 290°C i.p.v. 270°C in normale gevallen.

durende ± 15 uur met de logaritme van de tijd en bereikt dan een maximale waarde.

Hoger in dezelfde figuur (c) worden twee uitersten $t_c = 0,5$ uur (x) en $t_c = 66$ uur (•) bij verschillende kristallisatietemperaturen met elkaar vergeleken. De smeltpunten T_m verschillen zowat 15°C over gans de lijn (smeltpunten van de oorspronkelijke structuur II).

In deze figuur is onder b eveneens het verloop van x_c weergegeven na 0,5 uur en na 66 uur kristalliseren bij verschillende temperaturen.

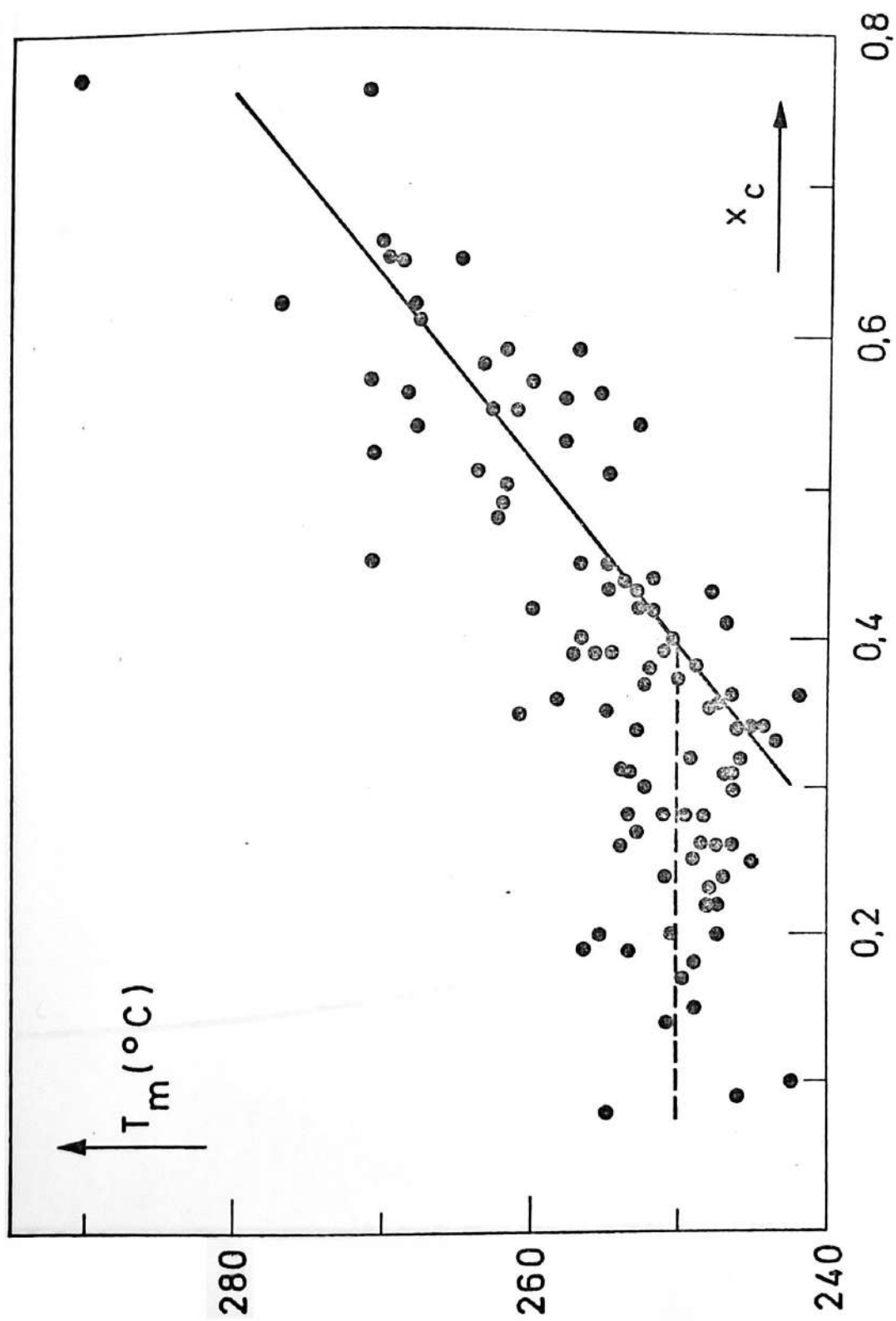
Uit DSC-kristallisatie-exothermen (tabel 3) en uit optische microscopie volgt dat de primaire kristallisatie van PTBA in de gebruikelijke omstandigheden minder dan een half uur in beslag neemt. In die tijdsspanne is het ganse veld in de optische microscoop dubbelbrekend geworden (figuur 5a) en men neemt geen veranderingen meer waar. (De lichtintensiteit werd niet gemeten.) De massakristalliniteit is dan gering (0,20-0,40) en zeker tussen 200 en 230°C weinig temperatuurafhankelijk (figuur 23b). Mettertijd stijgt x_c : 25% toename bij 200°C , 100% toename bij 230°C . Dit interpreteren we deels als secundaire kristallisatie van nog niet-gekristalliseerd, ingesloten polymeer en deels als perfectieering van de bestaande structuur. In het licht van de achterwege blijvende lamellaire verdikking in 4.1.2., wijst de smeltpuntsstijging (figuur 23d) eveneens op een duidelijke perfectietoename.

De reeds aangehaalde relatie tussen de DSC-kristalliniteitsgraad x_c en de perfectie, resulteert in een karakteristiek verband tussen het smeltpunt T_m en x_c . Het wordt gegeven door de rechte in figuur 23a (volle lijn). Het gestreepte horizontale plateau III is te wijten aan reorganisatie (zie 4.1.5). Hetzelfde verloop vindt men terug in figuur 33, waarin al de DSC-metingen (64°C/min) werden opgenomen, ongeacht het molecuulgewicht. De spreiding op de resultaten is het gevolg van de molecuulgewichtsverschillen (4.1.6.).

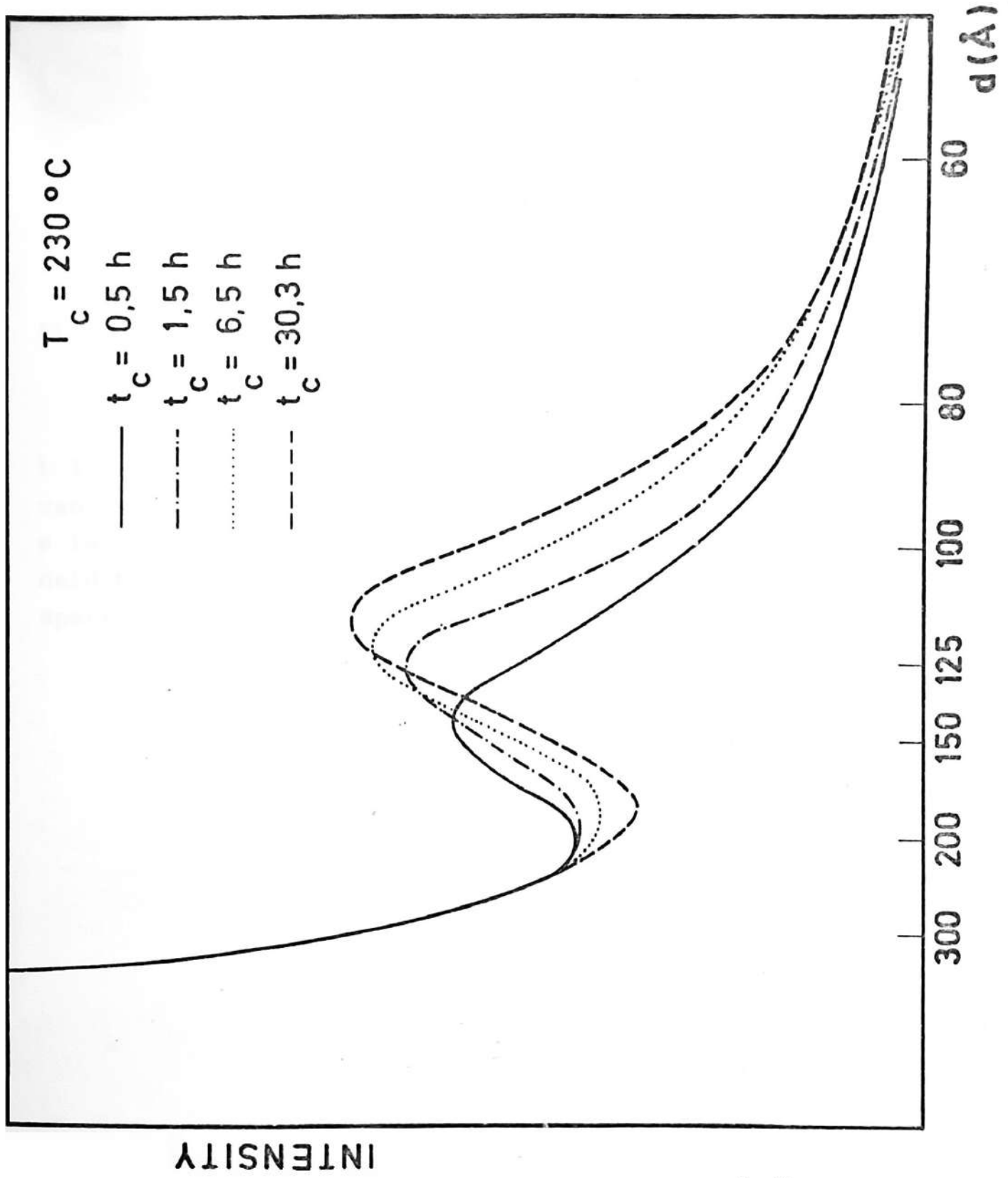
Tenslotte wijst figuur 23c op de volgende tijd-temperatuurequivalentie: het smeltgedrag na langdurige kristallisatie bij lage temperatuur is analoog aan dat na korte kristallisatietijd bij hogere temperatuur. Dit strookt met het tot stand gekomen beeld van PTBA, waarbij de lamellaire dikte (relatief) weinig en de lamellaire perfectie sterk temperatuur- en tijdsafhankelijk zijn.

4.1.4. Invloed van de kristallisatietijd op de morfologie.

De SAXS-curven voor PTBA [n] = 0,51, T_c = 230°C in figuur 34 kenmerken de reproduceerbaarheid van de SAXS-metingen. De afname van de lange periode, die men eruit afleidt (zie ook figuur 35 en tabel 8) is geen uitzondering, maar zeker geen regel. Gelijkaardige vaststellingen werden gedaan op poly(ethyleentereftalaat) (75,76) en poly(oxymethyleen) (77). De verklaring werd gezocht in een uitvlakken van de ketenplooioppervlakken, respectievelijk in degradatie.



FIGUUR 33. Verzamelde DSC-metingen aan 64°C/min. Maximum van de smeltendotherm (T_m) in functie van de kristalliniteitsgraad x_c .



FIGUUR 34.

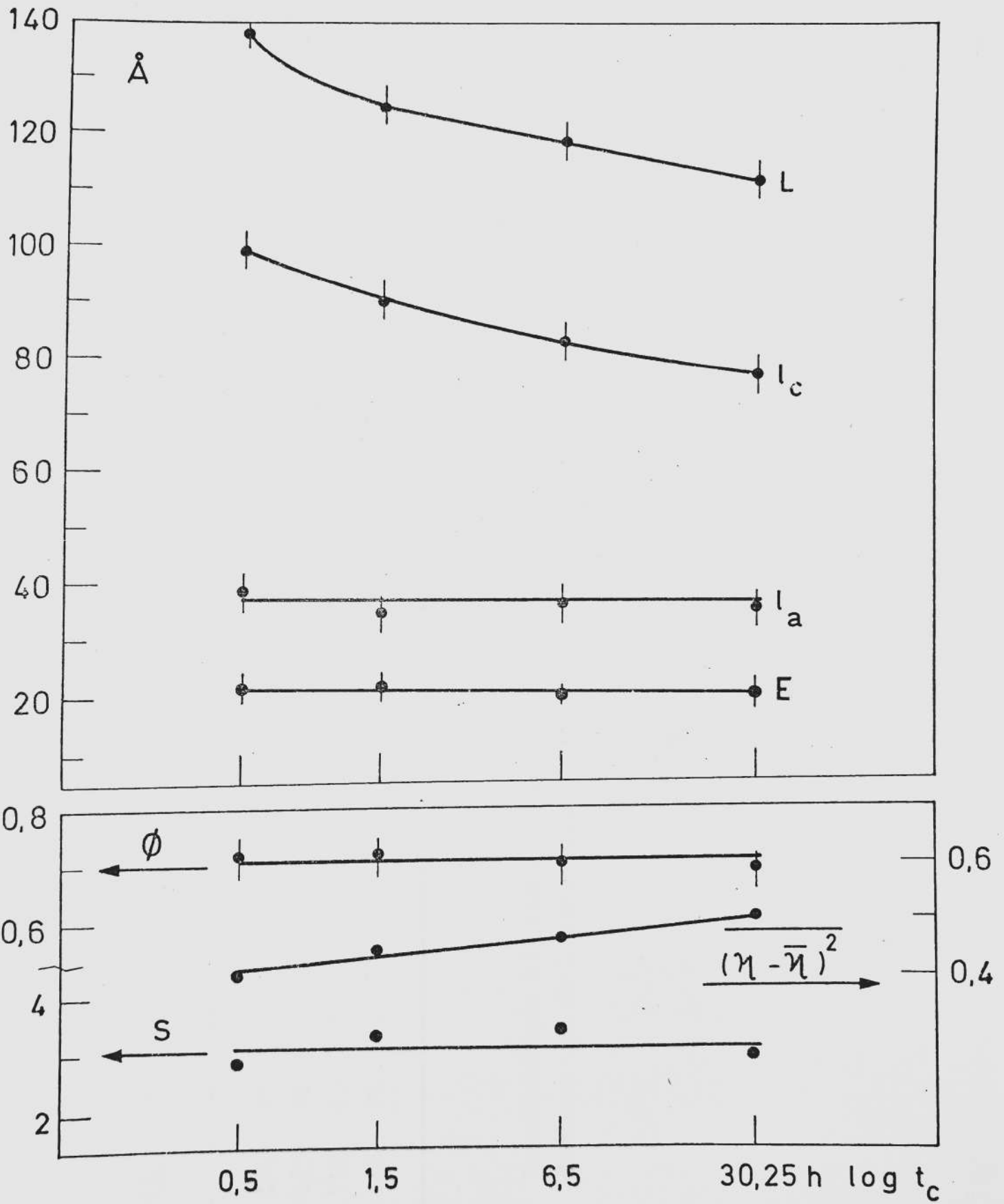
Invloed van de kristallisatietijd t_c op het SAXS-patroon.

PTBA $[\eta] = 0,51$

$T_c = 230^\circ\text{C}$.

FIGUUR 35. De morfologie bij isothermische kristallisatie uit de massa. Invloed van de kristallisatietijd t_c . PTBA $[\eta] = 0,51$ $T_c = 230^\circ\text{C}$.

L is de lange periode, l_c de lamellaire dikte, l_a de dikte van de amorfe fase, **E** de dikte van de overgangszone. ϕ is de lineaire kristalliniteitsgraad, $(n - \bar{n})^2$ de gemiddeld kwadratische electronendichtheidsfluctuatie en **S** de specifieke oppervlakte van de fasescheidingsvlakken.



FIGUUR 35.

t_c (uur)	L (Å)	λ_c (Å)	E (Å)	ϕ	$(\overline{n-\bar{n}})^2 \cdot 10^3$	S:10 ⁶ (cm^2/cm^3)	σ_e erg/cm ²	x_m
0,5	138	99	22	0,72	0,41	2,8	54	1,00
1,5	125	90	22	0,72	0,45	3,3	46	0,99
6,5	119	83	21	0,70	0,48	3,4	40	0,99
30,3	112	77	21	0,69	0,50	2,9	33	0,99

TABEL 8. De morfologie bij isothermische kristallisatie uit de massa.
Invloed van de kristallisatietijd t_c . PTBA $[\eta] = 0,51$, $T_c = 230^\circ\text{C}$.

In deze referenties wordt geen gewag gemaakt van de evolutie van de totale verstrooide intensiteit en evenmin van de grootte van l_c of l_a .

In PTBA daalt de lamellaire dikte tussen 0,5 en 30 uur (figuur 35). Voor deze afname van l_c kan geen sluitende verklaring gegeven worden. Degradatie zoals in poly(oxymethyleen) ⁽⁷⁷⁾ kan men echter uitsluiten. PTBA vertoont geen gewichtsverlies bij langdurige thermogravimetrie aan 230°C. In geval van degradatie moet dus wat uit de lamellen verdwijnt in de amorfe fase te voorschijn komen. Dit is in strijd met het experiment : na 1,5 uur bereikt l_a immers een constante, voor PTBA karakteristieke, kleine waarde (tabel 8).

Niettegenstaande de afname van l_c , stijgt het smeltpunt ^(*) omdat de structuur zich perfectioneert ^(**). De stijging van de kristalliniteitsgraad x_c (4.1.3.) loopt weer parallel met de perfectie binnen de lamellen, die wordt aangegeven door de electronendichtheidsfluctuaties $(\eta - \bar{\eta})^2$ (figuur 35 en tabel 8). Niettemin verandert de invloedzone E van de ketenplooiooppervlakken onder invloed van de kristallisatietijd evenmin als onder invloed van de kristallisatietemperatuur.

(*) PTBA $[\eta]$ = 0,51 vertoont in functie van de kristallisatietijd bij 230°C dezelfde DSC-karakteristieken als PTBA $[\eta]$ = 0,74 onder 4.1.3.

(**) Wanneer men (met het nodige voorbehoud) formule (4.8) toepast, stelt men vast dat de thermodynamische σ_e (th) geleidelijk afneemt, vertrekkend van de kinetische waarde σ_e (kin) na korte tijden, tot ongeveer 30 erg/cm² na een langdurige behandeling (tabel 8).

4.1.5. Invloed van de opwarmingssnelheid op het smeltgedrag.

PTBA staaltjes ($[\eta] = 0,74$, $T_A = 277^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min) werden, na kristallisatie gedurende 0,5, 1, 3 en 14,5 uur bij 210°C , in de DSC opgesmolten aan $8^\circ\text{C}/\text{min}$ en $64^\circ\text{C}/\text{min}$ (figuur 36 en tabel 9). De maxima van de smeltpieken aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$ werden reeds geciteerd in figuur 23d. Na een half uur kristalliseren heeft men (figuur 36) telkens twee endothermen. Eén endotherm is op de temperatuurschaal gemeenschappelijk aan beide opwarmingssnelheden. De pieken worden genummerd : I en II ($64^\circ\text{C}/\text{min}$), respectievelijk II en III ($8^\circ\text{C}/\text{min}$).

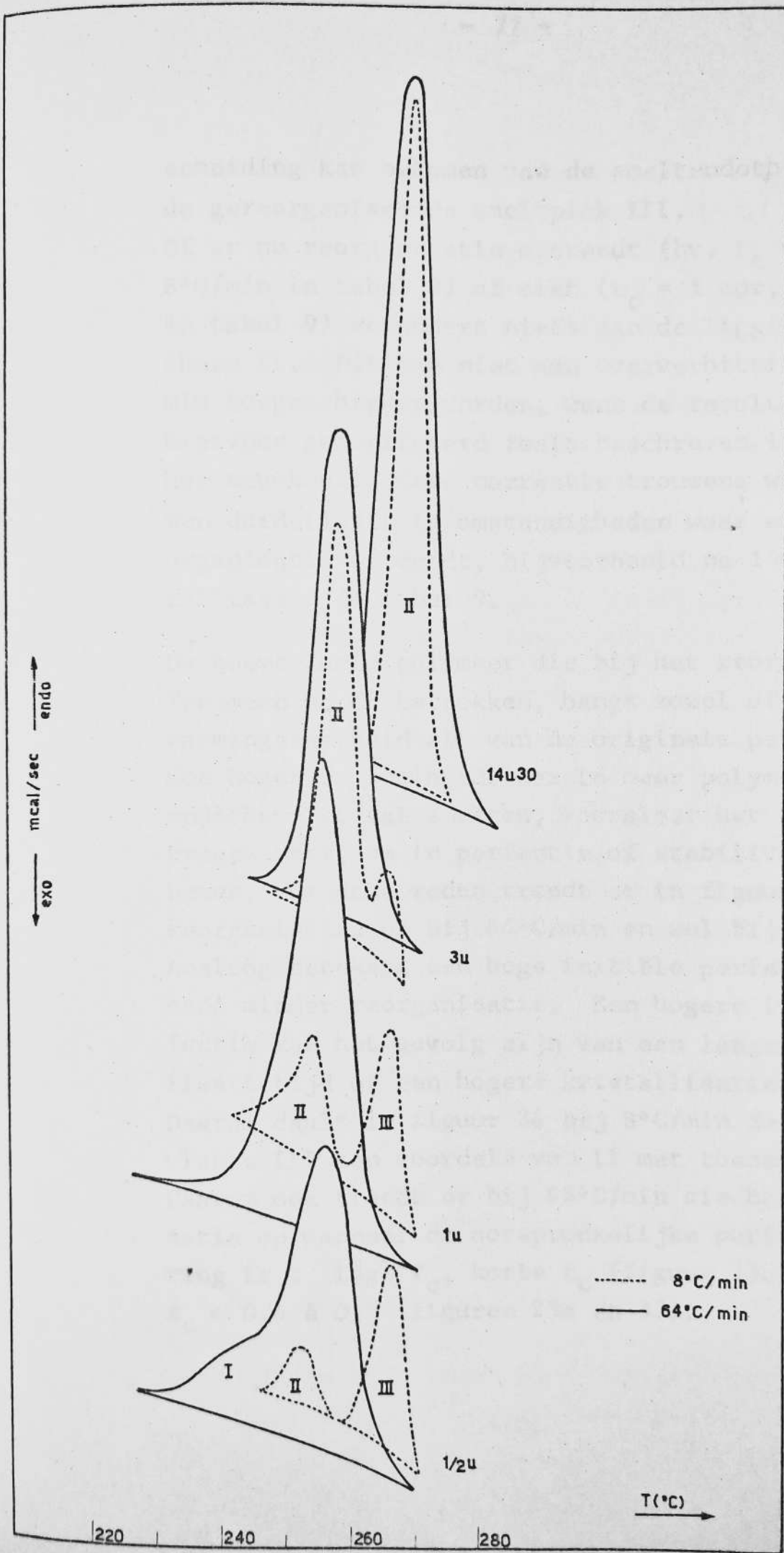
De gemeenschappelijke endotherm II geeft het smelten van (een deel van) de oorspronkelijke, bij T_c gevormde, kristallijne structuur. (60-67) Met de tijd neemt deze structuur in perfectie toe. Daardoor schuift de betrokken piek naar hogere temperaturen (figuur 23d). Dit fenomeen staat los van de opwarmingssnelheid (tabel 9). De perfectietoename komt ook tot uiting in de stijging van de oppervlakte van piek II (figuur 36).

Endotherm III is het gevolg van reorganisatie (60,66, 67,78), dit is een snelle perfectie- of stabiliteits-toename van een deel van de bestaande structuur. Dat deze reorganisatie in PTBA niet vóór, maar pas tijdens het smelten kan plaatsgrijpen, zal later blijken (4.2.1.). Dit proces onderstelt dus een verhoogde ketenbeweeglijkheid door partiëel smelten van de oorspronkelijke structuur. De gereorganiseerde fase laat zich scherp onderscheiden van de oorspronkelijke, bij zoverre dat men een volledige

		$T_A = 550^\circ K$			$t_A = 1 \text{ min}$					
		I	II	III						
$t_c = \frac{1}{2}$ uur	8°C/min	231,5	241	-	245,5	249	254	258	263,5	267
	64°C/min				-	252,5	257,5			
	gemidd.				245,5	250,7	255,7			
$t_c = 1$ uur	8°C/min				(239,5)	252	255,5	258	264	267
	64°C/min	230	-	-	247	253	257			
	gemidd.				247	252,5	256,2			
$t_c = 3$ uur	8°C/min				252	257,5	261	-	264,5	267,5
	64°C/min	232	-	-	251	255,5	259			
	gemidd.				251,5	256,5	260			
$t_c = 14u30'$	8°C/min				261,5	266	269			
	64°C/min				261	266	269,5			
	gemidd.				261,2	266	269,2			
$t_c = 67u15'$	64°C/min				260,5	265,5	270			

TABEL 9. Het smeltgedrag na kristallisatie uit de massa. Invloed van de opwarmingsnelheid en de kristallisatietijd. PTBA $[\eta] = 0,74$, $T_c = 210^\circ C$. Van elke (waargenomen) endotherm I, II en III wordt het begin, het maximum en het einde aangegeven ($^\circ C$).

FIGUUR 36. Het smeltgedrag na isothermische kristallisatie uit de massa. Invloed van de opwarmingsnelheid en de kristallisatietijd.
PTBA $[\eta] = 0,74$ $T_A = 277^\circ\text{C}$, $t_A = 1$ min,
 $T_c = 210^\circ\text{C}$.



FIGUR 36.

scheiding kan bekomen van de smeltendotherm II en de gereorganiseerde smeltpiek III.

Of er nu reorganisatie optreedt (bv. $t_c = 1$ uur, $8^\circ\text{C}/\text{min}$ in tabel 9) of niet ($t_c = 1$ uur, $64^\circ\text{C}/\text{min}$, in tabel 9) verandert niets aan de ligging van endotherm II. Dit kan niet aan oververhitting bij $64^\circ\text{C}/\text{min}$ toegeschreven worden, want de resultaten werden hiervoor gecorrigeerd zoals beschreven is onder 3.1.4. Hoe nauwkeurig deze correctie trouwens wel is, ziet men duidelijkst in omstandigheden waar er geen reorganisatie optreedt, bijvoorbeeld na $14u30$ kristalliseren in tabel 9.

De hoeveelheid polymeer die bij het reorganisatiefenomeen wordt betrokken, hangt zowel af van de opwarmingssnelheid als van de originele perfectiegraad. Hoe hoger de snelheid, des te meer polymeer er in endotherm II zal smelten, vooraleer het de kans gekregen heeft om in perfectie of stabiliteit toe te nemen. Om deze reden treedt er in figuur 36 geen reorganisatie op bij $64^\circ\text{C}/\text{min}$ en wel bij $8^\circ\text{C}/\text{min}$. Analoog betekent een hoge initiële perfectie eveneens minder reorganisatie. Een hogere initiële perfectie kan het gevolg zijn van een langere kristallisatietijd of een hogere kristallisatietemperatuur. Daarom daalt in figuur 36 bij $8^\circ\text{C}/\text{min}$ de oppervlakte III ten voordele van II met toenemende t_c . Daarom ook treedt er bij $64^\circ\text{C}/\text{min}$ slechts reorganisatie op wanneer de oorspronkelijke perfectie gering is : lage T_c , korte t_c (figuur 23c) en $x_c < 0,4$ à $0,5$ (figuren 23a en 33).

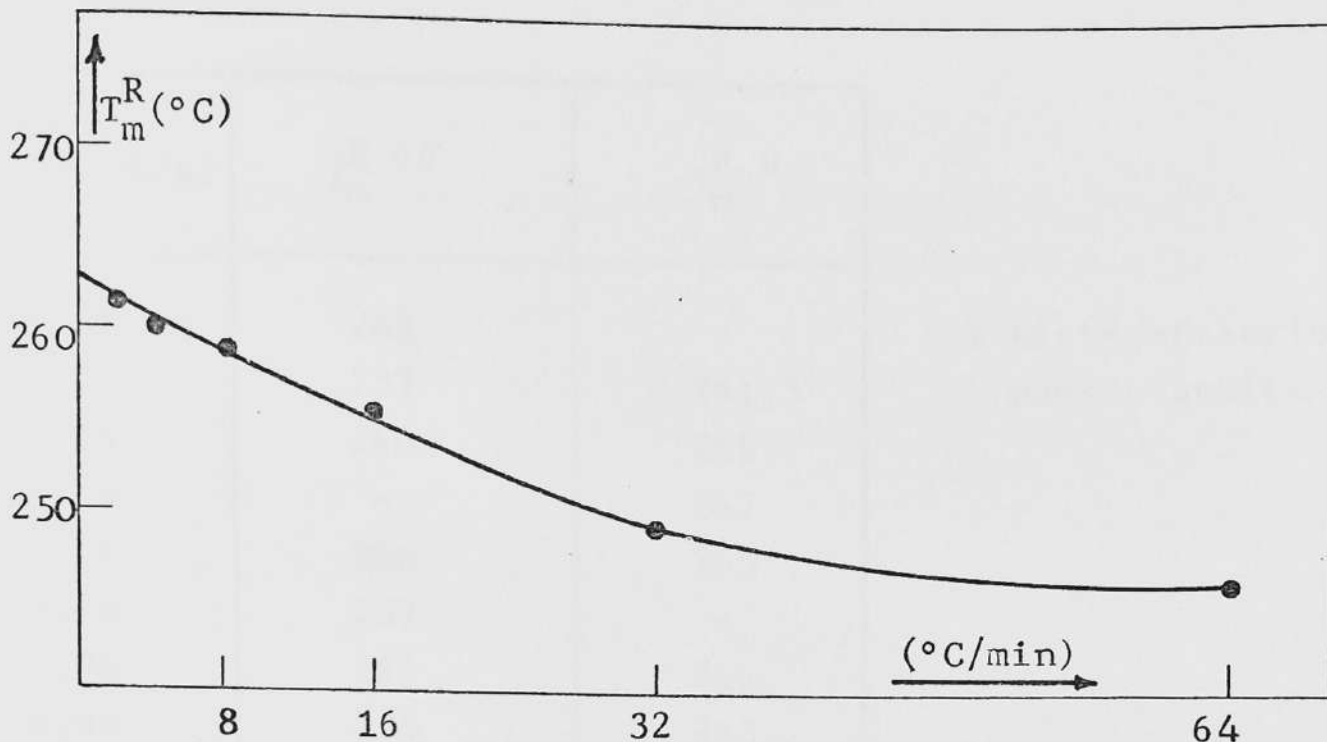
Alhoewel de kristallisatietemperatuur T_c , samen met de kristallisatietijd t_c , mee de omvang bepaalt van de gereorganiseerde smeltpiek bij een bepaalde snelheid, heeft zij geen enkele invloed op de ligging ervan (horizontale plateau III in figuren 23a, 22c en 30). Dit blijkt samen te gaan met de discontinue overgang tussen de originele en de gereorganiseerde structuur. Want in PTBA gekristalliseerd uit de oplossing, waar men een geleidelijke overgang heeft, is het smeltpunt wel afhankelijk van de originele perfectie (4.3.1.). In PTBA gekristalliseerd uit de massa zijn de smeltpunten na reorganisatie dus enkel functie van de opwarmingssnelheid (tabel 10 en figuur 37).

Het al dan niet optreden van reorganisatie wordt bepaald door een competitie tussen de snelheid waarmee het reorganisatieverschijnsel zich kan voltrekken enerzijds en de opwarmingssnelheid anderzijds. Hoe hoger de opwarmingssnelheid, hoe vlugger de reorganisatie ophoudt en des te lager het eindsmeltpunt (zie ook ref.78).

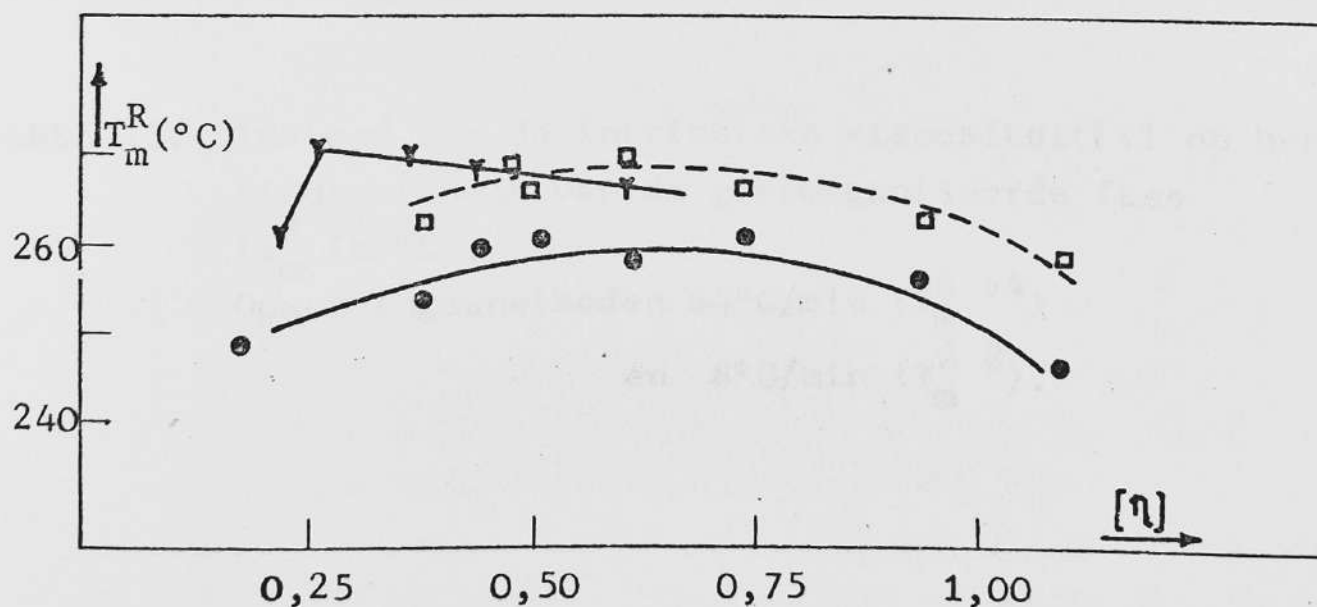
Reeds op p. 17 (tabel 3) werd de invloed van de voorbehandeling op de stabiliteit van de originele structuur genoteerd. Met lage voorbehandelingstemperaturen houdt men door nucleatie na onvolledig opsmelten enorm veel kiemen over. Wanneer men dan het staal (vanaf kamertemperatuur) op de kristallisatietemperatuur brengt, zal een aanzienlijke hoeveelheid polymeer kristalliseren, vooraleer het de uiteindelijke T_c bereikt. De kristallen die zo ontstaan, zijn gekenmerkt door hun geringere perfectie en stabiliteit. De dynamische kristallisatie be-

2°C/min	261 °C
4°C/min	259,5°C
8°C/min	258 °C
16°C/min	255 °C
32°C/min	249 °C
64°C/min	247 °C

TABEL 10. Invloed van de opwarmingsnelheid op het
eindsmeltpunt van de gereorganiseerde fase.
PTBA [η] = 1,1 , $T_c = 200^\circ\text{C}$.



FIGUUR 37. Invloed van de opwarmingsnelheid op het eindsmeltpunt van de gereorganiseerde fase (T_m^R).
 PTBA $[\eta] = 1,1$ $T_c = 200^\circ\text{C}$.



FIGUUR 38. Invloed van de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ op het eindsmeltpunt van de gereorganiseerde fase.
 □ aan $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ($T_m^R 8$), ● aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$ ($T_m^R 64$),
 ▼ $T_m^R 64$ op fracties.

$[\eta]$ (dl/g)	T_m^R 64	T_m^R 8
0,18	248	-
0,38	253	261,5
0,44	260	269
0,48	-	267
0,51	260	265
0,62	257	-
0,74	260	266
0,94	255	263
1,10	245,5	258,5
0,22	259	
0,26	268	
0,36	269	
0,43	267	
0,56	264,5	

(a) niet-gefractioneerde stalen

(b) gefractioneerde stalen

TABEL 11. Invloed van de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ op het eindsmeulptpunt van de gereorganiseerde fase (T_m^R in $^{\circ}\text{C}$).

Opwarmingssnelheden $64^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (T_m^R 64)
 en $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (T_m^R 8).

neden T_c kan men afremmen door T_A op te voeren. In de buurt van $T_A = 277^\circ\text{C}$ gaat de stabiliteitsgraad x_s door een maximum. Dat hogere voorbehandelingstemperaturen T_A en lange tijden t_A de stabiliteit benadelen, is mogelijk het gevolg van degradatie. (25)

Endotherm I wordt slechts bij de hoogste opwarmingsnelheden ($32^\circ\text{C}/\text{min}$ of hoger) waargenomen. Na een half uur kristalliseren bij 210°C doet hij zich in figuur 36 voor als een schouder in smeltpiek II opgenomen aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$. Bij lagere kristallisatietemperaturen vormt hij een afzonderlijk maximum. In figuur 23c werd dit smeltpunt uitgezet in functie van T_c en geeft de twee sterk hellende rechten onderaan. Naar analogie met isotactisch polystyreen (61) wordt endotherm I toegeschreven aan het polymeer dat door de lamellen wordt ingesloten (4.1.2.). De corresponderende smeltenthalpie is gering, want dit polymeer bevindt zich oorspronkelijk niet in een echt kristallijne toestand. Het is hoogstens kristallografisch incoherent op het lamellaire substraat geabsorbeerd of amorf met een zekere structuratie.

Kristallisatietijd en -temperatuur (figuur 23c) en lage opwarmingsnelheden (4.2.1.) verschuiven endotherm I naar hogere temperaturen. Na voldoende lange tijd bij voldoende hoge temperatuur (in casu 1 uur bij 210°C voor $64^\circ\text{C}/\text{min}$ in figuur 36) wordt hij in piek II opgenomen. Wat er weer op wijst dat de organisatie binnen de ingesloten zones in de tijd en met de temperatuur verbetert en dat het betrokken polymeer zich bij de bestaande kristallieten aansluit.

Endotherm I wordt zeker niet veroorzaakt door de snelle koeling tot kamertemperatuur die de DSC-opnames voorafging. Deze piek komt ook voor wanneer men, zonder voorafgaandelijk afschrikken, onmiddellijk na de kristallisatie tot het opsmelten overgaat.

4.1.6. Invloed van het molecuulgewicht op het smeltgedrag.

Molecuulgewicht en molecuulgewichtsspreiding beïnvloeden de vorming van PTBA kristallen. Zo kwam de rejectie van korte ketens reeds ter sprake in verband met het afwijkend sferulietgroeiverloop bij hoge kristallisatietemperaturen (figuur 8). De lage molecuulgewichten worden tijdens de kristallisatie geweerd, omdat ze er niet in slagen voldoende grote moleculaire nucleï ^(20,21) te vormen opdat de vrije energie zou dalen. Deze korte ketens zouden een voornaam, zonet het voornaamste deel uitmaken van de materie die in de lamellen wordt ingesloten. Enkel bij de hoogste T_c kan een belangrijke hoeveelheid van deze korte ketens zich door diffusie buiten de lamellaire stapelingen houden, wat dan de sferulietgroei bemoeilijkt ⁽²²⁾ (2.1.4.).

Het bestaan van een dergelijke fractionatie door kristallisatie ^(79,80), gebaseerd op het verband kritisch molecuulgewicht - onderkoelingsgraad, werd ook waargenomen bij de kristallisatie van PTBA uit verdunde oplossing. Ketens, die te kort zijn om bij een kristallisatietemperatuur T_{c1} in het kristal te worden opgenomen, blijven in oplossing. Door filtratie bij de kristallisatietemperatuur worden ze van het gekristalliseerde PTBA gescheiden. Het

filtraat bevat dan ketens korter dan een bepaalde kritische lengte l_1 .

Het residu op de filter wordt terug in oplossing gebracht. Na kristallisatie bij $T_{c2} > T_{c1}$ en filtratie, blijft in het filtraat de fractie $l_1 < l < l_2$. De fractionatie kan worden verdergezet door herhaling van deze laatste bewerkingen bij steeds hogere temperaturen.

Op dergelijke wijze werden van PTBA een vijftal fracties bereid, die met hun intrinsieke viscositeiten worden vermeld in tabel 11b. Het smeltgedrag werd vergeleken met dat van verschillende niet-gefractioneerde stalen. (tabel 11a) De opwarmingssnelheid in de DSC was $64^\circ\text{C}/\text{min}$ en $8^\circ\text{C}/\text{min}$ voor de niet-gefractioneerde stalen en $64^\circ\text{C}/\text{min}$ voor de fracties. De figuren 23a, b en c tonen typische resultaten voor het staal met $[\eta] = 0,74$ (niet-gefractioneerd).

De eindpunten T_m^{R64} (tabel 11a en b) van de aan reorganisatie toegeschreven endothermen III werden afgeleid uit de horizontale plateau's zoals die in de figuren 23a en c te zien zijn. Als gemiddelden van minstens vijf metingen zijn deze smeltpunten op $\pm 1^\circ\text{C}$ na nauwkeurig. In figuur 38 werden ze tegenover de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ uitgezet. De curve bekomen aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$ loopt parallel met deze bekomen bij $8^\circ\text{C}/\text{min}$ en vertoont een maximum voor dezelfde intrinsieke viscositeit. De 8 à 10°C verschil worden toegeschreven aan interferentie tussen de opwarmingssnelheid en de snelheid van het reorganisatieproces (4.1.5.).

De lage smeltpunten bij kleine molecuulgewichten zijn terug te voeren op de inherente hoge concentratie aan ketenuiteinden in de polymeermassa. (1,81) Wanneer deze uiteinden in het rooster zelf worden ingebouwd, treden ze op als discontinuïteiten en brengen spanningen en onbezette roosterplaatsen te weeg. Worden ze buiten de lamellen gestoten, dan verhogen ze σ_e . Bijgevolg kunnen ze de bereikbare perfectie en smeltpunten verlagen, zowel initiëel als na reorganisatie.

De lage smeltpunten bij hoge molecuulgewichten zijn mogelijk het gevolg van interlamellaire verbindingen. Hoe langer namelijk de ketens, des te groter de kans dat onderdelen ervan op aangrenzende lamellen worden vastgehecht. (73) Deze verbindingen kunnen de structuur dermate vastleggen, dat perfectietoename en reorganisatie erdoor geremd worden.

Deze interpretatie vindt steun in het verloop van T_m^{R64} voor fracties, na kristallisatie uit de massa bij $T_c = 150^\circ\text{C}$ (figuur 38).

Wat de invloed van de ketenuiteinden betreft : de eerste fractie, die de kortste moleculen bevat en dus een lage viscositeit heeft, geeft een duidelijk lager smeltpunt dan de overige vier fracties met hoger molecuulgewicht. De smeltpunten van de fracties liggen trouwens ook hoger dan deze van de corresponderende niet-gefractioneerde stalen, waarin wel korte ketens aanwezig zijn.

Wat de invloed van de interlamellaire verbindingen betreft : naarmate het molecuulgewicht van de laatste vier fracties stijgt, daalt het eindsmeltpunt

4.2. Morfologie en smeltgedrag van herbakken uit de massa gekristalliseerd PTBA.

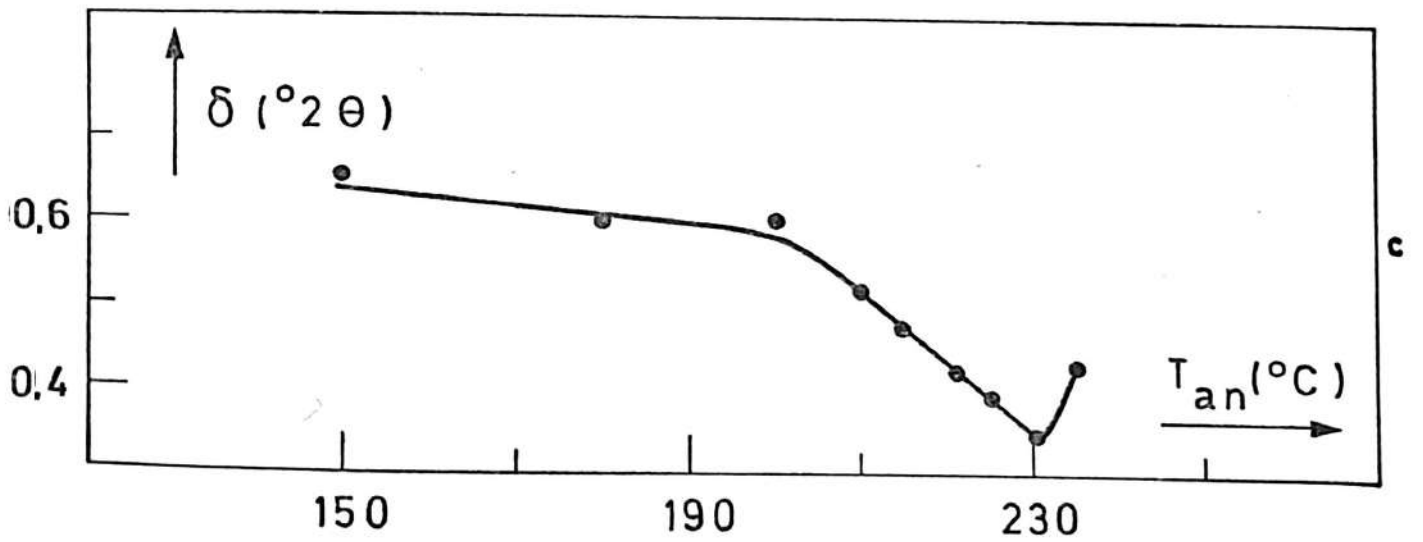
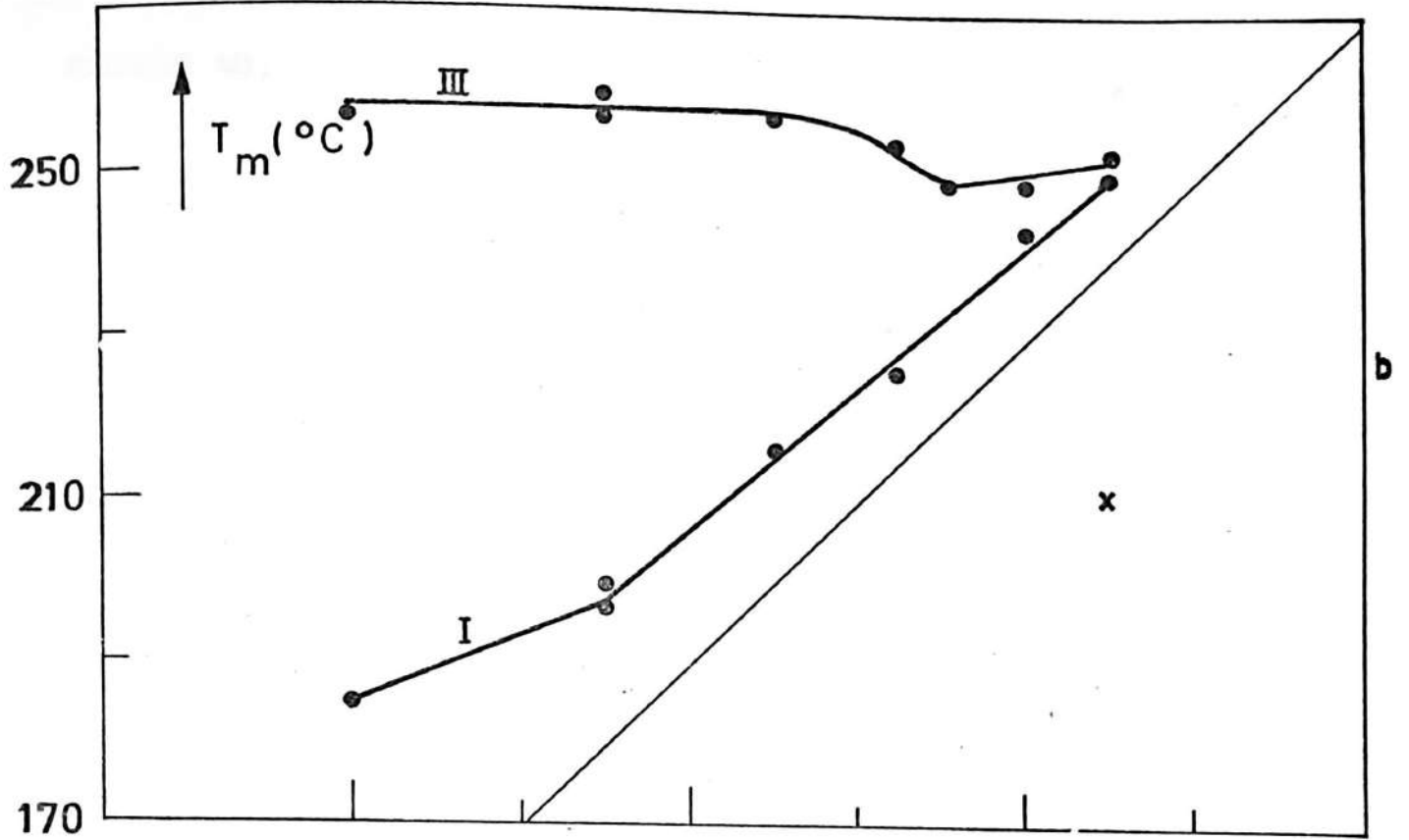
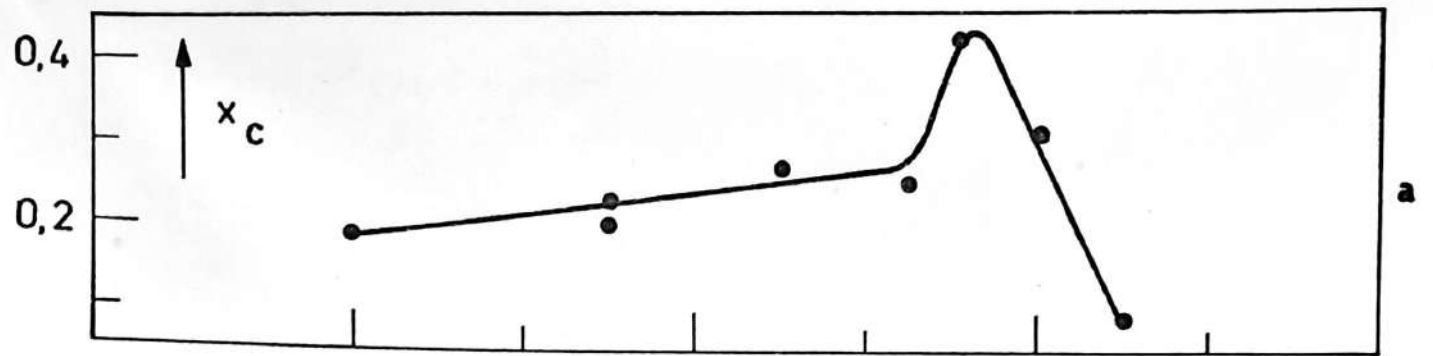
4.2.1. Invloed van de herbakkingstemperatuur op het smeltgedrag.

PTBA $[\eta] = 0,51$, $T_c = 150^\circ\text{C}$, $t_c = 66$ u werd aan $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ opgewarmd tot een reeks temperaturen T_{an} tussen 180 en 242°C . Bij het bereiken van de herbakkingstemperatuur werden de stalen voor verder onderzoek aan de lucht afgeschrikt tot kamertemperatuur. Deze herbakkingen hadden tot doel verdere informatie te verzamelen over reorganisatie en smelten. Het originele en de verschillende herbakken stalen werden aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$ opgesmolten om, via het smeltgedrag, het effect van de herbakking te volgen.

Endotherm I (figuur 39b) verschuift gelijkmatig met de herbakkingstemperatuur. Het polymeer dat in de lamellen ingesloten geraakt, blijkt dus niet weggesmolten te zijn bij het opwarmen aan $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Integendeel aan deze lage snelheid heeft de betrokken structuur zich geperfectioneerd. Dit geldt trouwens meer algemeen ook wanneer men, los van elke herbakkingsbewerking, kristallijne PTBA-stalen opsmelt aan snelheden beneden ongeveer $10 - 20^\circ\text{C}/\text{min}$. Deze vaststelling is gebaseerd op de afwezigheid van een expliciete smeltendotherm I bij dergelijke snelheden. Endotherm I wordt immers enkel bij de hoogste opwarmingssnelheden ($32^\circ\text{C}/\text{min}$ of hoger) waargenomen. In dergelijke omstandigheden kan de perfectietoename van het ingesloten PTBA de temperatuur-evolutie niet meer volgen.

FIGUUR 39. Invloed van een trage herbakking ($0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) op de morfologie en het smeltgedrag van uit de massa gekristalliseerd PTBA $[\eta] = 0,51$, $T_c = 150^{\circ}\text{C}$, $t_c = 66$ uur.

x_c is de gewichtskristalliniteitsgraad, T_m het maximum van de smeltendotherm ($64^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en δ de WAXS-lijnbreedte.

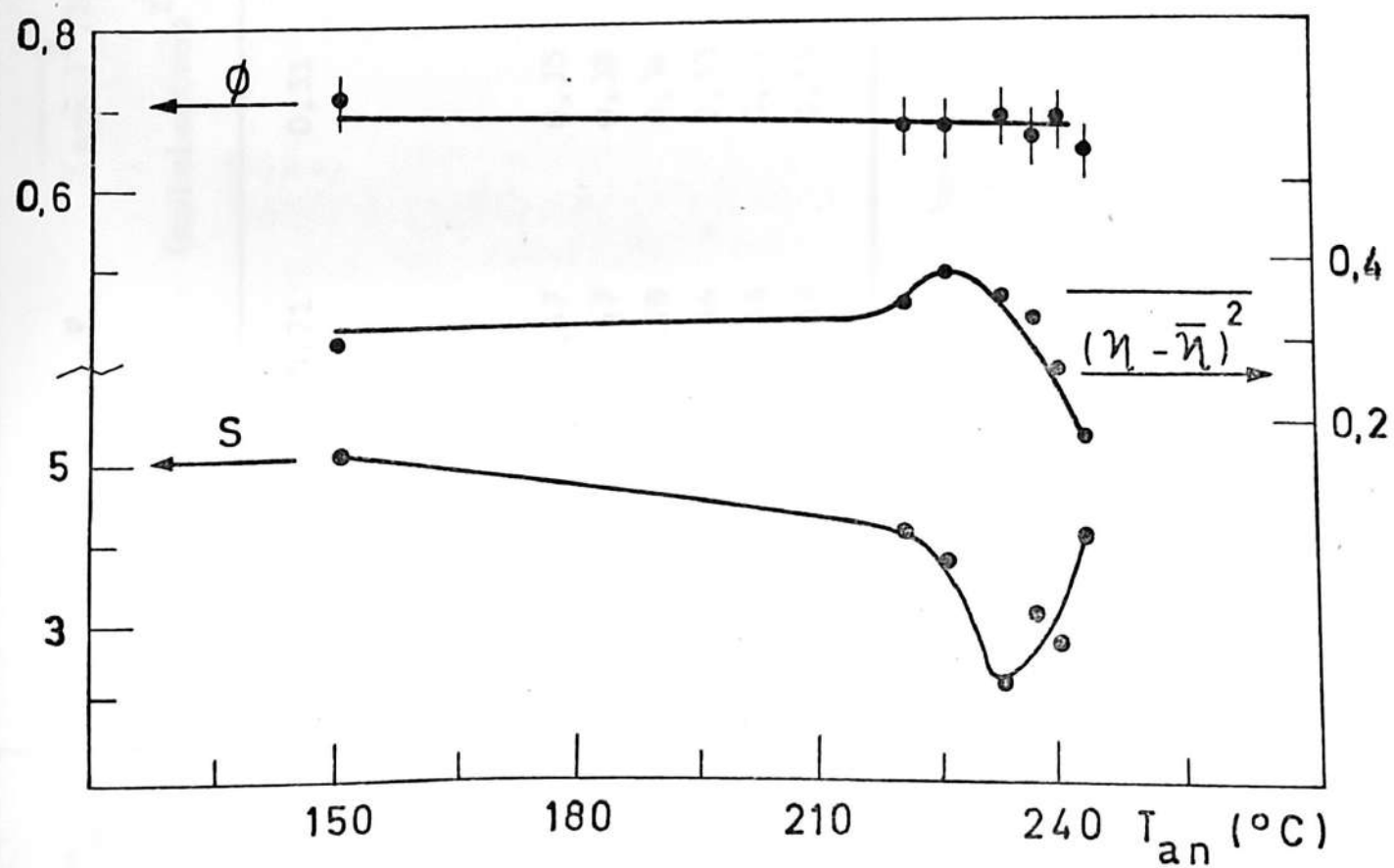
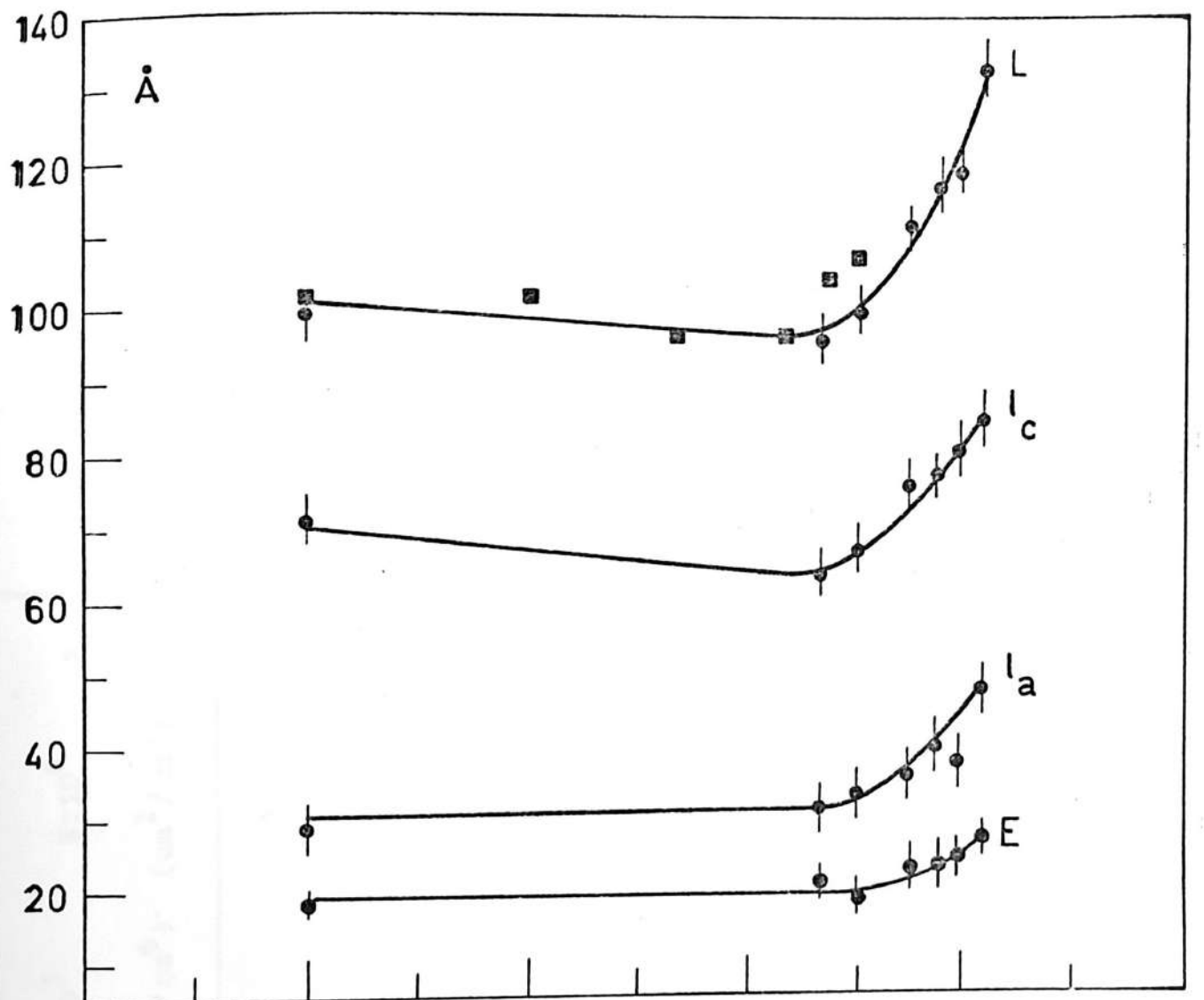


FIGUUR 39.

FIGUUR 40. Invloed van een trage herbakking ($0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) op de morfologie van uit de massa gekristalliseerd PTBA $[\eta] = 0,51$, $T_c = 150^{\circ}\text{C}$, $t_c = 66$ uur.

L is de lange periode, l_c de lamellaire dikte, l_a de dikte van de amorfe fase en E de dikte van de overgangszone.

ϕ is de lineaire kristalliniteitsgraad, $(\eta - \bar{\eta})^2$ de gemiddeld kwadratische electronendichtheidsfluctuatie en S de specifieke oppervlakte van de fasescheidingsvlakken.



FIGUUR 40.

T_{an} (°C)	L (Å)	l_c (Å)	l_a (Å)	E (Å)	ϕ	$(\overline{n-\bar{n}})^2 \cdot 10^3$	S:10 ⁶ (cm ² /cm ³)	x_m	T_{an} (°C)	$\delta_{14^\circ 30'}$ (°2 θ)	x_c
$T_c = 150$	100	71	29	19	0,71	0,31	5,1	0,99	$T_c = 150$ $T_{an} = 180$ 200 210 215	0,65 0,60 0,60 0,53 0,48	0,19 0,22 0,27
$T_{an} = 220$	96	64	32	21	0,67	0,35	4,1	1,00	221	0,43	0,25
225	100	67	33	19	0,67	0,38	3,7	0,99	225	0,40	0,42
232	112	76	36	23	0,68	0,36	2,2	0,99	230	0,35	0,31
236	117	77	40	23	0,66	0,33	3,1	1,00	235	0,43	
239	119	81	38	24	0,68	0,27	2,7	1,00	240		
242	133	85	48	27	0,64	0,18	4,0	1,04			0,09

TABEL 12. Invloed van een trage herbakking (0,2°C/min) op de morfologie van uit de massa gekristalliseerd PTBA [η] = 0,51, $T_c = 150^\circ\text{C}$, $t_c = 66$ uur.

Door het originele staal ($T_c = 150^\circ\text{C}$) aan $160^\circ\text{C}/\text{min}$ in de DSC-2 op te warmen, stelt men vast dat dit in de buurt van 220°C begint te smelten. De hoge snelheid is bedoeld om reorganisatie te voorkomen. $T_{an} = 220^\circ\text{C}$ is ook de temperatuur waarbij het smeltgedrag en de kristalliniteit na herbakken duidelijk beginnen te veranderen (figuur 39a en b en tabel 12). Een werkelijke transformatie van de oorspronkelijke structuur blijkt dus maar op te treden wanneer men in het smeltdomein komt (cfr. polyethyleen in (71)).

Immers, voor T_{an} tussen 150°C en 215°C neemt de kristalliniteit x_c slechts zeer weinig toe : van 0,20 naar 0,25, in de loop van de $5\frac{1}{2}$ uur die deze opwarming in beslag neemt (figuur 39a en tabel 12).

Piek I buiten beschouwing gelaten, verandert er voor $T_{an} < 215^\circ\text{C}$ ook niets aan het smeltgedrag bij $64^\circ\text{C}/\text{min}$ (figuur 39b III). Van endotherm II valt er niets te merken omdat deze door reorganisatie telkens volledig wordt omgezet in III.

Tussen 215°C en 221°C veroorzaakt de herbakking een plotse stijging van de kristalliniteitsgraad x_c (figuur 39a, tabel 12). Men zou dit kunnen toeschrijven aan het optreden van de eerder besproken reorganisatieverschijnselen tijdens de opwarming aan $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Volgens figuur 37 zou reorganisatie aan $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ echter een endotherm geven die bijna 15°C hoger ligt dan aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$, 15°C hoger dus dan het plateau III in figuur 39b. Experimenteel stelt men in figuur 39b het tegenovergestelde vast, namelijk een daling van het smeltpunt.

Wat er zich tijdens de langzame herbakking afspeelt lijkt dus eerder herkristallisatie en/of bijkristal-

lisatie, dan echte reorganisatie. Het polymeer begint namelijk te smelten bij temperaturen waar de kristallisatiesnelheid nog redelijk hoog is vergeleken met de reorganisatiesnelheid. Daardoor kan een gedeelte van het polymeer dat lokaal begon te smelten, door herkristallisatie weer opnieuw in de kristallijne fase opgenomen worden. Het locale smelten zal echter ook interlamellaire verbindingen en andere hindernissen uit de weg ruimen, die tijdens de oorspronkelijke kristallisatie waren ontstaan en die de verdere bijkristallisatie verhinderden van ingesloten of verneestelde polymeermoleculen. De bijkristallisatie en de perfectietoename door herkristallisatie doen x_c stijgen. Uit de plotse daling van de smeltpunten in figuur 39b volgt dat de perfectiegraad van het boven 215°C herbakken kristallijne polymeer voldoende hoog is om nadien de reorganisatie bij opwarming aan $64^\circ\text{C}/\text{min}$ af te remmen.

Bij de hoogste herbakkingstemperaturen tenslotte gaat er meer en meer polymeer smelten, terwijl de herkristallisatie en bijkristallisatie vertragen, zodat x_c snel gaat afnemen. Merkwaardig is wel dat, tegen het einde van het smeltproces ($T_{\text{an}} = 240 - 242^\circ\text{C}$), een nieuwe endotherm te voorschijn komt bij zeer lage temperaturen (x in figuur 39b). Vermits deze endotherm beneden de herbakkingstemperatuur gelegen is, wordt hij toegeschreven aan het smelten van een structuur gevormd tijdens het afschrikken naar kamertemperatuur, na het herbakken van het staal. De aard van deze structuur komt in de volgende paragraaf ter sprake.

4.2.2. Invloed van de herbakkingstemperatuur op de morfologie.

Wanneer men de WAXS-spectra van de herbakken stalen in figuur 42 overloopt, ziet men weer de kwalitatieve overeenstemming tussen de kristallijne bijdrage in de totale strooiing enerzijds en de massakristalliniteitsgraad x_c op figuur 39a anderzijds. Noteer ook het diffuse maximum dat in het spectrum $T_{an} = 242^\circ\text{C}$ verschijnt. Wat er ondertussen op supermoleculaire schaal gebeurt, is af te leiden uit de corresponderende SAXS-curven (figuur 41). Kwantitatief wordt dit alles weergegeven in de figuren 39, 40 en tabel 12.

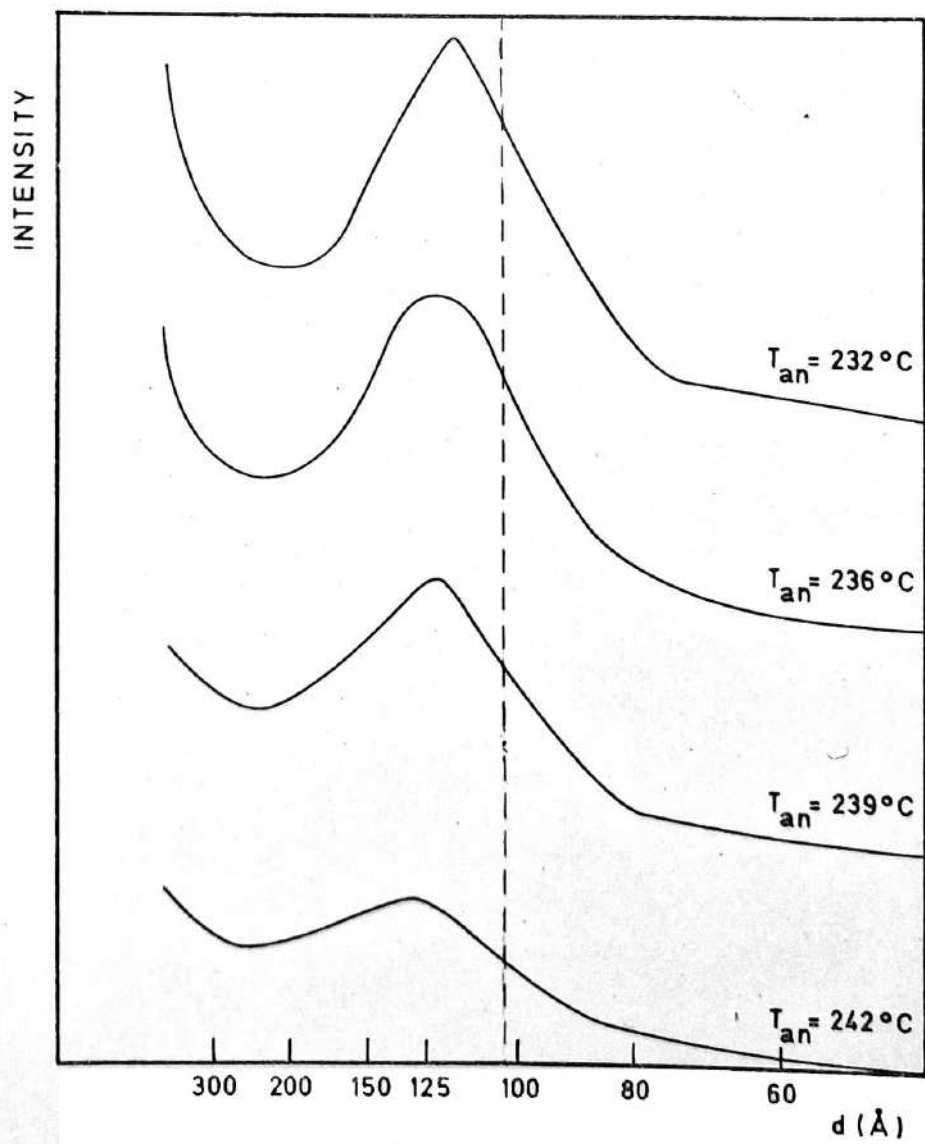
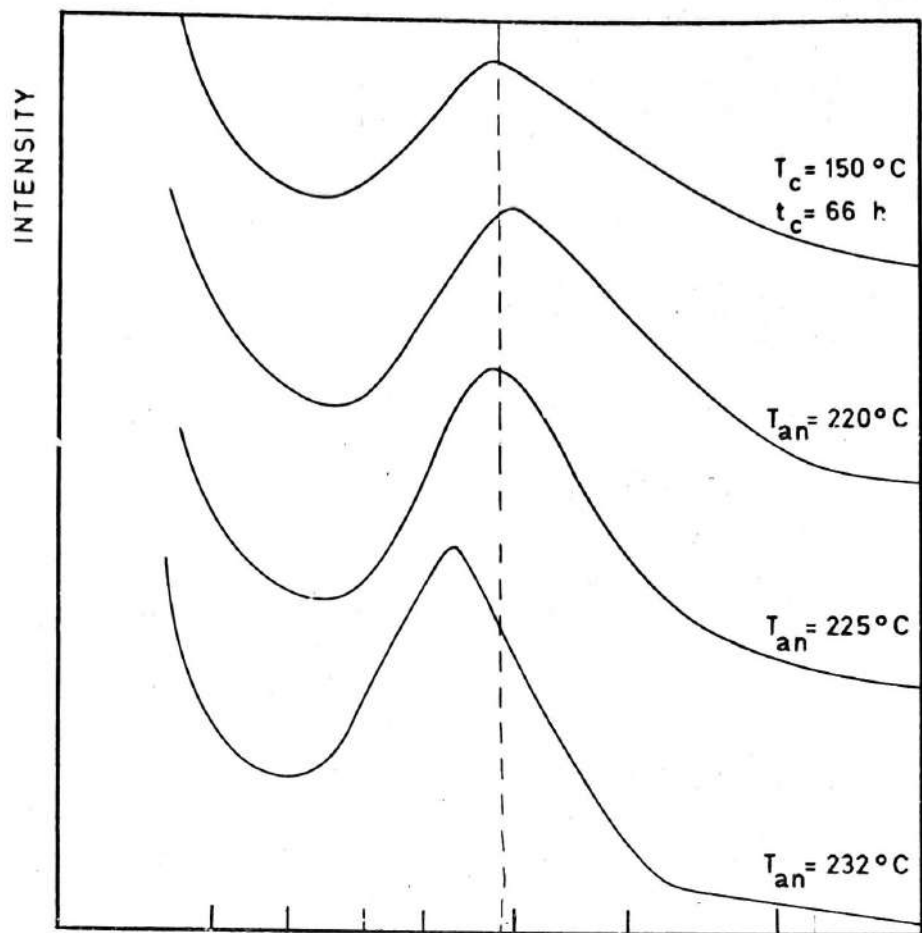
De lange periode L werd ook langs fotografische weg bepaald met de Kiessigpinholecamera (■ in figuur 40). Deze metingen vullen de Kratkymetingen (met spleetcollimatie) aan en bevestigen de betrouwbaarheid van de ontsmeringsprocedure. De goede overeenstemming tussen de resultaten is hier eveneens te danken aan het feit dat $x_m = 0,99 - 1,00$ (tabel 12). Dit wettigt de toepassing van de wet van Bragg bij de evaluatie van de fotografische opnames.

Zoals het smeltgedrag, blijft ook de morfologie praktisch ongewijzigd zolang T_{an} de 220°C niet overschrijdt, dus zolang men beneden het smeltdomein herbakt. De lichte stijging van x_c is hoofdzakelijk perfectietoename : ze gaat gepaard met een geleidelijke daling van de oppervlakteruwheid S en van de WAXS-lijnbreedte δ .

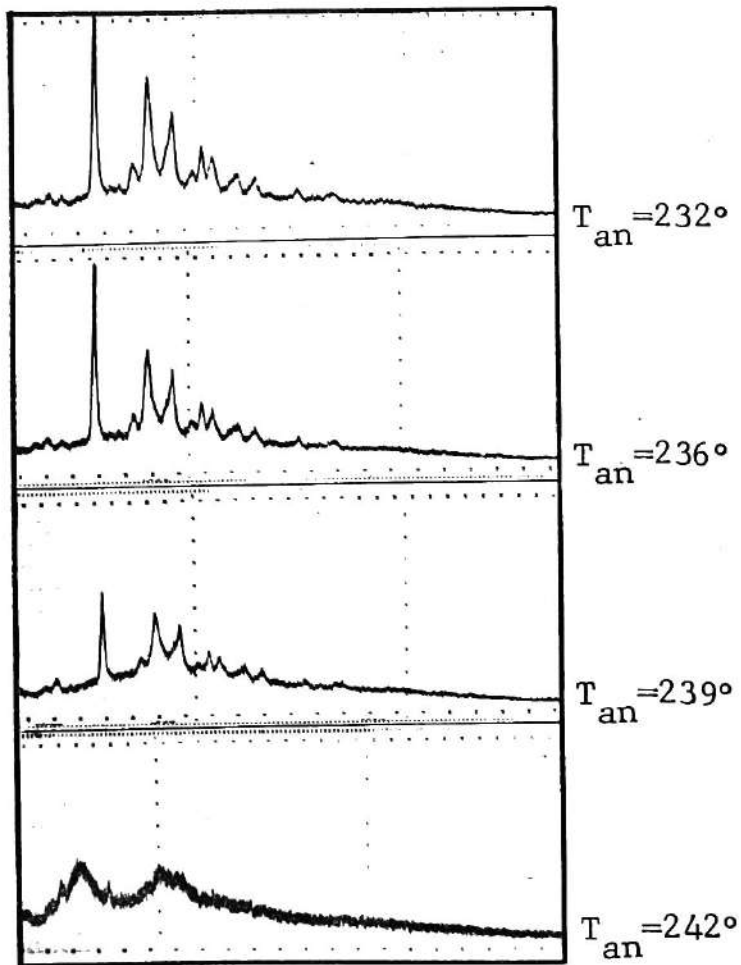
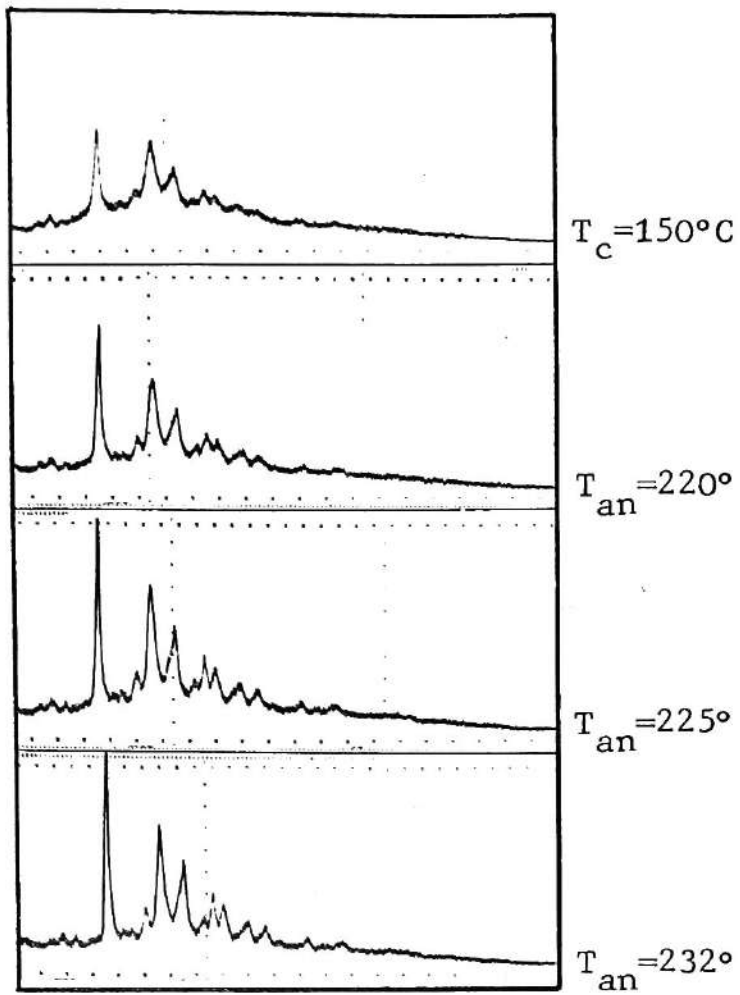
Van 220°C tot 225°C komt men dan in het gebied waar x_c plots naar een maximum toe gaat. Op figuur 41 is

FIGUUR 41. Invloed van een trage herbakking ($0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) op het SAXS-patroon van uit de massa gekristalliseerd PTBA $[\eta] = 0,51$ $T_c = 150^{\circ}\text{C}$, $t_c = 66$ uur.

FIGUUR 42. Invloed van een trage herbakking ($0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) op het WAXS-patroon van uit de massa gekristalliseerd PTBA $[\eta] = 0,51$ $T_c = 150^{\circ}\text{C}$, $t_c = 66$ uur.



FIGUUR 41.



FIGUUR 42.

duidelijk te zien dat dit smelten plus herkristallisatie de lange periode bijna niet beïnvloedt.

λ_c , λ_a en E veranderen even weinig, $(\eta - \bar{\eta})^2$ stijgt en S en δ dalen (figuren 39 en 40, tabel 12), want de kleinste, ruwste, minst perfecte kristallieten zijn verdwenen en er zijn er betere bijgekomen, met nagenoeg dezelfde afmetingen λ_c en λ_a als de oorspronkelijke.

Boven 225°C haalt het smeltproces de bovenhand.

De kristalliniteit x_c daalt nu snel, evenals $(\eta - \bar{\eta})^2$. Omdat de minder perfecte kristallijne materie eerst smelt, nemen S en δ aanvankelijk nog even af. Uiteindelijk worden echter ook de meest stabiele structuren aangetast, waardoor hun oppervlakteruwheid S gaat stijgen en hun perfectie gaat dalen (δ stijgt).

Tijdens het smelten gaat de lange periode snel de hoogte in, wat met de voor PTBA typische, constante lineaire kristalliniteitsgraad $\phi = 0,7$, teruggebracht wordt tot een gelijktijdige toename van λ_c en λ_a . Stijging van de lamellaire dikte λ_c , omdat de lamellen met de kleinste λ_c een lager smeltpunt hebben (vergelijking (4.6)) en dus eerder verdwijnen dan dikkere lamellen en ook omdat er nu wél verdikking kan optreden volgens een schema zoals in figuur 30. Stijging van de dikte van de amorfe zones λ_a , omdat de interlamellaire verbindingen los komen, waardoor er gesmolten polymeer tussen de lamellen kan infiltreren, en omdat het smeltverschijnsel preferentiëel in de ketenplooien begint, waar de spanningen het hoogst zijn : samen met het verdikkingsproces leidt dit tot een slecht gedefiniëerd ketenplooioppervlak, dat bijdraagt tot de amorfe fase. Getuigen hiervan

zijn de toename van de dikte van de overgangszone E en van de oppervlakteruwheid S.

Keren we tenslotte terug tot de figuren 41 en 42. Bij $T_{an} = 242^{\circ}C$ valt er maar weinig meer te bespeuren van de kristallijne wide-angle maxima. Niettemin verschilt het diffractiepatroon van dat van volledig amorf PTBA (figuur 2). Rond $7,5\text{\AA}$ ($11,8^{\circ} 2\theta$) is er een breed maximum bijgekomen. Het verschijnen van dit maximum wordt in verband gebracht met de smeltendotherm waarvan hoger sprake was en die gelegen was beneden de herbakkingstemperatuur. Het diffractiemaximum is dus niet karakteristiek voor een structuur aanwezig bij $242^{\circ}C$, maar is wel afkomstig van een organisatie gevormd bij het snelle afkoelen.

Niet alleen bij deze behandeling werd een dergelijke structuur waargenomen. Wanneer men het kristallijne rooster van een uit de oplossing gekristalliseerde PTBA-mat bij kamertemperatuur vernietigt door éézijdige compressie loodrecht op de mat, komt er een identiek grote-hoek maximum tot stand. De piek is trouwens niet karakteristiek voor PTBA, maar kan ook bij een homolog polymeer ontstaan (PTBGlu). Alhoewel het onmogelijk was dit polymeer op de klassieke wijze te doen kristalliseren, werd na solventverdam ping (methyleenchloride) wel een analoog diffractiespectrum genoteerd (figuur 2).

Gelet op het feit dat de periodiciteit in alle drie deze gevallen dezelfde is (onafhankelijk van het aantal CH_2 -groepen) en gelet op de tamelijk grote waarde van deze periodiciteit ($7,5\text{\AA}$), kan men ze toeschrijven aan een stapeling van de aromatische

groepen. Dat de moleculaire regelmaat van deze stapeling gering is en niet te vergelijken met die van kristallijn PTBA, volgt uit de grote breedte van de WAXS- en smeltpieken.

In het concrete geval van herbakken PTBA zijn de kiemen voor deze structuratie reeds in de smelt aanwezig. Het bestaan van een dergelijke structuur na afkoelen blijkt ook uit het SAXS-verloop. Hoewel de echte roosterstructuur niet meer aanwezig is (WAXS) wordt een duidelijk SAXS-maximum waargenomen, dat goed kan vergeleken worden met de diffractiepatronen van bepaalde isothermisch gekristalliseerde stalen.

Dit alles wijst erop dat het polymeer, zelfs aan het einde van het smeltproces, nog een duidelijke herinnering aan de oorspronkelijke structuur behoudt, zowel op supermoleculaire als op moleculaire schaal. De nucleatie na onvolledig opsmelten (2.1.2.) is hier nauw mee verbonden.

4.3. Morfologie en smeltgedrag van isothermisch uit de oplossing gekristalliseerd PTBA.

Zoals aangegeven op p. 58 geschiedde het SAXS-onderzoek naar de morfologie van uit de oplossing gekristalliseerde PTBA-mats uitsluitend met fotografische hulpmiddelen. Het was niet mogelijk dergelijke stalen met teltechnieken te onderzoeken. Evenmin konden de fotografische metingen voldoende verfijnd worden om de methode van Tsvankin toe te passen of om de correlatiefunctie te berekenen. Men moet zich dus beperken tot een eenvoudige afleiding van de lange periode met de wet van Bragg (p. 44). Op de morfologie van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA wordt dan ook minder diep ingegaan dan op de morfologie van uit de massa gekristalliseerd PTBA.

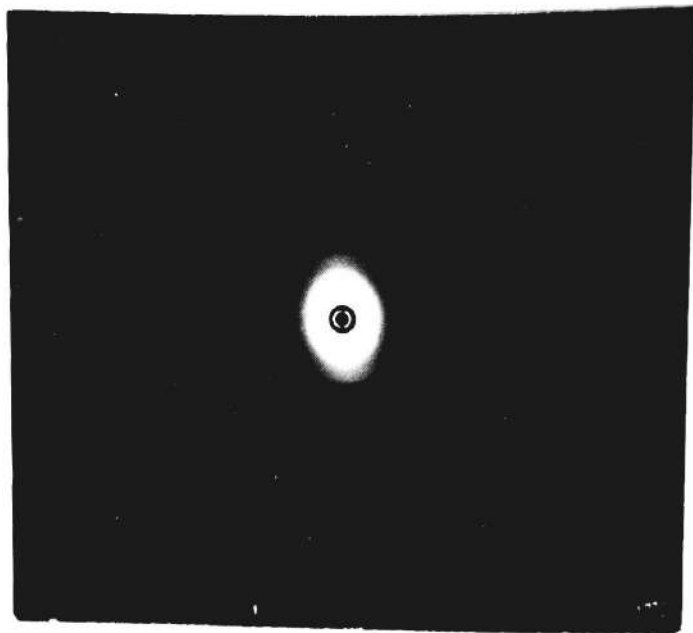
4.3.1. Invloed van de kristallisatietemperatuur op het smeltgedrag.

Afgefiltreerd en gedroogd uit de oplossing gekristalliseerd PTBA gedraagt zich in de DSC anders dan uit de massa gekristalliseerd PTBA. Endotherm I ontbreekt. (Dit is ook het geval voor uit de oplossing gekristalliseerd isotactisch polystyreen⁽⁶¹⁾.) Er is maar één, meestal sterk asymmetrische endotherm, zoals blijkt uit de asymmetrische ligging van het maximum t.o.v. de begin- en eindsmeltpunten in figuur 43. Door het smeltgedrag van een staal gekristalliseerd bij 82°C aan 160°C/min en aan 40°C/min te bestuderen (tabel 13), ziet men het maximum en het eindsmeltpunt verschuiven. Tijdens deze experimenten met de DSC-2 blijft het beginsmeltpunt gelijk. (De gevoeligheid van de DSC 1-B

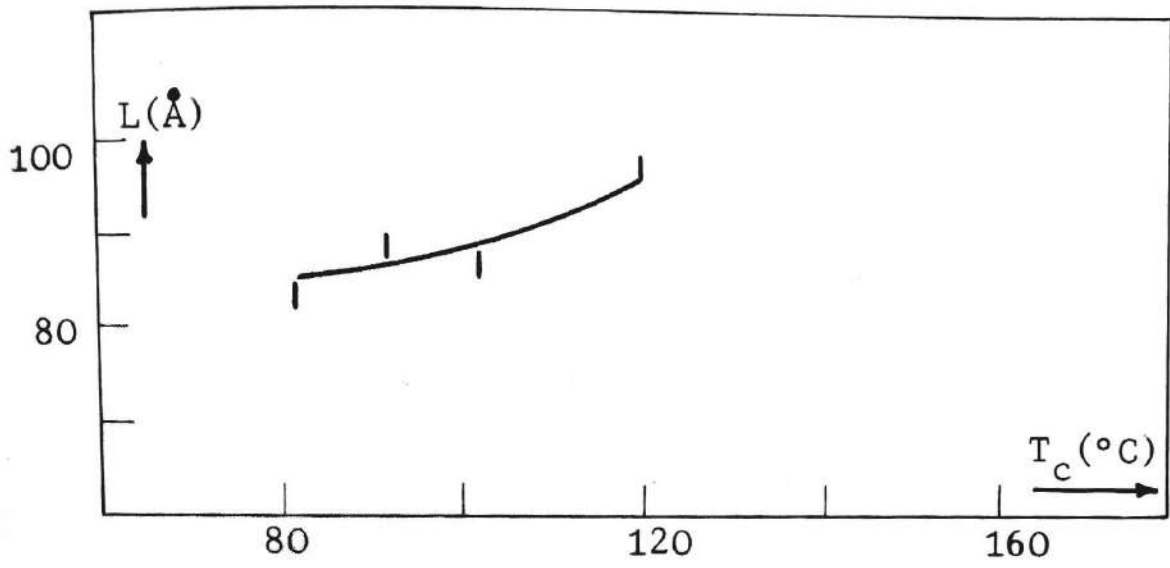
FIGUUR 43a. Kiessig SAXS-opname van een PTBA-mat,
 $T_c = 120^\circ\text{C}$.

43b. De morfologie na isothermische kristallisatie uit de oplossing. Invloed van de kristallisatietemperatuur. L is de lange periode.

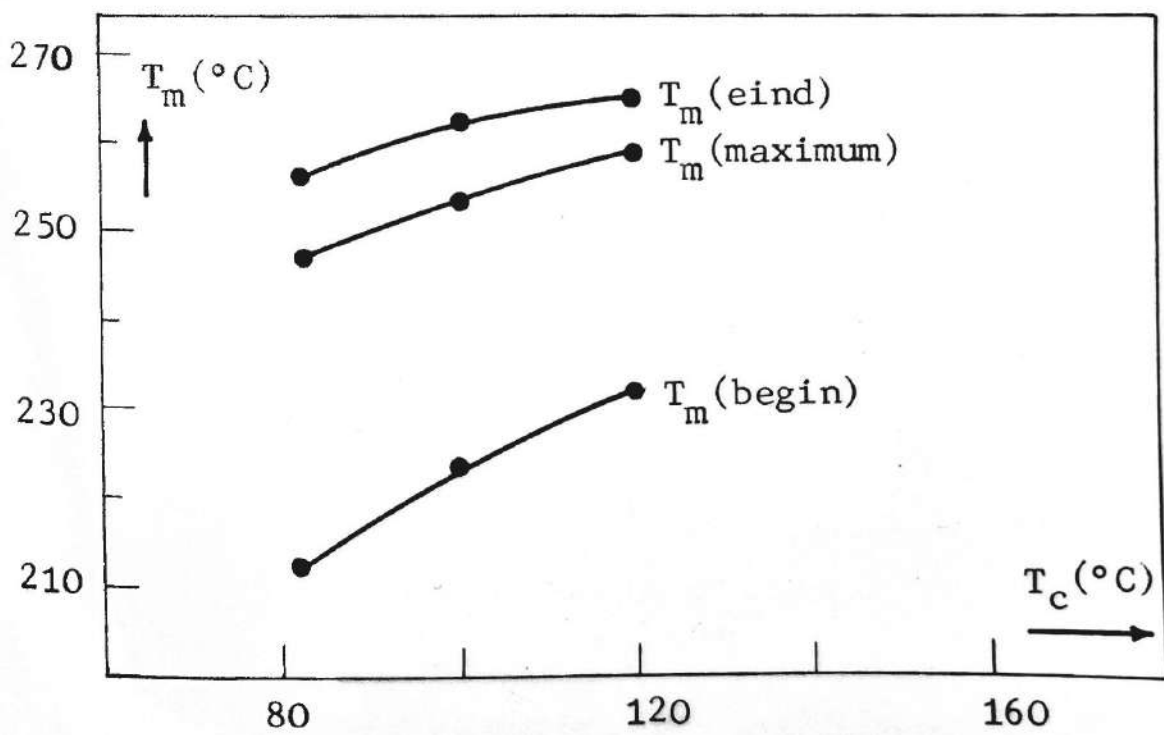
43c. Het smeltgedrag na isothermische kristallisatie uit de oplossing. Invloed van de kristallisatietemperatuur. Opwarmingsnelheid $40^\circ\text{C}/\text{min}$.



(a)



(b)



(c)

FIGUUR 43.

opwarmings- snelheid (°C/min)	T_c (°C)	T_m (°C)			x_c
160	82	211	231	242	0,37
40	82	212	247	256	0,34
	100	223	253,5	262,5	0,41
	120	232	259	264	0,37

(a)

T_c (°C)	opwarmings- snelheid (°C/min)	T_m (°C)			x_c
82	64	(228)	249	253	0,24
	32	(230)	256	264	0,28
100	64	(229)	255	260	0,43
	32	(227)	260,5	265,5	0,37
	8	-	263	-	-
120	64	(241)	263	267,5	0,38
	32	(243)	265	269	0,36
	8	(256)	263,5	267	-

(b)

TABEL 13. Het smeltgedrag na isothermische kristallisatie uit de opgeloste toestand. Invloed van de opwarmingssnelheid en de kristallisatietemperatuur T_c . Van elke endotherm wordt het begin, het maximum en het einde aangegeven (°C). x_c is de kristalliniteitsgraad.

(a) Experimenten met de DSC-2.

(b) Experimenten met de DSC-1B.

is te klein om het beginpunt ook bij 8, 32 of 64°C/min nauwkeurig te meten.) De verschuiving van maximum en eindsmeltpunt, die aan de basis ligt van de asymmetrie in de smeltpiek, wordt toegeschreven aan reorganisatie. Wanneer men (tabel 13) het smeltgedrag bij één $T_c = 100^\circ\text{C}$ in functie van de snelheid opneemt (8, 32 en 64°C/min) of bij verschillende T_c (82, 100 en 120°C) aan 40°C/min, dan blijkt dat het maximum en het eindsmeltpunt na reorganisatie niet alleen van de snelheid afhangen (zoals in de massa het geval was), maar ook van de kristallisatietemperatuur.

Waar de reorganisatie van uit de massa gekristalliseerd PTBA discontinu is, zodat de gereorganiseerde fase meestal in een afgescheiden piek smelt, die in temperatuur onafhankelijk staat van de oorspronkelijke structuur, wijst het smeltgedrag van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA op een continu reorganisatieproces. Er bestaat dan geen scherpe scheiding tussen oorspronkelijke en gereorganiseerde kristallieten, zodat de originele smeltpiek geleidelijk overgaat in de gereorganiseerde.

Het verschil in reorganisatiegedrag loopt parallel met volgende morfologische verschilpunten :

Ten eerste - De afwezigheid van interlamellaire verbindingen in uit de oplossing gekristalliseerd polymeer. In oplossing groeien de verschillende kristallen immers als afzonderlijke entiteiten praktisch volledig los van elkaar. In de massa daarentegen worden de lamellen zozeer in elkaars onmiddellijke nabijheid gevormd dat er onvermijdelijk interlamellaire verbindingen tot stand komen.

Ten tweede - De afwezigheid in uit de oplossing gekristalliseerd PTBA van intralamellaire zones geassocieerd met endotherm I. Deze morfologische karakteristiek is nauw verbonden met de voorgaande. De ingesloten zones komen namelijk enkel in uit de massa gekristalliseerd PTBA tot stand, waar de aangrenzende lamellen beletten dat het ingesloten polymeer lateraal zou kunnen wegdiffunderen.

Verdere morfologische verschillen tussen uit de oplossing en uit de massa gekristalliseerd PTBA zullen in de volgende paragraaf ter sprake komen.

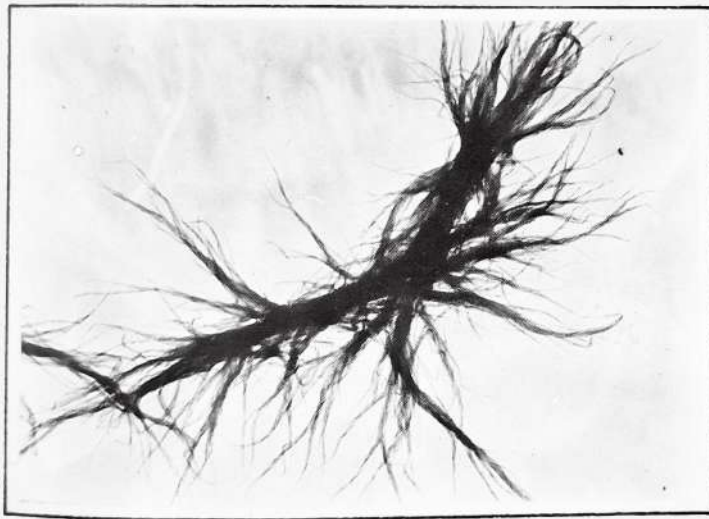
4.3.2. Invloed van de kristallisatietemperatuur op de morfologie.

Een geometrisch scherp afgelijnde morfologie zoals in figuur 3a is geenszins karakteristiek voor de kristallisatie van PTBA uit een oplossing in tetralien. Meer dan 99 % van de kristallen zijn sterk vertakt (figuur 44a). Variatie van temperatuur of concentratie konden dit niet verhinderen : kristallisatietemperaturen tussen 80 en 130°C (0,1 - 0,03 % oplossingen) en concentraties tussen 1 en 0,01 % (tijdens een langzame afkoeling) leidden allen tot dezelfde morfologie.

Deze PTBA "dendrieten" gelijken sterk op die van Nylon 6 na afkoelen van een 1 %-ige oplossing in glycerol ⁽²⁾ (figuur 44c). De vertakkingen groeien als dunne plaatjes (figuur 44b) uit een centrale nucleus weg. Merk de gelijkenis met het begin van sferulietgroei in figuur 44d.

Niettegenstaande hun grillige vorm, slaagt men er toch in de dendrieten door langzame sedimentatie

- FIGUUR 44a. Kristallen van PTBA, bekomen door afkoelen
44b. tot kamertemperatuur van een oplossing in tetralien.
- 44c. Kristallen van nylon 6, bekomen door af-
koelen tot kamertemperatuur van een oplos-
sing in glycerol. ⁽²⁾
- 44d. Begin van sferulietgroei voor nylon 6. ⁽²⁾



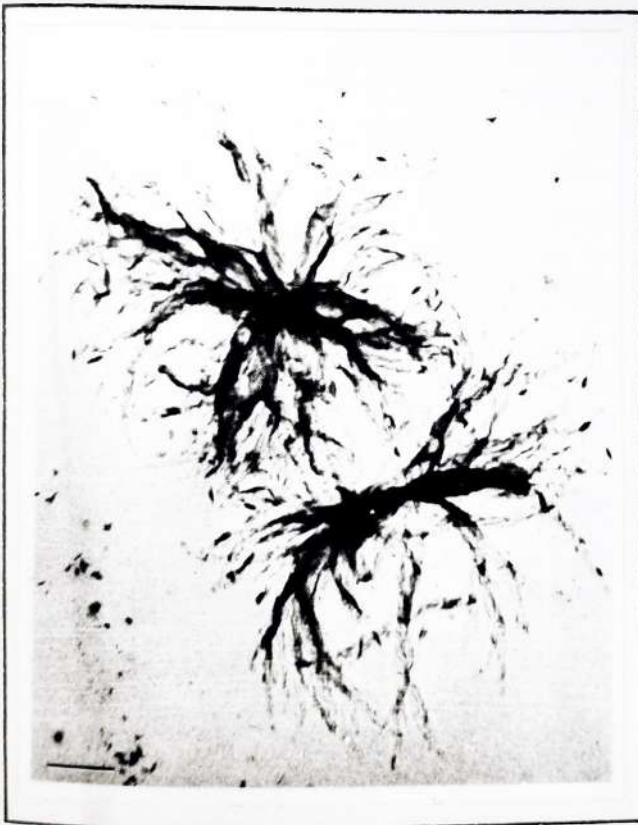
a

2,5 μm



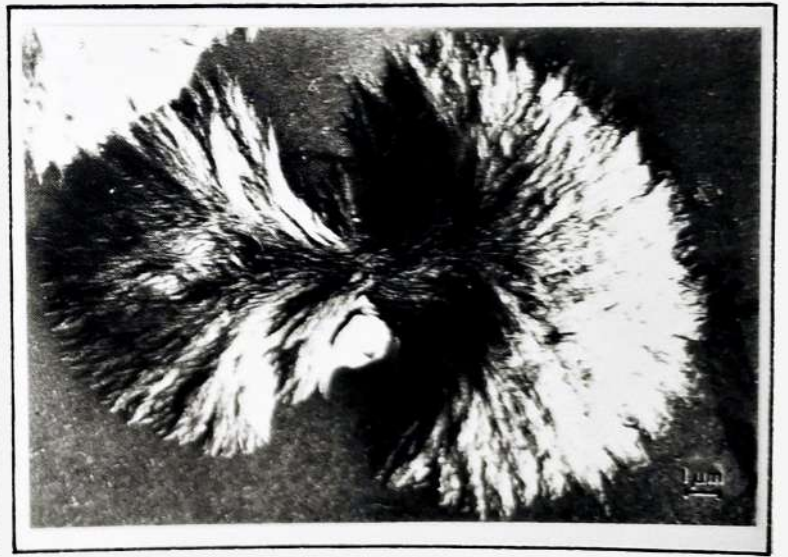
b

1 μm



c

2,5 μm



d

2,5 μm

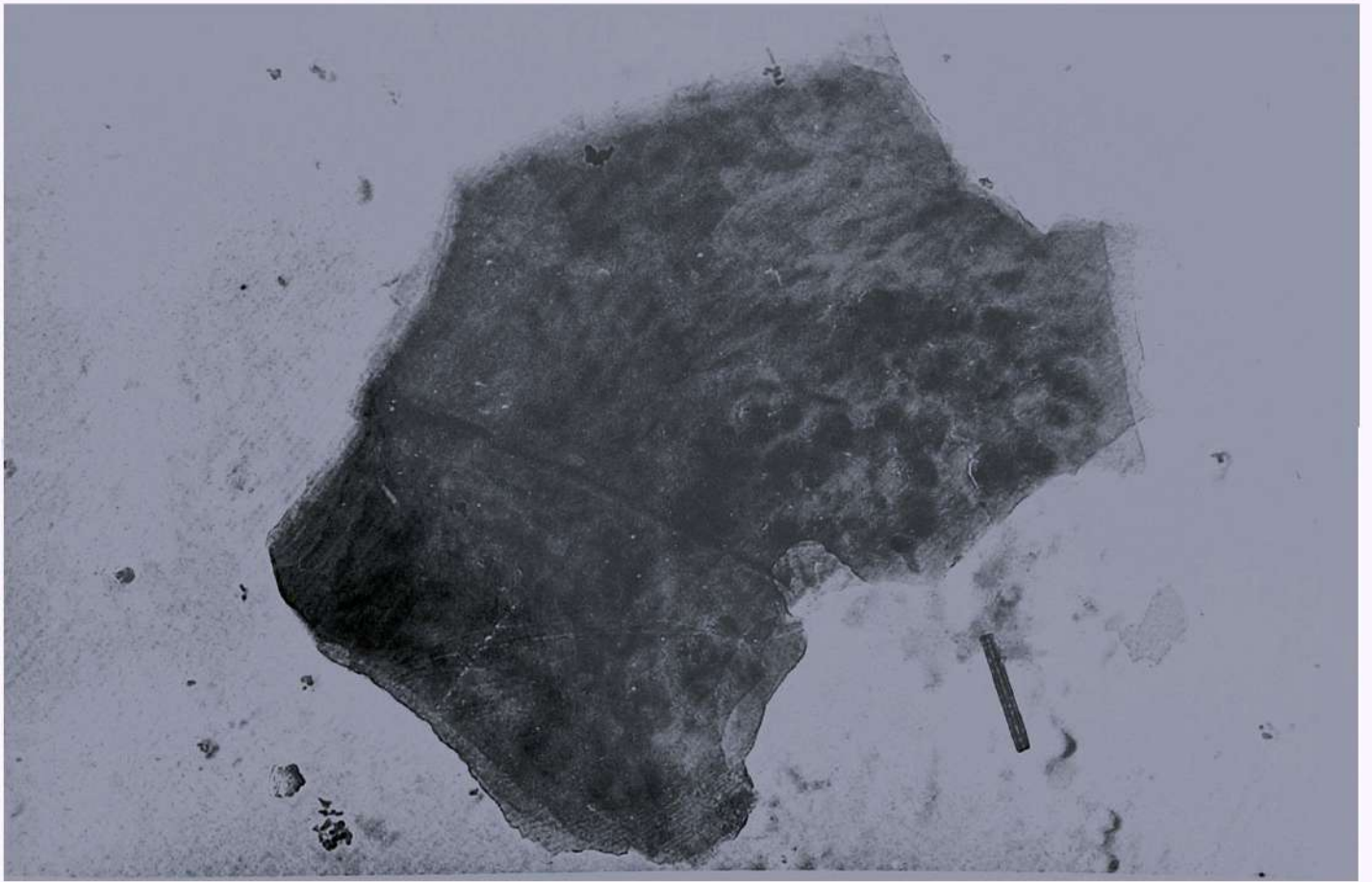
FIGUUR 44.

regelmatig te stapelen. Dit blijkt uit de discrete meridionale SAXS-reflecties die men bekomt wanneer het grootste oppervlak van een mat horizontaal gehouden wordt (figuren 18 en 43). De centrale witte vlek is verstrooiing door lege ruimten. De wet van Bragg werd toegepast om de lange periode L te berekenen. In figuur 43 en tabel 14 ziet men hoe L stijgt met T_c . Nu zal een kristallisatietemperatuur van 80 respectievelijk 100°C in tetralien qua onderkoeling ongeveer equivalent blijken met $T_c = 210$ respectievelijk 230°C in de massa. Wanneer men dan naar tabel 7 terugbladert, ziet men dat de lange periode na kristallisatie uit de oplossing gemiddeld een twintigtal Angström lager uitvalt dan na kristallisatie uit de massa. Dit zou erop kunnen wijzen dat de kinetische σ_c -waarde en bijgevolg ℓ_g^* (vergelijking 4.3) in solvent kleiner zijn dan in de massa (ongeveer 40 i.p.v. 57 erg/cm²).

Men kan evenwel een alternatieve verklaring in overweging nemen. Bij het onderzoek op uit de oplossing gekristalliseerd PTBA worden in de electronmicroscopie regelmatig dunne plaatjes opgemerkt (figuur 45a) die een hexagonaal electronendiffractiepatroon hebben (figuur 45b). Dit diffractiepatroon verschilt sterk van dat uit figuur 3b. Nu bestaat er geen enkele reden om aan te nemen dat PTBA in twee verschillende kristalstructuren zou kristalliseren. Het SAXS-patroon van mats vertoont immers juist dezelfde kenmerken als dat van uit de smelt gekristalliseerd PTBA. Het is evenwel niet uitgesloten dat het kristalrooster van PTBA twee gedaanten toelaat, met een verschillende inclinatie van de c -as t.o.v. het basisvlak. Stuart-Brieglebmodellen wijzen trouwens in die zin. De kleine

FIGUUR 45a. Kristal van PTBA uit een oplossing in tetra-
lien.

45b. Electronendiffractiepatroon van het kristal
uit figuur 45a.



a $0,5\mu\text{m}$

b



FIGUUR 45.

L-waarde bij kristallisatie uit de oplossing zou dan op een inclinatie van de c-as wijzen. Zolang men echter geen specifieke gegevens heeft over de kristalstructuur, kan het speculatieve karakter van deze interpretatie niet geloofwaardig worden.

De perfectie van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA is gering. Betekenisvol in dit opzicht is de grote breedte van de WAXS-maxima bij bestraling loodrecht op het oppervlak van een mat. De lijnen zijn zowat anderhalve maal breder dan in de richting evenwijdig met de mat of dan in PTBA gekristalliseerd uit de massa.

Dit betekent : uitgesproken parakristallijne roosterdistorties en/of geringe kristallietuitbreiding lateraal in de lamellen. Daarenboven stijgt de massakristalliniteitsgraad (tabel 14) nooit boven de 0,43 uit en liggen de originele smeltpunten laag (4.3.1.).

Al met al blijkt PTBA uit oplossing dus minder perfect te kristalliseren dan uit de massa. Zo ook polyethyleen. (82-85)

4.3.3. Invloed van de kristallisatietemperatuur op het oplossen.

De volgende experimenten verliepen parallel met de metingen onder 2.2.2. en 2.2.3. Van zodra er bij de kristallisatie in tetralien voldoende PTBA was uitgekristalliseerd om een duidelijk waarneembare suspensie te bekomen, werd het proefbuisje met de kristallen en het solvent opgewarmd aan ongeveer 3 à 4°C/min.

De temperatuur T_S waarbij de laatste sporen van de suspensie verdwijnen, werd in figuur 46 uitgezet in functie van de kristallisatietemperatuur T_c . Suspen-

T_c (°C)	L (Å)	x_c (gemiddelde)
82	85	0,32
92	89	-
102	88,5	0,39
120	96,5	0,38

(a)

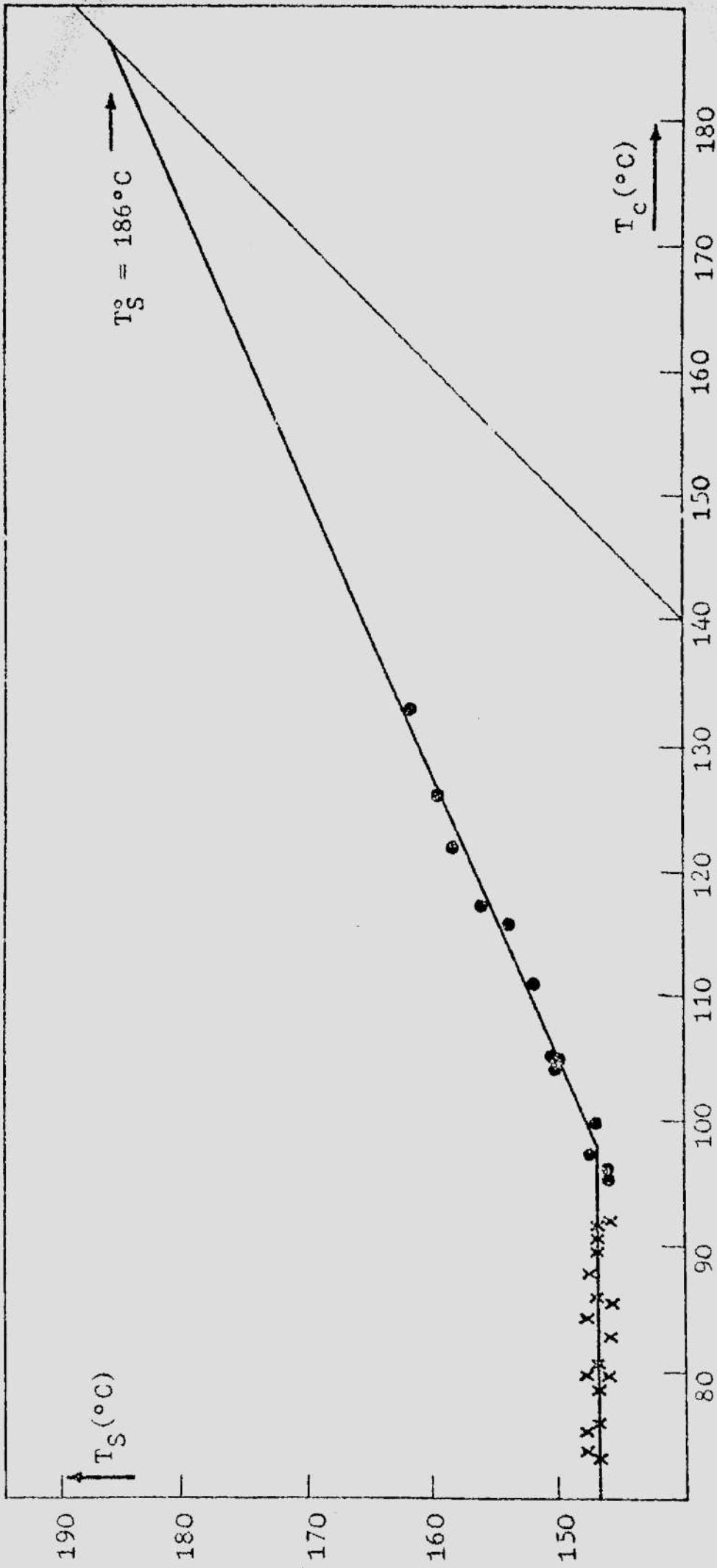
T_{an} (°C)	L (Å)	x_c
$T_c = 82$	85	0,33 - 0,35
$T_{an} = 181,5$	81	0,39
200	80	0,32
210	82	-
220	83,5	0,40
230	85	-
235	-	0,37
245	-	0,37
255	-	0,04

(b)

TABEL 14a. De morfologie na isothermische kristallisatie uit de oplossing. Invloed van de kristallisatietemperatuur.

14b. Invloed van een trage herbakking ($0,2^\circ\text{C}/\text{min}$) op de morfologie van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA, $T_c = 82^\circ\text{C}$.

L is de lange periode, x_c de kristalliniteitsgraad.



FIGUUR 46. Invloed van de kristallisatietemperatuur T_C op de oplostepperatuur T_S van stalen gekristalliseerd uit de opgeloste toestand.

sies die bij dynamische koeling worden gevormd (2.2.2.) geven aanleiding tot het horizontale plateau bij 147°C (x). Ook amorf PTBA lost op bij deze temperatuur. Daarom wordt dit plateau geassocieerd met een dynamische omkristallisatie tijdens het opwarmen. Na isothermische kristallisatie (2.2.3.) bekomt men de hellende rechte (●).

Hieruit kan men de evenwichtsoplosttemperatuur T_S° afleiden. Bij de toepassing van de vergelijking (68)

$$T_S = T_S^{\circ} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) - T_c \cdot \frac{1}{\gamma} \quad (4.9)$$

wordt echter hetzelfde voorbehoud gemaakt als bij de toepassing van (4.1) op DSC-metingen. Uit figuur 46 volgt een evenwichtsoplosttemperatuur T_S° van 186°C :

$$T_S^{\circ} = 186^{\circ}\text{C}.$$

Deze waarde kan men toetsen aan die van het evenwichtsmeltpunt T_m° .

In solvent heeft men (26,68)

$$T_S = T_S^{\circ} \left(1 - \frac{2 \sigma_e}{\Delta H_f} \right) \quad (4.10)$$

Na verwijdering van het oplosmiddel zal hetzelfde uit de oplossing gekristalliseerd PTBA in een DSC-experiment beantwoorden aan

$$T_m = T_m^{\circ} \left(1 - \frac{2 \sigma_e}{\Delta H_f} \right) \quad (4.8)$$

Omdat beide experimenten op eenzelfde staal worden uitgevoerd, staat er in beide vergelijkingen eenzelfde term tussen haakjes. Na deling komt er dan

$$\frac{T_S}{T_m} = \frac{T_S^\circ}{T_m^\circ} \quad (4.11)$$

Voor een kristallisatietemperatuur $T_c = 120^\circ\text{C}$ waarbij
 $T_S = 156^\circ\text{C}$
 $T_m = 260^\circ\text{C}$
en met $T_m^\circ = 310^\circ\text{C}$
geeft dit

$$T_S^\circ = 196^\circ\text{C}.$$

De overeenstemming mag bevredigend genoemd worden, zeker als men mogelijke reorganisatie-effecten in overweging neemt.

Blijkbaar treedt er in solventmidden weinig reorganisatie op. Bij een opwarmingssnelheid van 3 à 4°C/min staat de oplostemperatuur in figuur 46 nog duidelijk in verband met de kristallisatietemperatuur. Na verwijdering van het oplosmiddel daarentegen wordt het verband tussen smeltgedrag en kristallisatie-omstandigheden bij gelijkaardige opwarmingssnelheden (bv. 8°C/min) volledig door reorganisatie verduisterd (tabel 13, $T_c = 100^\circ\text{C}$ en 120°C , 8°C/min). Eigenlijk heeft men aan 3 à 4°C/min in solvent niet meer reorganisatie dan aan 64°C/min in afwezigheid van het oplosmiddel.

Het besproken reorganisatiegedrag bij oplossen of smelten van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA kan men beschrijven met een herkristallisatiemechanisme. In het oplossings- of het smeltdomein worden er onderdelen van het kristal uit het kristallijn verband gelicht. Sommige blijven in de opgeloste of gesmolten fase. Na even te zijn losgekomen, kunnen andere zich herschikken, op voorwaarde dat de perfectie en de stabiliteit van het kristal daardoor stijgen. Naarmate de temperatuur hoger klimt, krijgt de afbraak van het kristal echter de bovenhand op de herkristallisatie, zodat geleidelijk meer en meer polymeer oplost of smelt. Het ogenblik waarop alles smelt hangt af van de originele perfectie enerzijds en van de opwarmingssnelheid anderzijds. In solvent zullen de kansen voor herkristallisatie meer beperkt zijn dan in de smelt, omdat de ketens in het oplosmiddel veel sneller door diffusie worden afgevoerd dan in de smelt.

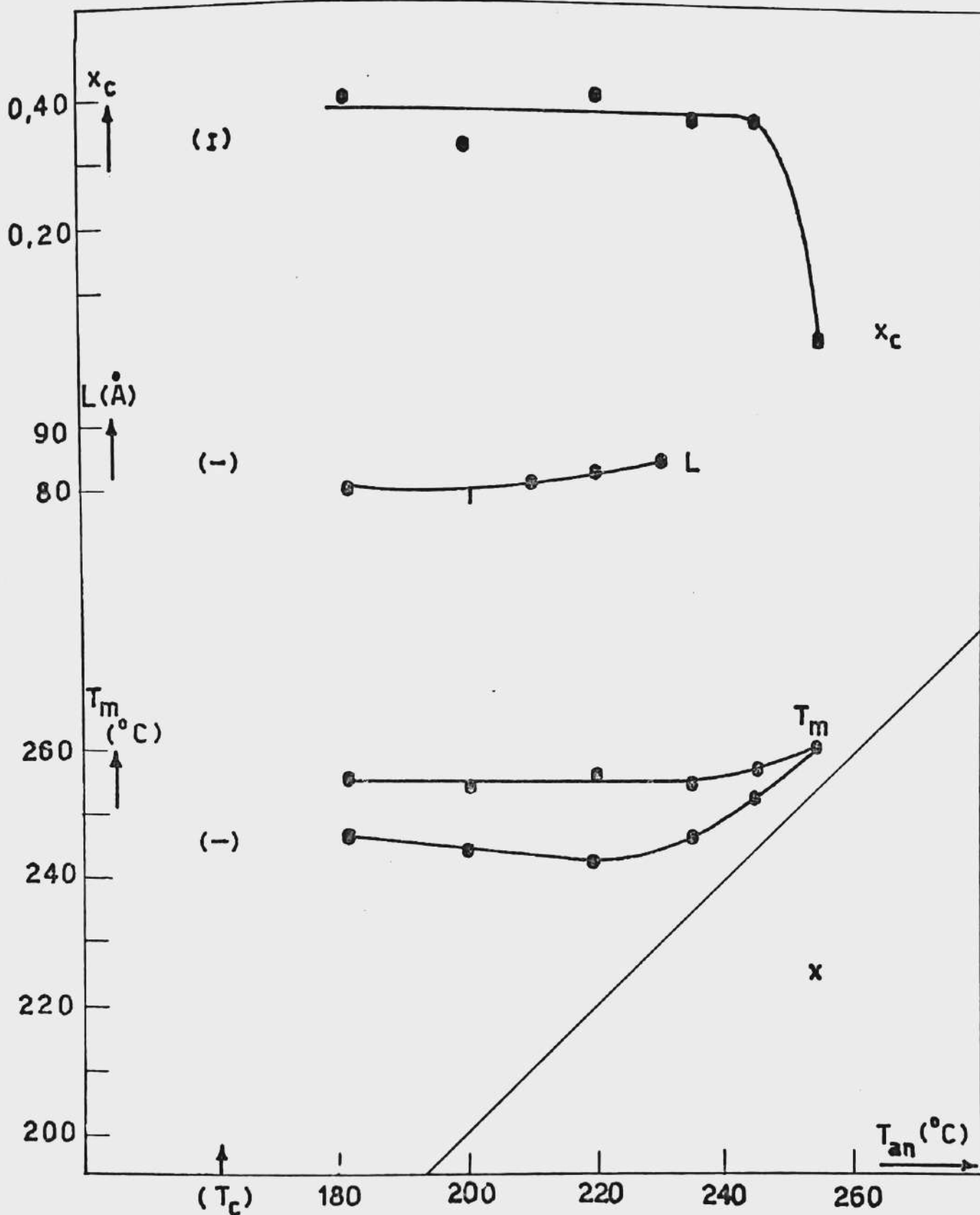
4.4. Morfologie en smeltgedrag van herbakken uit de oplossing gekristalliseerd PTBA.

4.4.1. Invloed van de herbakkingstemperatuur op de morfologie en het smeltgedrag.

Een uit de oplossing gekristalliseerde mat werd op dezelfde manier herbakken als uit de massa gekristalliseerd PTBA. Na verwijdering van het oplosmiddel werden de stalen ($T_c = 82^\circ\text{C}$) opgewarmd aan $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Bij het bereiken van de gewenste temperaturen werden ze onmiddellijk en snel gekoeld tot kamertemperatuur. Er volgde dan telkens een registratie van de lange periode L en van het WAXS-diagram in de Kiessigcamera. Met de DSC-2 werd de evolutie nagegaan van de kristalliniteitsgraad x_c en van het smeltgedrag bij $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

Volgens figuur 47 en tabel 14 verandert L bijna niet. De mogelijke meetfouten zijn te groot om de lichte stijging van de lange periode L als systematisch te bestempelen. Het SAXS-sigitaal verdwijnt na herbakkingstemperaturen boven 230°C , waar DSC- en WAXS-metingen nog op een onveranderde massakristalliniteit x_c wijzen. De DSC- en WAXS-signalen nemen pas af voor $T_{an} > 245^\circ\text{C}$.

Hoe de herbakken stalen bij opwarming aan $40^\circ\text{C}/\text{min}$ smelten, staat in figuur 47, waarin enkel de maxima worden aangegeven, en in tabel 15. Het smeltgedrag van het niet-herbakken staal wordt eveneens vermeld. Het vertoont slechts één enkele, asymmetrische endotherm, maar wordt voorafgegaan door een kleinere exotherme piek (niet aangegeven). Bij de herbakken



FIGUUR 47. Invloed van een trage herbakking ($0,2^{\circ}C/min$) op de morfologie en het smeltgedrag van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA, $T_c = 82^{\circ}C$.

x_c is de kristalliniteitsgraad, L de lange periode.
 T_m geeft de maxima van de endothermen in $^{\circ}C$.

T_{an} (°C)	opwarmings- snelheid (°C/min)	T_m (°C)				x_c		
$T_c = 82$	40	212-223	247	256		0,33-0,35		
$T_{an} = 181,5$	40	220-233	247	-	-	256	262	0,39
200		230-235	245	-	-	255	260,5	0,32
220		230-233	243	-	-	256,5	262	0,40
235		243	247	250,5	-	255,5	260	0,37
245		248	253	-	-	258	263	0,37
255		213	226	236	256,5	261	268	0,04

TABEL 15. Invloed van een trage herbakking (0,2°C/min) op het smeltgedrag van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA, $T_c = 82^\circ\text{C}$. Van elke (waargenomen) endotherm wordt het begin, het maximum en het einde aangegeven ($^\circ\text{C}$). x_c is de kristalliniteitsgraad.

stalen is dit spoor van dynamische kristallisatie verdwenen, omdat het betrokken polymeer reeds tijdens de eerste herbakkingsbewerking ($T_{an} = 181,5^{\circ}C$) is bijgekristalliseerd (uit de massa). Het smeltgedrag splitst zich nu op in twee endothermen.

De oorspronkelijke smeltpiek blijft grotendeels ongewijzigd en stabiliseert zich in geringe mate tegen het reorganisatieproces bij $40^{\circ}C/min$, proces dat in 4.3.3. werd beschreven. Vandaar de lichte daling van het smeltpunt tussen $180^{\circ}C$ en $220^{\circ}C$. Wanneer bij $T_{an} > 220^{\circ}C$ het eerste polymeer begint te smelten, begint het hoger beschreven reorganisatieproces tijdens de herbakking zelf op te treden. De "originale" endotherm schuift dan naar hogere temperaturen.

Tengevolge van de afwezigheid van interlamellaire verbindingen, zijn de verschillende kristallen in de mat in grote mate onafhankelijk van elkaar. De regelmatige stapeling van de kristallen in de mat wordt dan ook gemakkelijk verstoord door de herkristallisatie (of reorganisatie) tijdens het herbakken. Dit verklaart waarom het SAXS-maximum verdwijnt als de reorganisatie nog maar pas begint.

Wat de tweede DSC-endotherm betreft, die alleen bij herbakken stalen verschijnt : deze neemt in omvang af bij hoge T_{an} ($\geq 235^{\circ}C$). Hij wordt toegeschreven aan het smelten van de fractie die bijgekristalliseerd is gedurende het herbakken en die, gezien haar lage stabiliteit, reorganiseert aan $40^{\circ}C/min$. Bij toenemende T_{an} blijkt deze fractie aan stabiliteit te winnen zodat de reorganisatiegraad afneemt.

In de buurt van 255°C gaat uiteindelijk alle PTBA smelten. Het WAXS-patroon voor kristallijn PTBA verdwijnt en de DSC-kristalliniteit daalt snel. In volledige analogie met het herbakken uit de massa gekristalliseerd PTBA vertoont het DSC-diagram nu een additionele endotherm beneden de herbakkings-temperatuur (x in figuur 47).

Samengevat bestaan er twee grote verschilpunten tussen het herbakkingsgedrag van uit de massa en dat van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA :

- 1) in het uit de massa gekristalliseerde polymeer treedt er pas bijkristallisatie op wanneer men in het smeltdomein komt; in PTBA gekristalliseerd uit de oplossing gebeurt dit reeds voordien.
- 2) in PTBA gekristalliseerd uit de massa blijft de supermoleculaire stapeling regelmatig, ook tijdens het smelten; in het uit de oplossing gekristalliseerde polymeer gaat de regelmaat verloren.

Beide verschilpunten zijn het gevolg van de uitgesproken interlamellaire verbondenheid in PTBA gekristalliseerd uit de massa, versus de volledige onafhankelijkheid van de kristallen in PTBA gekristalliseerd uit de oplossing.

BESLUIT.

Zowel in de massa als in een oplossing in tetralien begint poly(tetrachloorbisfenol-A - adipaat) uitsluitend op heterogene kiemen te kristalliseren. Na "lage" voorbehandelings-temperaturen treden kristalresten als nucleï op (nucleatie na onvolledig opsmelten). Na "hoge" voorbehandelingstemperaturen spelen enkel stabielere polymeerkiemen een rol. De kristallisatie gaat met fractionatie gepaard omdat te korte ketens bij de groei worden geweerd in een macromoleculair nucleatiestadium. Secundaire nucleatie doet de kristalliserende ketens heen en weer plooiën.

Tijdens de kristallisatie uit de massa worden op deze wijze dunne lamellen gevormd, die gekarakteriseerd zijn door het feit dat scherpe ketenplooiën enkel in het alifatisch gedeelte van de PTBA-molecule tot stand komen. Omdat er in de tijd geen verdikking optreedt, vindt men de kritische lengte voor secundaire nucleatie terug in de lamellaire dikte. In strijd met oudere nucleatietheoriën is er bij de hoogste onderkoelingen geen stijging van de lamellaire dikte. Volgens de recente theorie van Hoffman ondergaat PTBA een multiëpele secundaire nucleatie met een partiëel adsorptiestadium. Interlamellaire verbindingen houden de evenwijdige lamellen kort bij elkaar, zodat het polymeer dat door de laterale uitgroei van de verschillende oppervlaktenucleï wordt verdrongen, geen uitweg vindt in de interlamellaire amorfe zones. Er ontstaan dus intralamellaire insluitels. Vermits tijd en temperatuur relatief weinig invloed hebben op de lamellaire dikte, is de intralamellaire perfectiegraad bepalend voor de tijd- en temperatuurafhankelijkheid van het

smeltgedrag. Uit dit smeltgedrag blijkt dan dat de perfectie in de tijd en met de temperatuur toeneemt. De hoogste perfectie bereikt men met intermediaire molecuulgewichten. Het is tenslotte ook de perfectiegraad die, samen met de opwarmingssnelheid, zal bepalen in hoeverre het smelten met reorganisatie gepaard gaat. Bij PTBA gekristalliseerd uit de massa is deze reorganisatie een discontinue omvorming van een weinig perfect gedeelte van de oorspronkelijke kristallijne fase. Gedurende een trage herbakking treedt er bijkristallisatie in de plaats.

Tijdens de kristallisatie uit de opgeloste toestand worden er dunne dendritische kristallen gevormd. Niettegenstaande de afwezigheid van interlamellaire verbindingen en van intralamellaire insluitels zijn deze kristallen weinig perfect. Door herkristallisatie of herschikking gaat hun smelten gepaard met een geleidelijk reorganisatieproces. In tetralien wordt dit proces verstoord. In tegenstelling tot uit de massa gekristalliseerd PTBA treedt er bij trage herbakking reeds bij lage temperatuur bijkristallisatie op, nog vóór-aleer men het smeltdomein bereikt.

De voornaamste verschillen tussen het smeltgedrag van uit de massa gekristalliseerd PTBA en dat van uit de oplossing gekristalliseerd PTBA zijn terug te voeren op de aanwezigheid of afwezigheid van interlamellaire verbindingen.

BIBLIOGRAFIE.

- (1) A.D. Jenkins, "Polymer Science", volume 1, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1972).
- (2) B. Wunderlich, 'Macromolecular Physics', volume 1, Academic Press, New York (1973).
- (3) A. Conix, Belg. Pat. 622.858, 26 maart 1963.
- (4) P.W. Morgan et al., J. Polym. Sci., 40, 289 (1959).
- (5) H. Schnell, Ind. Eng. Chem., 51, 157 (1959).
- (6) A. Conix, Brevet Français, 1.284.226, 2 september 1962.
- (7) V. Desreux en J. Bischoff, Bull. Soc. Chim. Belge, 59, 93 (1950).
- (8) A.N. Perepelkin en P.G. Kozlov, Polymer Sci. U.S.S.R., 8, 57 (1966).
- (9) International Tables for X-Ray Crystallography, volume 3, Kynoch Press, Birmingham (1962).
- (10) P.H. Geil, "Polymer Single Crystals", Interscience Publishers, New York (1963).
- (11) A.Keller, Phil. Mag., 2, 1171 (1957).
- (12) G. Groeninckx, H. Berghmans, N. Overbergh en G. Smets, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 303 (1974).

- (13) G. Vidotto, D. Lévy en A.J. Kovacs, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 230, 289 (1969).
- (14) W. Banks, M. Gordon en A. Sharples, *Polymer*, 4, 289 (1963).
- (15) G.S.I. Yeh, *Pure and Applied Chemistry*, 31, 65 (1972).
- (16) A. Siegmann en P.H. Geil, *J. Macromol. Sci., Phys.*, B4(2), 239 (1970).
- (17) T.G. Schoon, *Britt. Polymer J.*, 2, 86 (1970).
- (18) N. Overbergh, *Doctoraatsproefschrift*, K.U.Leuven (1973): "Kristallisatie en smeltgedrag van isotactisch polystyreen".
- (19) J.I. Lauritzen en J.D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, 44(10), 4340 (1973).
- (20) B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 255 (1974).
- (21) A. Mehta en B. Wunderlich, *Colloid & Polymer Sci.*, 253, 193 (1975).
- (22) H.D. Keith en F.J. Padden, *J. Appl. Phys.*, 35, 1286 (1964).
- (23) J.D. Hoffman en J.J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, 37, 1723 (1962).

- (24) E. Lanza, H. Berghmans en G. Smets, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 75 (1973).
- (25) E. Lanza, Doctoraatsproefschrift, K.U.Leuven (1970): "Synthèse et propriétés cristallines de copolymères séquencés polyadipate de tetrachlorobisphénol-A - polystyrène atactique."
- (26) A. Nakajima en F. Hamada, 8th Prague microsymposium on macromolecules, Main lecture, Morphology of polymers (1971).
- (27) D.J. Blundell, A. Keller en A.J. Kovacs, Polymer Letters, 4, 481 (1966).
- (28) C. Cuniberti, Polymer, 16, 306 (1975).
- (29) D.A. Blackadder en H.M. Schleinitz, Polymer, 7, 603 (1966).
- (30) R. Raciti en C. Cuniberti, Nuova Chim., 49(11), 35 (1973).
- (31) A. Nakajima, F. Hamada, S. Hayashi en T. Sumida, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 222, 10 (1968).
- (32) F.W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", 2nd ed., Wiley Toppan (1971).
- (33) S.Kavesh en J.M. Schultz, Polym. Eng. and Sci., 9(6), 452 (1969).

- (34) H. Klug en L. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", Wiley, New York (1954).
- (35) L. Alexander, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley-Interscience, New York (1969).
- (36) W. Statton, J. Polym. Sci., 58, 205 (1962).
- (37) O. Kratky, G. Porod en Z. Skala, Acta Phys. Austriaca, 13, 76 (1960).
- (38) O. Kratky, Z. Elektrochem., 58, 49 (1954).
- (39) C.G. Vonk, J. Appl. Cryst., 4, 340 (1971).
- (40) O. Kratky, I. Pilz en P.J. Schmitz, J. Colloid and Interface Sci., 21, 24 (1966).
- (41) I. Pilz en O. Kratky, J. Colloid and Interface Sci., 24, 211 (1967).
- (42) P. Scherrer, Göttinger Nachrichten, 2, 98 (1918).
- (43) M. Kakudo en N. Kasai, "X-Ray Diffraction by Polymers", Kodansha-Elsevier, Tokyo-Amsterdam (1972).
- (44) R. Hosemann en S.N. Bagchi, "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North Holland, Amsterdam (1962).
- (45) H. Berghmans, E. Lanza en G. Smets, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 87 (1973).

- (46) B. Crist en N. Morosoff, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 1023 (1973).
- (47) C.G. Vonk, J. Appl. Cryst., 6, 81 (1973).
- (48) P. Debye, H.R. Anderson en H. Brumberger, J. Appl. Phys., 28(6), 679 (1957).
- (49) W. Ruland, J. Appl. Cryst., 4, 70 (1971).
- (50) D.Y. Tsvankin, Polym. Sci. U.S.S.R., 6(11), 2304 (1964).
- (51) D.Y. Tsvankin, Y.A. Zubov en A.I. Kitaigorodskii, J. Polym. Sci., C 16, 4081 (1968).
- (52) B. Crist, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 635 (1973).
- (53) D.R. Buchanan, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 9, 645 (1971).
- (54) C.G. Vonk en G. Kortleve, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 220(1), 19 (1967).
- (55) C.G. Vonk, J. Appl. Cryst., 8, 340 (1975).
- (56) G. Porod, Kolloid -Z., 124(2), 83 (1951).
- (57) G. Porod, Kolloid -Z., 125(1), 51; 125(2), 108 (1952).
- (58) R. Perret en W. Ruland, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 247, 835 (1971).

- (59) B. Crist en N. Morosoff, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 1023 (1973).
- (60) N. Overbergh, H. Berghmans en G. Smets, J. Polym. Sci., C 38, 237 (1972).
- (61) P.J. Lemstra, T. Kooistra en G. Challa, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 10, 823 (1972).
- (62) P.J. Lemstra, A.J. Schouten en G. Challa, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 10, 2301 (1972).
- (63) P.J. Lemstra, A.J. Schouten en G. Challa, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 1565 (1974).
- (64) J.P. Beil en J.H. Dumbleton, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 7, 1033 (1969).
- (65) G.E. Sweet en J.P. Bell, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 10, 1273 (1972).
- (66) H.E. Bair en R. Salovey, J. Macromol. Sci., B3(1), 3 (1969).
- (67) H.E. Bair, T.W. Huseby en R. Salovey, Analytical Calorimetry (Plenum Press, 1968) p.31.
- (68) J.D. Hoffman en J.J. Weeks, J. Research N.B.S., 66A, 13 (1962).
- (69) J.I. Lauritzen en J.D. Hoffman, J. Research N.B.S., 64A, 73 (1960).

- (70) B. Wunderlich, 8th Prague microsymposium on macromolecules, Main lecture, Morphology of polymers (1971).
- (71) E.W. Fischer, 8th Prague microsymposium on macromolecules, Main lecture, Morphology of polymers (1971).
- (72) D. Turnbull en J.C. Fisher, J. Chem. Phys., 17, 7 (1949).
- (73) J.D. Hoffman, Soc. Plastics Eng. Trans., 4(4), 315 (1964).
- (74) M.L. Williams, R.F. Landel en J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).
- (75) H.G. Zachmann en G.F. Schmidt, Makromol. Chemie, 52, 23 (1962).
- (76) G.S. Yeh en P.H. Geil, J. Macromol. Sci., Phys., B1(2), 235 (1967).
- (77) J.J. Blais en R.S. Manley, J. Macromol. Sci., Phys., B1(3), 525 (1967).
- (78) A. Miyagi en B. Wunderlich, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 10, 1401 (1972).
- (79) R. Koningsveld en A.J. Pennings, Rec. Trav. Chim., 83, 552 (1964).
- (80) A.J. Pennings, J. Polym. Sci., C 16, 1799 (1967).

- (81) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953).
- (82) J.D. Hoffman et al., Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 231, 564 (1969).
- (83) E.W. Fischer en G. Hinrichsen, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 213, 93 (1960).
- (84) H.E. Bair, R. Salovey en T.W. Huseby, Polymer, 8, 9 (1967).
- (85) A. Peterlin en G. Meinel, Appl. Polymer Symp., 2, 85 (1966).