

*Meß- und Prüflaboratorium, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein*

## Molekülordnung und Kristallinität in Polyhexamethylenadipamid\*

*H. Haberkorn, K. H. Illers und P. Simak*

Mit 15 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 17. März 1979)

### 1. Einleitung

Bei zahlreichen Polymeren besteht zwischen der Röntgenkristallinität  $w_c$  und dem bei 20 °C gemessenen spezifischen Volumen  $v$  ein eindeutiger, von den Kristallisationsbedingungen unabhängiger linearer Zusammenhang. Dies wurde für Polyäthylen, Polypropylen, Polybuten-1, Poly-4-Methylpenten-1 und Polyoxymethylen experimentell bestätigt (1) und ist als ein deutlicher Hinweis dafür anzusehen, daß das Zweiphasenmodell für diese partiell-kristallinen Homopolymeren in sehr guter Näherung zutrifft.

Zwischen der experimentellen Schmelzwärme  $\Delta H^*$  und dem spezifischen Volumen  $v$  wurde außer für die obengenannten Polymeren auch für Polyäthylenterephthalat (2) und Polybutylenterephthalat (3) eine lineare Beziehung gefunden.

Starke Abweichungen von diesem einfachen Verhalten ergaben sich erstmals bei der Untersuchung von Polyamid 6 und Polyamid 66 (4–6). Bei Polyamid 6 konnte gezeigt werden, daß der von den Kristallisationsbedingungen abhängige sehr komplexe Zusammenhang zwischen  $\Delta H^*$  und  $v$  auf die Existenz von drei Kristallmodifikationen ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma^*$ ) zurückzuführen ist, die außer in Sonderfällen in ein und derselben Probe nebeneinander vorkommen (7, 8).

Auch für Polyhexamethylenadipamid (PA 66), bei dem der Zusammenhang zwischen  $\Delta H^*$  und  $v$  nach (6) ebenfalls von den Kristallisationsbedingungen abhängt, wird in der Literatur die Existenz mehrerer Kristallstrukturen diskutiert. Bei Raumtemperatur kann PA 66

nach *Bunn* und *Garner* (9) in zwei triklinen Modifikationen existieren, in denen die Molekülketten nahezu eben vorliegen und in den sogenannten Rostebenen durch Wasserstoffbindungen zwischen CO–NH-Gruppen miteinander verknüpft sind. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich in der Anordnung der Rostebenen bezüglich der  $c$ -Achse des Gitters: während in der  $\alpha$ -Modifikation benachbarte Rostebenen jeweils um gleiche Beträge gleichsinnig in Richtung der  $c$ -Achse gegeneinander verschoben sind, erfolgt die Verschiebung der Rostebenen in der nur in uniaxial orientiertem PA 66 nachgewiesenen  $\beta$ -Modifikation abwechselnd nach oben und unten (9). Die der  $\beta$ -Modifikation zugeordneten Beugungseffekte sind nach *Keller* und *Maradudin* (10) aber auch ohne Einführung einer zweiten Modifikation als von kleinen  $\alpha$ -Kristallen hervorgerufene Interferenzeffekte zu erklären. Auch neueste Untersuchungen von *Colclough* und *Baker* (11) sprechen gegen die Existenz der Bunn'schen  $\beta$ -Phase.

Bei Temperaturen oberhalb 175 °C wurde für PA 66 bislang eine pseudo-hexagonale Modifikation angenommen, der ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbindungen zugrunde liegen soll (12, 13). Nach (11) wird die Existenz eines solchen Netzwerks jedoch in Frage gestellt. Die Ursache für die bei steigender Temperatur zu beobachtenden strukturellen Änderungen (14) sind vielmehr auf fortschreitende Veränderungen in der Konformation der Molekülketten zu suchen (11).

Von *Hinrichsen* (15) wurde für unverstreckte und verstreckte PA-66-Drähte berichtet, daß mit steigender Temperatur die Schmelzwärme kaum, die Dichte jedoch stark ansteigt. Dieser im Gegensatz zu unseren Ergebnissen (5) stehende Befund wurde in (15) auf Grund

\*) Herrn Professor Dr. Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet.

von Röntgenmessungen als Zunahme der Kristalldichte beim Tempern bei nahezu konstanter Kristallinität interpretiert. Obwohl die Diskrepanz zwischen den experimentellen Ergebnissen auf die inkorrekte Auswertung der DSC-Kurven und die Verwendung unzureichend getrockneter Proben in (15) zurückgeführt werden konnte (6), blieb die Frage nach dem Einfluß der Kristalldichte auf  $\Delta H^*$  und  $v$  unbeantwortet.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, den Einfluß einer evtl. vorhandenen Polymorphie und der Kristalldichte auf Kristallinität, Schmelzwärme und spezifisches Volumen aufzuklären. Hierzu werden die Kristallisationsbedingungen in weiten Grenzen variiert.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Probenherstellung

Da die von uns benutzten Untersuchungsmethoden unterschiedliche Anforderungen an die Proben stellen, mußten für jede Methode eigene Proben hergestellt werden, die jedoch hinsichtlich der Kristallisationsbedingungen untereinander übereinstimmen. Ausgangsmaterial war das bereits in (6) beschriebene Granulat.

Die *Kaltkristallisation* durch Temperung abgeschreckter Proben wurde wie in (6) beschrieben durchgeführt. Einige der abgeschreckten Proben wurden zur Erzielung hoher Kristallinität für 4 h in überhitztem Wasserdampf von 180 °C getempert. Für die *isotherme Kristallisation aus der Schmelze* wurden Proben mit beiderseits fest anhaftenden Aluminiumfolien 30 Sek. bei 300 °C in flüssigem Woodmetall aufgeschmolzen und dann sehr schnell in ein nebenstehendes zweites Woodmetallbad eingetaucht, das auf die Kristallisationstemperatur  $T_c$  (100–240 °C) thermostatisiert war. Die Kristallisation wurde nach verschiedenen Kristallisationszeiten  $t_c$  (5 sec.–7) durch rasches Abschrecken<sup>1)</sup> in eine Eis-Wasser-Mischung (0 °C) beendet.

Von den über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufbewahrten Proben wurden die Aluminiumfolien erst unmittelbar vor der Messung entfernt. Im allgemeinen erfolgten die Messungen jedoch sofort im Anschluß an die Probenherstellung.

Sogenannte „Einkristalle“ wurden durch *isotherme Kristallisation aus verdünnter Lösung* hergestellt. Eine 0,1%ige Lösung aus PA 66 in einem Ameisensäure-Wasser-Gemisch (60:40) wurde bei 105 °C hergestellt<sup>2)</sup>

und rasch auf die Kristallisationstemperatur von 45 °C abgekühlt. Nach 30 min wurde der auskristallisierte Anteil bei ebenfalls 45 °C abfiltriert und neutral gewaschen. Nach Vakuumtrocknung wurde durch Pressen bei Raumtemperatur ein transparenter Film mit einer Dichte von 1,1602 gcm<sup>-3</sup> hergestellt.

### 2.2. DSC-Messungen

Ausgangsproben für diese Untersuchungen waren durch Pressen bei 300 °C zwischen Aluminiumfolien hergestellte 0,5 mm dicke Platten. Die experimentelle Schmelzwärme  $\Delta H^*$  wurde mit Hilfe des DSC-1B-Kalorimeters von Perkin-Elmer und des DuPont-Thermal-Analyzer-990 (DSC-Meßzelle) gemessen. Beide Geräte ergaben für die gleiche Probe übereinstimmende Resultate. Die Eichung der Geräte und die Auswertung der DSC-Kurven wurde in (6) bereits ausführlich beschrieben. Besondere Sorgfalt wurde auf die Erfassung von Vorschmelzbereichen gelegt.

### 2.3. Röntgenmessungen

Für die Röntgenmessungen wurden ca. 0,5 mm oder 1 mm dicke Preßplatten in der oben beschriebenen Weise hergestellt und zu 1,5 bis 2 mm dicken Stapeln übereinandergelagert. Die Röntgenweitwinkeluntersuchungen zur Ermittlung der Kristallinität und Kristallordnung wurden in einem in Transmission arbeitenden Philips-Goniometer durchgeführt. Als Strahlenquelle diente eine Cu-Röhre, die an einer hochstabilisierten Röntgenanlage betrieben wurde. Die Registrierung der nach Probendurchgang an einem Quarzkristall monochromatisierten Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) erfolgte mit einem Proportionalzählrohr. Die Streudiagramme wurden bei 20 °C unter identischen Registrierbedingungen in dem Winkelbereich  $2 \leq 2\theta \leq 40$  Grad aufgenommen. Zur Normierung der Diagramme wurden die Primärintensität und die Probenabsorption gemessen und die separat registrierte Luftstreuung von der Präparatsstreuung abgetrennt. Die Weitwinkelmessungen zur Beurteilung der Kristallorientierung wurden in Planfilmkammern vorgenommen.

Die Röntgenkleinwinkeluntersuchungen erfolgten in einer mit Schrittschaltwerk und Monitorzählrohr ausgerüsteten Kratky-Kleinwinkelkammer. Die Ni-gelieferte Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung wurde mit einem Proportionalzählrohr in Verbindung mit einem Impulshöhendiskriminator registriert, wobei die Monitorimpulse vorgegeben und zur Steuerung der Meßzeit des Detektors verwendet wurden. Die Normierung der Intensität auf absolute Einheiten wurde mit Hilfe eines von Kratky geeichten Polyäthylenplättchens ausgeführt. Der den Streukurven infolge des strichförmigen Primärstrahlquerschnitts anhaftende Kollimationsfehler wurde mit einem von Strobl (16) angegebenen Entschmierverfahren eliminiert<sup>3)</sup>. Der in der Präparatsstreuung enthaltene winkelunabhängige Fluktuations-term (17) wurde mit Hilfe einer m<sup>3</sup>J/m<sup>3</sup>-Auftragung ermittelt und von der Präparatsstreuung abgetrennt.

<sup>1)</sup> Durch das scharfe Abschrecken unterscheiden sich die in dieser Arbeit untersuchten Proben von den isotherm kristallisierten Proben in (6).

<sup>2)</sup> Üblicherweise werden Polyamid-Einkristalle aus Butandiol- oder Glycerinlösungen hergestellt. Die hierbei notwendigen sehr hohen Auflösetemperaturen (170–200 °C) führen nach unseren Erfahrungen zu einer Schädigung des Polyamids.

<sup>3)</sup> Herrn Professor Strobl danken wir für die Überlassung des Rechenprogramms.

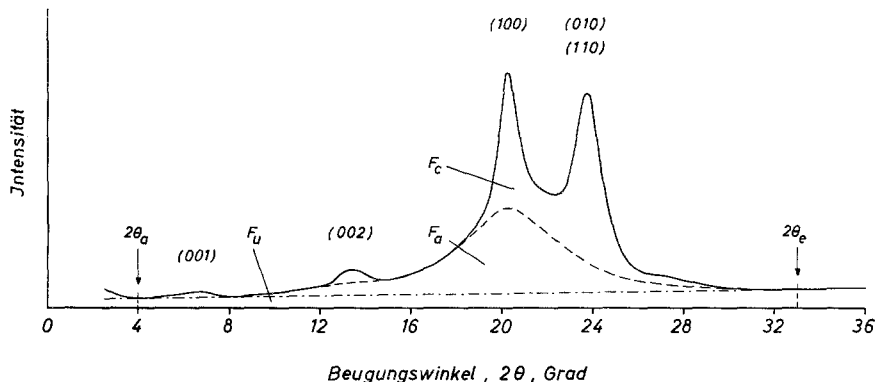


Abb. 1. Röntgeninterferenzdiagramm einer kaltkristallisierten PA-66-Preßplatte mit Angabe der Integralintensitäten  $F_a$  und  $F_c$  sowie der Integrationsgrenzen  $2\theta_a$  und  $2\theta_e$

#### 2.4. Auswertung der Interferenzdiagramme

Die Bestimmung der Kristallinität  $w_c$  erfolgte nach einem Relativverfahren, dessen Grundannahmen auf Hermans und Weidinger (18) sowie Hendus und Schnell (19) zurückgehen. Bei diesem Verfahren wird Proportionalität zwischen dem Kristallanteil  $w_c$  und der in einem bestimmten Winkelbereich gestreuten integralen Kristallintensität  $F_c$  sowie zwischen dem amorphen Anteil  $w_a$  und der in demselben Winkelbereich auftretenden Integralintensität  $F_a$  der amorphen Bereiche angenommen. Die Kristallinität berechnet sich dann nach

$$w_c = \frac{F_c}{F_c + \kappa F_a} \quad [1]$$

wo  $\kappa$  der Quotient zweier Proportionalitätsfaktoren ist. Die Prüfung der Proportionalität zwischen  $w$  und  $F$  und die zahlenmäßige Bestimmung von  $\kappa$  erfolgt in einem  $F_c/F_a$ -Diagramm.

Als amorpher Standard wurde das Interferenzdiagramm von abgeschrecktem, modifiziertem PA 66 herangezogen<sup>4)</sup>. Die Eintragung dieser Streukurve in die Diagramme der partiell kristallisierten Proben erfolgte durch Kurvenangleich in dem Winkelbereich zwischen  $15 \leq 2\theta \leq 18$  Grad, in dem keine Kristallstreuung auftritt. Die Bestimmung der Integralintensitäten  $F_c$  und  $F_a$  geschah planimetrisch im Winkelbereich von  $2\theta_a = 4$  bis  $2\theta_e = 33$  Grad. In Abbildung 1 ist das Interferenzdiagramm einer partiell kristallisierten orientierungsfreien PA-66-Preßplatte mit eingepaßtem amorphem Halo wiedergegeben. Die in den angegebenen Winkelbereich fallende Untergrundintensität  $F_u$  wurde mit Hilfe einer linearen Basislinie abgetrennt (strichpunktierte Linie) und von der Auswertung ausgeschlossen.

<sup>4)</sup> PA 66 ist wie viele andere Polyamide durch Abschrecken aus der Schmelze nicht in den völlig amorphen Zustand zu bringen (vgl. Abschn. 3.1). Dies gelingt erst mit Proben, die geringe Mengen an Antinukleierungsmittel enthalten.

#### 2.5. IR-Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 325, aufgenommen, das mit einer Digitalausgabe ausgerüstet ist. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden aus experimentellen Gründen in drei verschiedenen Bereichen durchgeführt:

- Bereich A: 1460–1100  $\text{cm}^{-1}$
- Bereich B: 1160– 850  $\text{cm}^{-1}$
- Bereich C: 860– 440  $\text{cm}^{-1}$

Die Foliendicke ( $d = 20\text{--}30 \mu\text{m}$ ) wurde so gewählt, daß sich in den einzelnen Bereichen eine für die Auswertung optimale Bandenintensität ergab, und die sich teilweise stark überlagernden Absorptionen in die einzelnen Banden zerlegt werden konnten. Die maximale Anzahl der zu zerlegenden Banden durfte nicht größer als zehn sein. Diese Begrenzung führte zu erheblichen Schwierigkeiten in Grenzbereichen, wo die Zerlegung ungenau wurde, da die Bandenbreite dieser Absorptionen nicht eindeutig festgestellt werden konnte. Die Ausläufer der weitgehend in Lorentz-Form vorliegenden Banden beeinflussen deshalb die Intensität der für die Auswertung ausgewählten Banden und führen besonders dort, wo die betreffenden Banden geringe Intensität besitzen, zu beträchtlicher Streuung der Meßwerte.

Die für die IR-Messung benötigten Filme wurden durch Pressen bei 300 °C zwischen Teflon® oder Aluminiumfolien hergestellt.

#### 2.6. Dichtemessungen

Die Dichten aller kalorimetrisch, röntgenographisch und spektroskopisch untersuchten Proben wurden nach der Schwebemethode in Mischungen aus Tetrachlorkohlenstoff und n-Heptan bei 20 °C mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,0005 \text{ g cm}^{-3}$  gemessen.

Durch Aufnahme von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit wird die Dichte des PA 66 auch ohne Kristallinitätszunahme vergrößert. Ein solcher Fehler ließ sich bei den für die IR-Messung benutzten dünnen Proben trotz aller Sorgfalt nicht ganz vermeiden. Er wurde durch Bestimmung der im Verlauf der Messungen

infolge Wasseraufnahme eingetretenen Dichtezunahme nachträglich näherungsweise korrigiert.

### 3. Meßergebnisse

#### 3.1. Schmelzwärme und spezifisches Volumen

In Abbildung 2 ist die experimentelle Schmelzwärme  $\Delta H^*$  als Funktion des spezifischen Volumens  $v$  dargestellt. Die Messungen an abgeschreckten und getemperten Proben wurden aus (6) übernommen. Die Meßpunkte sind auf zwei Geraden I und II angeordnet, zwischen denen ein Übergang längs des Kurvenzuges III stattfindet. Auf der Geraden I liegen die Meßwerte aller Proben, die bei  $T_c > 220^\circ\text{C}$  isotherm kristallisiert oder nach dem Abschrecken bei  $T_a > 200^\circ\text{C}$  getempert wurden. Durch das im Anschluß an die isotherme Kristallisation durchgeführte scharfe Abschrecken erhält man nun im Gegensatz zu (6) auf der Geraden I auch Meßpunkte mit  $\Delta H^* < 80 \text{ Jg}^{-1}$  bzw.  $v > 0,88 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Die „Einkristalle“ und die mit überhitztem Wasserdampf bei  $180^\circ\text{C}$  behandelte Probe ergeben ebenfalls Meßpunkte auf der Geraden I und besitzen die höchsten bei PA 66 bisher erreichten Dichten und Schmelzwärmen. Außer den bei  $T_a$

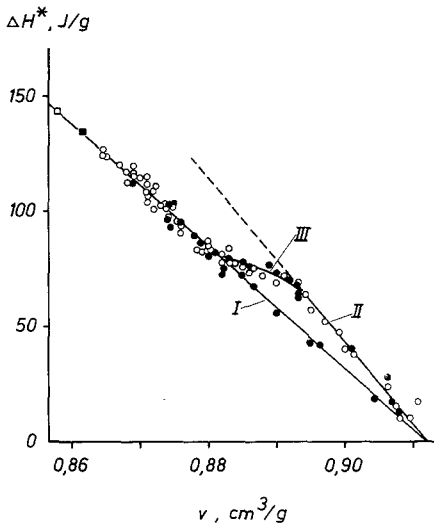


Abb. 2. Experimentelle Schmelzwärme  $\Delta H^*$  von PA 66 als Funktion des bei  $20^\circ\text{C}$  gemessenen spezifischen Volumens  $v$ . ● isotherm aus der Schmelze kristallisiert; ○ abgeschreckt und getempert (kaltkristallisiert); ■ aus 0,1% Lösung kristallisiert; □ abgeschreckt und in überhitztem Wasserdampf getempert

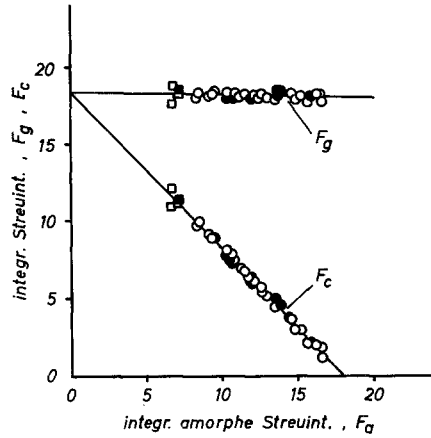


Abb. 3. Integrale Gesamtstreuung  $F_g$  und integrale Kristallstreuung  $F_c$  als Funktion der integralen amorphen Streuung  $F_a$ . Symbole wie in Abbildung 2

$\leq 100^\circ\text{C}$  kaltkristallisierten Proben liegen auf der Geraden II auch isotherm kristallisierte Proben für Kristallisationszeiten  $< 20 \text{ sec.}$  und  $T_c \leq 220^\circ\text{C}$ .

Die Geraden I und II ergeben durch Extrapolation auf die Schmelzwärme Null für das spezifische Volumen des amorphen PA 66 den gleichen Wert von

$$v_a = 0,912 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}.$$

Der Übergangsbereich III wird von Proben gebildet, die entweder länger als 1 min bei  $T_c = 100\text{--}220^\circ\text{C}$  isotherm kristallisiert oder aber bei  $T_a = 100\text{--}200^\circ\text{C}$  kaltkristallisiert wurden. Der Übergang von III nach I ist fließend: mit zunehmender Temperdauer z. B. bei  $T_a = 200^\circ\text{C}$  verschieben sich die Meßpunkte längs der Kurve III auf die Gerade I.

Auch durch noch so kurze Temperung abgeschreckter Proben bei  $T_a > 200^\circ\text{C}$  können auf der Geraden I keine Meßpunkte mit  $\Delta H^* < 80 \text{ Jg}^{-1}$  erhalten werden. Dies liegt daran, daß die Kristallisation trotz der mit höchstmöglicher Geschwindigkeit durchgeführten Erwärmung auf  $T_a$  in Wirklichkeit in dem kurz oberhalb der Glastemperatur liegenden Kaltkristallisationsbereich mit so hoher Geschwindigkeit abläuft, daß ein kristalliner Anteil entsprechend  $70\text{--}80 \text{ Jg}^{-1}$  unvermeidlich entsteht.

#### 3.2. Röntgenkristallinität und spezifisches Volumen

In Abbildung 3 ist zur Prüfung der zwischen den Gewichtsanteilen  $w_c$  und  $w_a$  und den In-

tegralintensitäten  $F_c$  und  $F_a$  angenommenen Proportionalität die integrale Kristallstreuung  $F_c$  als Funktion der integralen amorphen Streuung  $F_a$  aufgetragen. Aus dem Anstieg der Geraden errechnet sich der in Gl. [1] auftretende Faktor  $\kappa$  zu 1,02.

In Abbildung 3 ist neben  $F_c$  auch die integrale Gesamtintensität  $F_g = F_a + F_c$  eingetragen. Nach der sich ergebenden Geraden ist kein Einfluß der Kristallisationsbedingungen auf  $F_g$  abzuleiten. Ein derartiger Befund war nach den Orientierungsmessungen zunächst nicht zu erwarten, da sich hierbei nur die getemperten und die mit überhitztem Wasserdampf von 180 °C behandelten Proben sowie die „Einkristalle“ als orientierungsfrei erwiesen. Die isotherm kristallisierten Proben sind den Planfilmaufnahmen zufolge orientiert. In den Interferenzdiagrammen macht sich die Kristallorientierung im wesentlichen in einer Abnahme der Intensität der (100)-Hauptinterferenz und einer Zunahme der Intensität der (010/110)-Hauptinterferenz bemerkbar. Den gemessenen  $F_g$ -Werten zufolge kompensieren sich die beiden Intensitätsänderungen jedoch, so daß auch für die orientierten Proben die Kristallinität bestimmt werden kann.

Die nach Gl. [1] berechnete Kristallinität ist in Abbildung 4 als Funktion des spezifischen Volumens  $\nu$  dargestellt. Zwischen der

Röntgenkristallinität  $w_c$  und  $\nu$  besteht ein ähnlicher Zusammenhang wie zwischen  $\Delta H^*$  und  $\nu$  (s. Abb. 2). Die Meßpunkte ordnen sich auf zwei Geraden I und II an, zwischen denen ein Übergangsbereich III existiert. Auf der Geraden I liegen wiederum die Meßpunkte der oberhalb 220 °C isotherm kristallisierten oder getemperten Proben, die der Einkristalle sowie der mit überhitztem Wasserdampf von 180 °C behandelten Proben. Alle übrigen Kristallisationsbedingungen liefern in Abbildung 4 Meßpunkte auf der steiler verlaufenden Geraden II oder dem Übergangsbereich III.

Die Extrapolation der Geraden I und II auf die Kristallinität Null führt in Abbildung 4 auf denselben Wert von

$$\nu_a = 0,913 \text{ cm}^3\text{g}^{-1},$$

in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 2 aus der Schmelzwärme ermittelten Wert. Die Extrapolation der Geraden I auf 100% Kristallinität liefert für das spezifische Volumen des PA-66-Kristalls den Wert

$$\nu_c^I = 0,827 \text{ cm}^3\text{g}^{-1},$$

der einer Kristalldichte  $\rho_c^I = 1,210 \text{ gcm}^{-3}$  entspricht. Die Gerade II ergibt

$$\nu_c^{II} = 0,858 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$$

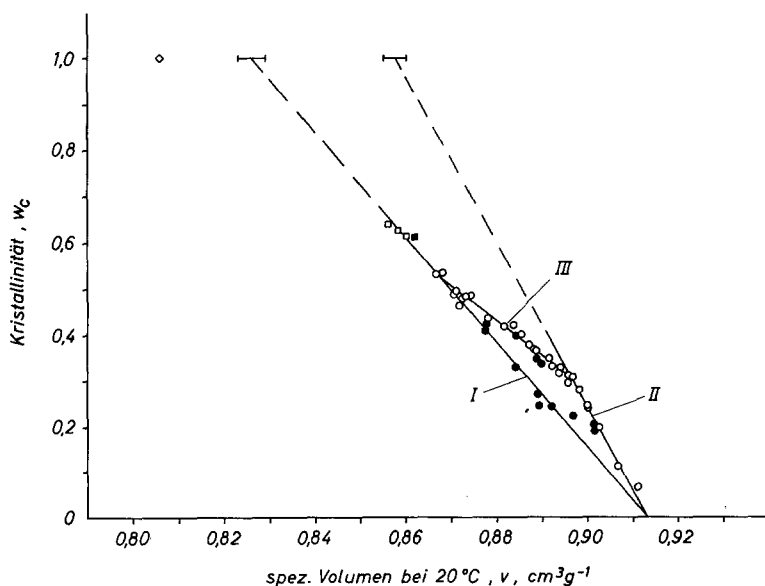


Abb. 4. Nach Gl. [1] berechnete Röntgenkristallinität  $w_c$  als Funktion des spezifischen Volumens  $\nu$ . Symbole wie in Abbildung 2

Tab. 1. Zuordnung der Absorptionen von PA 66 (Lage in  $\text{cm}^{-1}$ )

Lage im Spektrum	Nach Zerlegung	Nach (20,21)	Schwingungstyp-Berechnungslage				Zuordnung nach (20,21)
			Ag	Bg	Bu	Au	
1223,5	1224	1226			1221		$\mathcal{W}_1$ (NH)
1199,5–1201,9	1200,5	1201			1199		$\mathcal{W}_1$ (CO)
1180,0–1180,4	1181,1	1183				1178	$T_6$ (NH)
	1163			1150			$R_6$ (NH)
1145–1145,9	1148,5	1145				1144	$T_4$ (CO)
1138,6	1139,9		1131				skel. strech.
1115,6					1106		skel. strech.
(1102)?			1099				skel. strech.
			1096				
				1065			$R_4$ (CO)
1065,1	1065	1065	1064		1064		skel. strech.
			1069				skel. strech.
1041,7	1041,4	1043			1043		skel. strech.
	1014,4	1017			1019		skel. strech.
			1003				skel. strech.
987,7	991	988				993	$R_5$ (NH)
	(952)		960				C–CO strech.
	938						1)
936,4–935,7	936,0	934			935		C–CO strech.
	922,1						1)
907	907	908				904	$R_3$ (CO)
(884)?				888			$R_4$ (NH)
				803			$R_2$ (CO)
796		798				798	$R_3$ (NH)
ca. 750	754,0				745		Amid IV
				743			$R_2$ (NH)
						741	$R_1$ (CO)
			726				Amid
730,2–729,4	730,1	732				721	$R_1$ (NH)
	714	–			697		1) Amid V
690–692,6	688,9	695				695	Amid V
	660	–					1)
	598	583				582	1) Amid VI
580,6–583	582,6	–		581			Amid VI
534,5–531,4	531,2	535			539		skel. strech.

$\mathcal{W}$  = wagging-,  $t$  = twisting-, 1) = schlecht geordnet,  $R$  = rocking- $\text{CH}_2$ -Gruppen.

bzw.

$$\rho_c^{II} = 1,165 \text{ gcm}^{-3}.$$

### 3.3. IR-spektroskopische Untersuchungen

Die in Tabelle 1 wiedergegebene Zuordnung der Banden zu bestimmten charakteristischen Schwingungen wurde hauptsächlich aus den Arbeiten von Jakeš und Krimm (20, 21) und Heidemann und Zahn (22) übernommen. Die durch die Zerlegung gefundenen, in (20–22) aber nicht erwähnten Absorptionen wurden in Tab. 1 so eingefügt, daß die ermittelten Bandenlagen möglichst gut mit den theoretischen (20) übereinstimmen.

Im Bereich  $\mathcal{A}$  liegt bei ca.  $1148 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande, die nach unseren Erfahrungen die einzige Absorption ist, die ihren Ursprung in den Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -CO-Gruppen der nicht kristallinen Bereiche von PA 66 hat. Von Starkweather u. a. (23) wurde die Bande bei  $1139 \text{ cm}^{-1}$  des in diesem Bereich liegenden Bandenkomplexes irrtümlich als Maximum der „amorphen Bande“ angesehen. In (23) wurde dieser Bandenkomplex nach dem Basislinienverfahren ausgewertet. Aus der Auftragung der integrierten Bandenintensität gegen die Probendichte ergab sich durch lineare Extrapolation auf die Intensität Null eine Kristalldichte von  $\rho_c = 1,22 \text{ gcm}^{-3}$ . Aus unserer

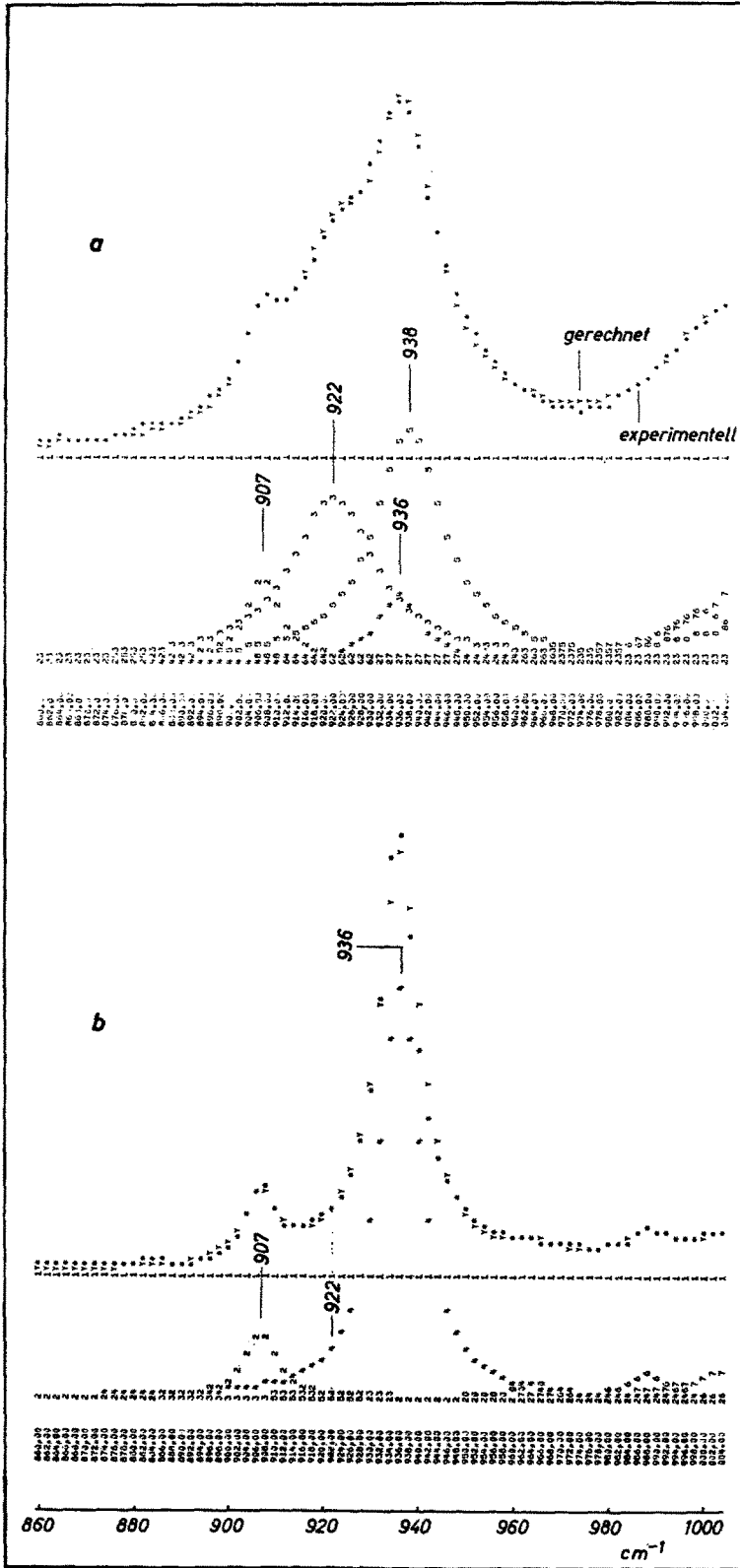


Abb. 5. Teilspektren von PA 66 im IR-Bereich B (Computerausdruck) a) abgeschreckt. b) 1h bei 250 °C getempert

Spektrenzerlegung geht jedoch hervor, daß die Abtrennung dieser Bande notwendig ist. Die „amorphe“ Absorption bei  $1148\text{ cm}^{-1}$  wird vor allem durch die scharfe Bande bei  $1139,9\text{ cm}^{-1}$  und eine etwas breitere bei  $1163\text{ cm}^{-1}$  überlagert, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muß. Trägt man die Intensität der abgetrennten Bande als Funktion des spezifischen Volumens auf, so ergibt sich durch lineare Extrapolation auf die Intensität Null das spezifische Volumen des Kristalls zu  $v_c = 0,822 \pm 0,002\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ( $\rho_c = 1,216\text{ gcm}^{-3}$ ).

In Abbildung 5 sind die Teilspektren des IR-Bereichs *B* für zwei unterschiedlich kristallisierte Proben dargestellt. Die Absorption bei  $936\text{ cm}^{-1}$  (20) wurde von Starkweather (23) zur Bestimmung der Dichte des 100% amorphen PA 66 benutzt und ein Wert von  $\rho_a = 1,069\text{ gcm}^{-3}$  gefunden, der stark von dem aus Abbildung 2 und 4 ermittelten Wert  $\rho_a = 1,095\text{ gcm}^{-3}$  abweicht. Wie die Zerlegung des Bandenkomplexes zeigt (vgl. Abb. 5a), ist auch in diesem Fall die in (23) ohne Zerlegung durchgeführte Spektrenauswertung mit Sicherheit nicht richtig.

Die in Abbildung 6 dargestellte Abhängigkeit der Intensität der abgetrennten Absorption bei  $936\text{ cm}^{-1}$  vom spezifischen Volumen zeigt, daß die Intensität dieser Bande in Wirklichkeit stark von den Kristallisationsbedingungen abhängt. Es tritt eine ähnliche Anomalie wie bei der Schmelzwärme und der Röntgenkristallinität (Abb. 2 und 4) auf. Im Rahmen der

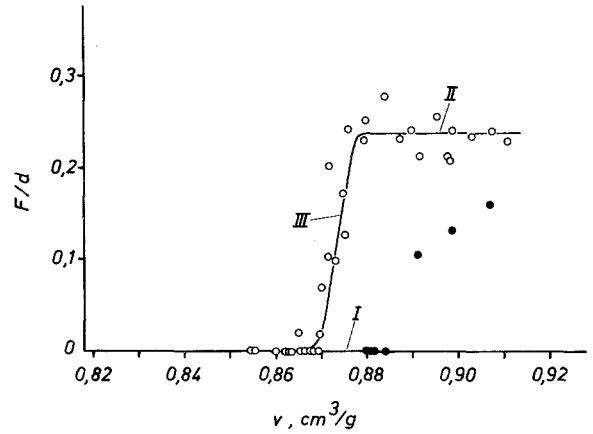


Abb. 7. Intensität der durch Bandenzerlegung erhaltenen Absorption bei  $938\text{ cm}^{-1}$  als Funktion des spezifischen Volumens  $v$ . Symbole wie in Abbildung 2

durch die Bandenzerlegung gegebenen Fehlergrenze sind die isotherm bei  $T_c > 220^\circ\text{C}$  kristallisierten und die oberhalb  $T_a \approx 200^\circ\text{C}$  getemperten Proben auf der Geraden I angeordnet, aus der sich für die Intensität Null das spezifische Volumen des amorphen PA 66 zu  $v_a = 0,915 \pm 0,003\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ergibt. Dieser Wert weicht erheblich von dem von Starkweather u. a. (23) aus dem unzerlegten Spektrum ermittelten Wert von  $v_a = 0,935\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ab, stimmt jedoch gut mit den aus der Schmelzwärme (Abb. 2) und der Röntgenkristallinität (Abb. 4) gewonnenen Werten überein.

Schlecht abgeschreckte und nach dem Abschrecken bei  $T_a \leq 100^\circ\text{C}$  getemperte Proben bilden in Abbildung 6 wie in Abbildung 2 und Abbildung 4 die Gerade II, aus der sich ebenfalls  $v_a = 0,915\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ergibt. Auf dem Kurvenzug III in Abbildung 6 liegen die zwischen etwa  $100$  und  $200^\circ\text{C}$  getemperten Proben, in Übereinstimmung mit dem Verhalten von Schmelzwärme und Röntgenkristallinität.

Die Auswertung der Intensitäten auch der übrigen Absorptionen des Bandenkomplexes *B* ergibt Zusammenhänge mit dem spezifischen Volumen, die auf das Vorhandensein einer „Struktur“ hinweisen, die nicht mit der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Kristallmodifikation übereinstimmt. In Abbildung 7 ist die Intensität der  $938\text{ cm}^{-1}$  Bande, die im Spektrum erst nach der Zerlegung in Erscheinung tritt, gegen das spezifische Volumen aufgetragen. Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß die Intensität dieser Bande bei den getemperten Proben mit  $v > 0,88$

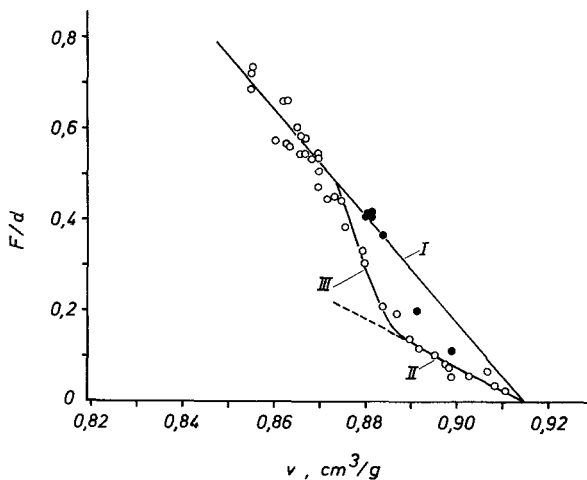


Abb. 6. Intensität der abgetrennten Absorption bei  $936\text{ cm}^{-1}$  als Funktion des spezifischen Volumens  $v$ . Symbole wie in Abbildung 2



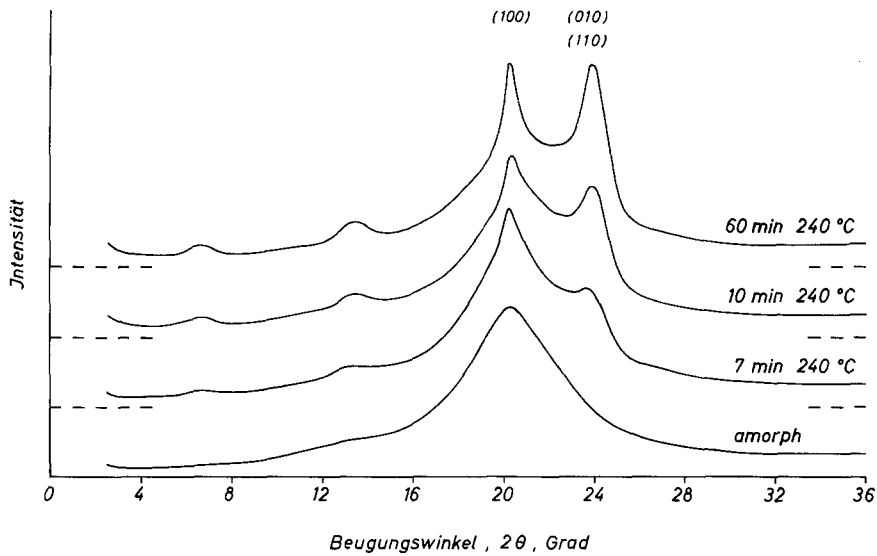


Abb. 8. Röntgeninterferenzdiagramme von isotherm kristallisiertem und amorphem PA 66, aufgenommen bei 20 °C

$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  einen konstanten Wert besitzt und bei  $\nu < 0,87 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  gleich Null ist. Die Meßwerte der bei 240 °C isotherm kristallisierten Proben sind ebenfalls gleich Null<sup>5)</sup>.

#### 3.4. Kristallitordnung und spezifisches Volumen

Es ist seit langem bekannt, daß die Winkel- lage der Hauptinterferenzen der triklin kri-

stallisierenden Polyamide von den Kristallisa- tionsbedingungen und der Behandlung ab- hängen (24), wobei als Ursache für die Winkel- änderungen Unterschiede in der Packung bzw. lateralen Ordnung der Molekülketten ange-

<sup>5)</sup> Eine Ausnahme bilden in Abbildung 6 und 7 drei Proben mit isothermer Kristallisationsdauer < 1 min und ungenügender Abschreckung.

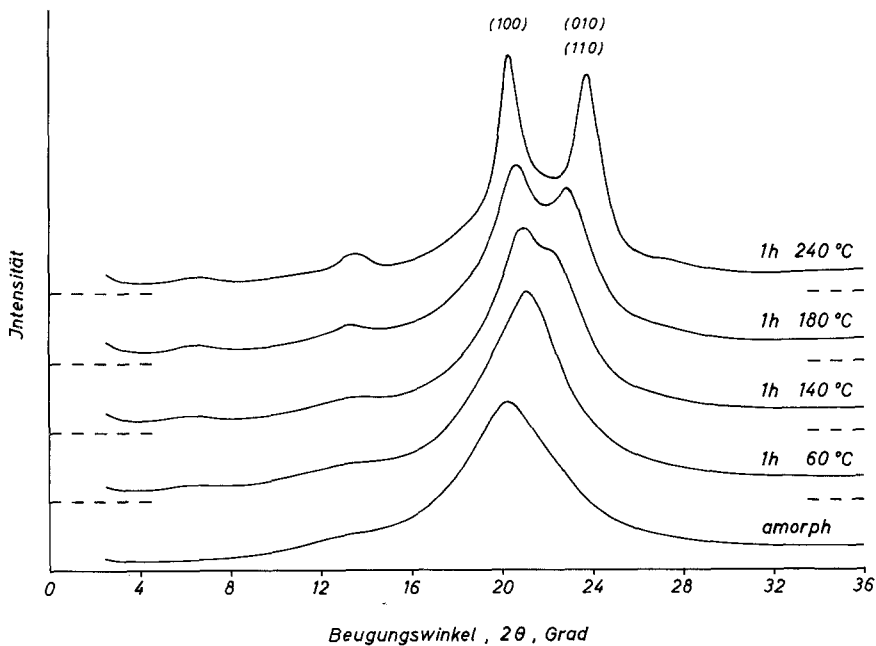


Abb. 9. Röntgeninterferenzdiagramme von kaltkristallisiertem und amorphem PA 66, aufgenommen bei 20 °C

sehen werden. Die Interferenzdiagramme der zu den verschiedenen Kurventeilen (I, II, III) in den Abbildungen 2, 4 und 6 gehörenden PA-66-Proben weisen in dieser Hinsicht ebenfalls charakteristische Unterschiede auf.

Bei den bei  $T_c = 240^\circ\text{C}$  aus der Schmelze isotherm kristallisierten Proben (Bereich I) ändert sich die Winkellage der Hauptinterferenzen (100) und (010)/(110) nach Abbildung 8 nur wenig. Das gleiche gilt für  $T_c = 230^\circ\text{C}$ . Proben, deren Meßpunkte auf der Geraden I liegen besitzen demnach Kristalle mit annähernd gleicher lateraler Ordnung.

Ein völlig anderes Verhalten zeigen die Proben des Bereichs III. Abbildung 9 gibt einige Interferenzdiagramme von kaltkristallisierten Proben wieder. Mit zunehmendem spezifischem Volumen bzw. abnehmender Kristallinität (gleichbedeutend mit abnehmender Kristallisationstemperatur) ist hier eine deutliche, zu einer Verringerung des Linienabstands führende Winkelverschiebung der Hauptinterferenzen zu beobachten. Für Kristallisations- bzw. Tempertemperaturen  $< 120^\circ\text{C}$  (Bereich II) ist die Winkelverschiebung so groß geworden, daß in den Interferenzdiagrammen infolge der Überlagerung der Hauptlinien und des amorphen Halos nur noch ein relativ breites Beugungsmaximum zu erkennen ist (Abb. 9).

Mit abnehmender Kristallinität tritt sowohl für die Proben des Bereiches I als auch für die der Bereiche II und III eine Verbreiterung der Interferenzlinien ein. Dieser auf Unterschiede in der Kristallitgröße und/oder Kristallperfektion zurückgehende Effekt soll im folgenden nicht weiter diskutiert werden.

Bei Kristallisations- bzw. Tempertemperaturen  $< 220^\circ\text{C}$  ändert sich also die laterale Ordnung der Kristalle mit abnehmender Kristallinität stark. Zur quantitativen Beschreibung dieses Befundes wurden die Interferenzdiagramme mit Hilfe eines DuPont-Kurvenanalysators in ihre Einzellinien zerlegt. Dieser Analyse wurde der auch zur Kristallinitätsbestimmung (Abb. 1) benutzte amorphe Halo zugrundegelegt. Abbildung 10 gibt die Interferenzdiagramme und die Ergebnisse der Linienanalyse für eine dem Bereich I (oben) und eine dem Bereich II (unten) angehörige PA-66-Probe wieder.

In Abbildung 11a ist die auch in (15) als Ordnungsparameter benutzte Winkeldifferenz

$\Delta 2\theta = 2\theta_{(010)/(110)} - 2\theta_{(100)}$  der Hauptinterferenzen in Abhängigkeit vom spezifischen Volumen dargestellt. Für die laterale Ordnung der Kristalle treten hier die gleichen drei Bereiche auf wie für die Schmelzwärme (Abb. 2), die Röntgenkristallinität (Abb. 4) und die IR-Bande bei  $936\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6). Obwohl im Bereich II keine zweifelsfreie Bestimmung von  $\Delta 2\theta$  mehr möglich ist, liegt der sich in Abbildung 11a andeutende Übergang III  $\rightarrow$  II etwa beim gleichen spezifischen Volumen wie in Abbildung 4.

In Abbildung 11b sind ferner die  $2\theta$ -Werte der beiden Hauptinterferenzen in Abhängigkeit von  $\nu$  wiedergegeben. Bei den in Abbildung 4 die Gerade I bildenden Proben ist  $2\theta$  wiederum nur geringfügig von  $\nu$  abhängig. Für die unterhalb  $220^\circ\text{C}$  kristallisierten Proben hingegen (Bereiche III und II) ergibt sich eine Änderung der  $2\theta$ -Werte mit dem spezifischen Volumen, die der bei Erhöhung der Temperatur (14) ähnlich ist. Bei den Proben aus dem Bereich II ( $\nu > 0,89\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) überlagern sich die beiden Hauptinterferenzen so stark, daß keine sichtbare Aufspaltung zu erkennen ist. Die Linienanalyse (Abb. 10) zeigt jedoch, daß die nach Abzug des amorphen Halo verbleibende Röntgenintensität nicht mit einer einzigen Linie nachgebildet werden kann. Das Ergebnis der Linienanalyse (offene Kreise in Abb. 11b) ist in diesen Fällen naturgemäß nicht sehr genau.

Die Analyse der Interferenzdiagramme ergibt außer den oben diskutierten Änderungen der lateralen Hauptinterferenzen auch Änderungen der  $2\theta$ -Werte der longitudinalen (002)-Interferenz. Die in Abbildung 11c als Funktion des spezifischen Volumens dargestellten  $2\theta$ -Werte der (002)-Interferenz verhalten sich überraschenderweise ähnlich wie die lateralen Hauptinterferenzen: die Proben der Bereiche I und II besitzen konstante, sich in ihrer Lage um etwa  $0,60$  Grad unterscheidende  $2\theta$ -Werte, während die Proben des Bereichs III den Übergang zwischen den beiden Winkellagen bilden. Bei Kristallisations- und Tempertemperaturen  $< 220^\circ\text{C}$  hängen demnach sowohl die laterale als auch die longitudinale Ordnung des PA-66-Kristalls von den Kristallisationsbedingungen ab.

### 3.5. Röntgenkleinwinkelstreuung und spezifisches Volumen

In Abbildung 12 ist die von vier kaltkristallisierten Proben mit unterschiedlichem spe-

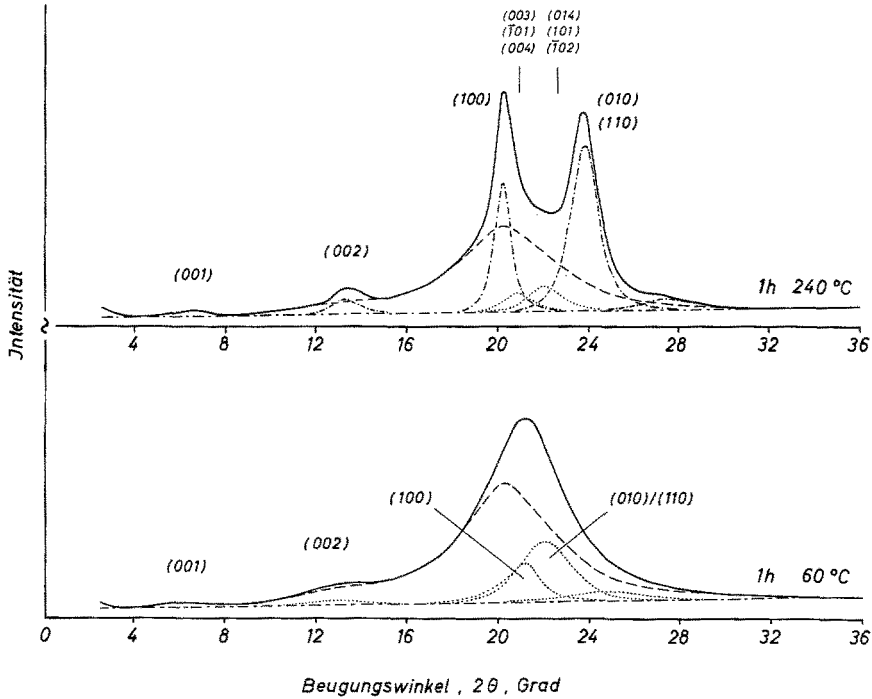


Abb. 10. Röntgeninterferenzdiagramme und Linienanalyse der 1 Std. bei 60 °C (Bereich II) bzw. 240 °C (Bereich I) getemperten Proben. ---- amorpher Halo; -.-.-,  $\alpha_I$ -Modifikation nach Bunn (9); .....  $\alpha_{II}$  Modifikation (Bereich II)

zifischem Volumen erhaltene, bezüglich Luftstreuung und Fluktuationsterm (17) korrigierte und entschmierte Kleinwinkelstreuung  $\Delta I(m)$  in absoluten Einheiten eingetragen. Mit zunehmendem spezifischem Volumen, d. h. abnehmender Kristallinität und Kristallordnung, ist ein drastischer Rückgang der Streuintensität zu beobachten. Die absolut gemessene Streukraft oder Invariante (25)

$$Q = \int_0^\infty m^2 \Delta I(m) dm \quad [2]$$

ist bei einem Zweiphasensystem proportional dem Quadrat der Dichtedifferenz  $\Delta \rho^2 = (\rho_c - \rho_a)^2$  zwischen den amorphen und kristallisierten Bereichen und proportional den Volumenanteilen  $\varphi_c$  und  $\varphi_a = 1 - \varphi_c$  dieser Bereiche. Bei Kenntnis der Volumenanteile  $\varphi$  kann der Einfluß von  $\Delta \rho$  auf die Invariante angegeben werden. In Abbildung 13 sind deshalb die mit  $m^2$  multiplizierten und auf  $\varphi_a \varphi_c = 1$  normierten Streuintensitäten  $m^2 \Delta I(m) [\varphi_c (1 - \varphi_c)]^{-1}$  als Funktion der Winkelkoordinate  $m$  aufgetragen. Die Abnahme der Streukraft ist nun allein auf eine Verringerung des Dichte-

unterschieds  $\Delta \rho$  zwischen den amorphen und den geordneten Bereichen zurückzuführen. Da alle bisherigen Kenntnisse für eine von den Kristallisationsbedingungen unabhängige Dichte  $\rho_a$  des amorphen PA 66 sprechen, weisen die Ergebnisse in Abbildung 13 auf eine stark mit den Kristallisationsbedingungen variierende Kristalldichte  $\rho_c$  hin. Die mit sinkender Kristallinität gefundene, durch Änderung der lateralen Ordnung bedingte Abnahme von  $\Delta 2\theta$  (Abb. 11) wird demnach von einer Abnahme der Kristalldichte  $\rho_c$  begleitet.

#### 4. Diskussion

Wie bereits in Abschnitt 1 ausgeführt wurde, besteht bei vielen Polymeren ein von den Kristallisationsbedingungen unabhängiger linearer Zusammenhang zwischen Kristallinität, Schmelzwärme und IR-Bandenintensität einerseits und dem spezifischen Volumen andererseits. Durch Extrapolation auf die Kristallinität 0 bzw. 100% erhält man überdies für  $v_a$  bzw.  $v_c$  Werte, die meist gut mit gemessenen oder berechneten Werten übereinstimmen.

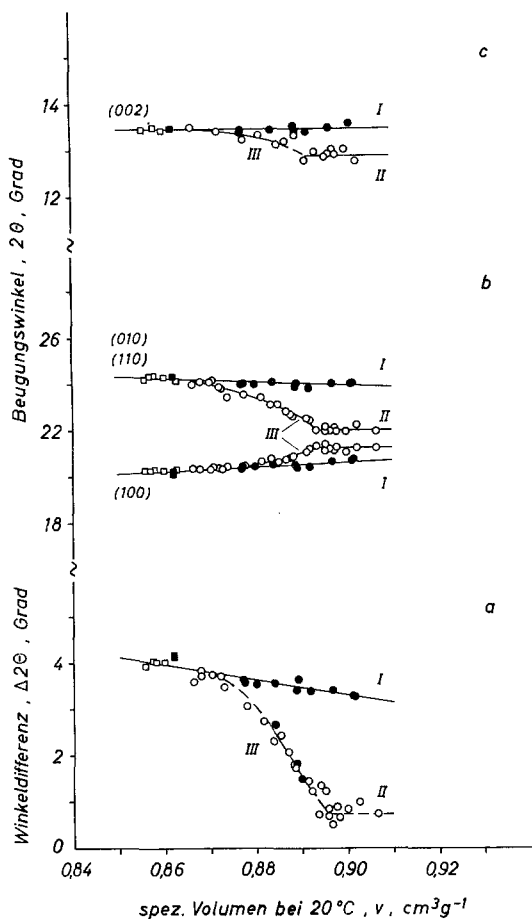


Abb. 11. Änderung der Winkellagen der (100)-, (010)/(110)- und (002)-Interferenzen mit dem spez. Volumen  $v$ . a) Winkeldifferenz  $\Delta 2\theta$ ; b) Winkellage  $2\theta_{100}$  und  $2\theta_{010/110}$ ; c) Winkellage  $2\theta_{002}$

Für PA 66 ergeben die vorliegenden DSC-, Röntgen- und IR-Messungen übereinstimmend ein anomales Verhalten: die Kristallinität und die der Kristallinität proportionalen Größen hängen von den Kristallisationsbedingungen ab. Nur für spezielle Kristallisationsbedingungen besteht eine lineare Abhängigkeit vom spezifischen Volumen. Nach den in Abschnitt 3 vorgelegten Meßergebnissen läßt sich das Verhalten des PA 66 grob in drei Bereiche einteilen, die im folgenden getrennt diskutiert werden.

#### 4.1. Bereich I

Isotherme Kristallisation aus der Schmelze bei  $T_c > 220^\circ\text{C}$ , Temperung abgeschreckter Proben bei  $T_a > \text{ca. } 200^\circ\text{C}$ <sup>6)</sup> und in überhitztem Wasserdampf sowie isotherme Kristallisation

aus verdünnter Lösung führt zu Proben, deren Kristallinität, Schmelzwärme und IR-Intensität (Bande bei  $1148\text{ cm}^{-1}$ ) linear vom spezifischen Volumen abhängen und in Abbildung 2, 4 und 6 die Gerade I bilden. Die Extrapolation der Geraden I in Abbildung 4 auf  $w_c = 1$  ergibt eine Kristalldichte von  $\rho_c^I = 1,210 \pm 0,005\text{ gcm}^{-3}$  (vgl. Abschnitt 3.2.), die gut mit dem aus unseren IR-Messungen ermittelten Wert von  $1,216 \pm 0,003\text{ gcm}^{-3}$  und dem von Starkweather u.a. (23) publizierten IR-Wert von  $1,22\text{ gcm}^{-3}$  übereinstimmt. Alle diese Extrapolationswerte sind jedoch deutlich niedriger als der von Bunn u.a. (9) bestimmte  $\rho_c$ -Wert von  $1,24\text{ gcm}^{-3}$ . Die naheliegende Annahme, daß die Kristalle der auf der Geraden I liegenden Proben eine schlechtere Ordnung besitzen als die in (9) untersuchten orientierten Proben, trifft, wie die in Abbildung 11 eingetragenen  $2\theta$ - und  $\Delta 2\theta$ -Werte beweisen, nicht zu. Wenn man den von Bunn u.a. (9) aus den Abmessungen der Elementarzelle berechneten  $\rho_c$ -Wert als richtig ansieht<sup>7)</sup>, dann muß nach der Ursache für die durch Extrapolation ermittelten kleineren Kristalldichten gefragt werden.

Zunächst soll jedoch verdeutlicht werden, daß die übliche, auch in (15) angewandte Methode der  $\rho_c$ -Bestimmung aus den Gitterkonstanten zu sehr unsicheren Werten führt. Dies liegt daran, daß bei den triklin kristallisierten Polyamiden aus der mit den Kristallisationsbedingungen variierenden Lage der Hauptinterferenzen zwar die Änderung der Netzebenenabstände  $d_{(100)}$  und  $d_{(010/110)}$ , nicht aber die Änderung der  $a$ - und  $b$ -Achse und der triklinen Gitterwinkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  angegeben werden kann. Sowohl die Berechnung der Gitterparameter  $a$  und  $b$  als auch die Bestimmung der Röntgendichte ist nur unter stark vereinfachenden Annahmen möglich.

6) Bei Temperaturren zwischen etwa  $190$  und  $220^\circ\text{C}$  ist die Temperdauer  $t_c$  maßgebend, ob die Proben dem Bereich I oder III angehören. Mit zunehmendem  $t_c$  verschieben sich die Meßpunkte in Abbildung 2 vom Übergangsbereich III auf die Gerade I.

7) Der in (9) publizierte  $\rho_c$ -Wert scheint seitdem nicht mehr überprüft worden zu sein. Ohne nähere Einzelheiten mitzuteilen, wird von Nichols (26) für PA 66 ebenfalls eine Kristalldichte von  $1,24 \pm 0,04\text{ gcm}^{-3}$  angegeben. Innerhalb dieser Fehlergrenze liegen auch unsere Werte für den Bereich I. Auch in (11) werden die zu dem angegebenen Dichtewert führenden Gitterkonstanten als richtig angenommen.

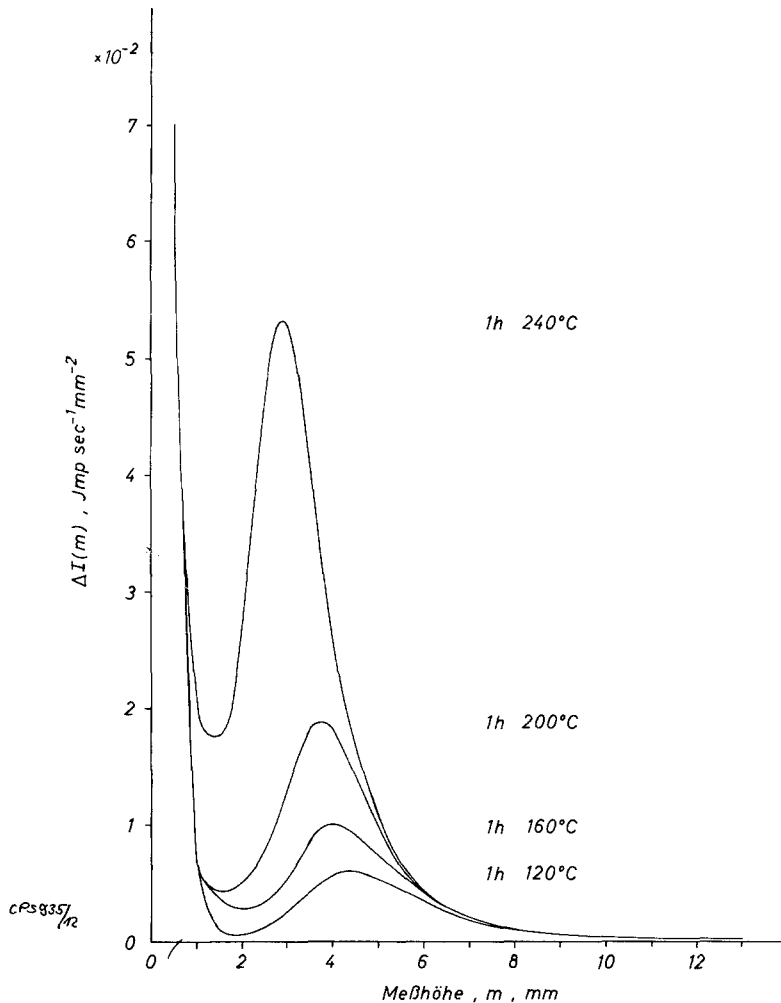


Abb. 12. Bezüglich Luftstreuung und Fluktuationsterm korrigierte und entschmierte Röntgenkleinwinkelintensität  $\Delta I(m)$  für unterschiedlich kaltkristallisiertes PA 66

Für eine Abschätzung der Röntgengichte wurden die Werte der  $c$ -Achse und die der Gitterwinkel als von den Kristallisationsbedingungen unabhängig angesehen und aus (9) übernommen. Die auf diese Weise erhaltenen  $\rho_c$ -Werte sind für einige der untersuchten Proben in Tab. 2, Spalte 9 eingetragen. Tab. 2 enthält außerdem die berechneten  $a$ - und  $b$ -Werte sowie die experimentelle Winkeldifferenz  $\Delta 2\theta$ .

Die aus den Gitterkonstanten berechneten Kristalldichten sind deutlich größer als der mittels der Geraden I extrapolierte  $\rho_c^I$ -Wert von  $1,21 \text{ gcm}^{-3}$ . Besonders ausgeprägt ist dies bei der 5 min bei  $240^\circ\text{C}$  isotherm kristallisierten Probe. Für die Kristalldichte dieser Probe ergibt sich trotz geringer Kristallinität und kleinerer Linienaufspaltung  $\Delta 2\theta$  ein größerer

Wert als bei den kristallineren Proben. Dieser Befund ist als ein Hinweis dafür anzusehen, daß die der Rechnung zugrundeliegende Annahme konstanter Gitterparameter nicht gerechtfertigt ist. Hierfür sprechen auch die in Tab. 2 angegebenen  $a$ -Achsen-Werte (Spalte 7), welche den durch die Wasserstoffbrücken gegebenen Molekülabständen entsprechen. Mit konstant angenommenen Gitterwinkeln variiert die  $a$ -Achse der Proben auf der Geraden I bei nur wenig veränderter Winkeldifferenz  $\Delta 2\theta$  von  $0,484$  bis  $0,497 \text{ nm}$ . Eine Änderung der  $a$ -Achse würde vermieden, wenn der zwischen der  $a$ - und  $b$ -Achse aufgespannte Gitterwinkel  $\gamma$  ebenfalls als variabel angenommen würde. Eine einfache Abschätzung zeigt, daß bereits eine Winkeländerung von einigen Gradenge-

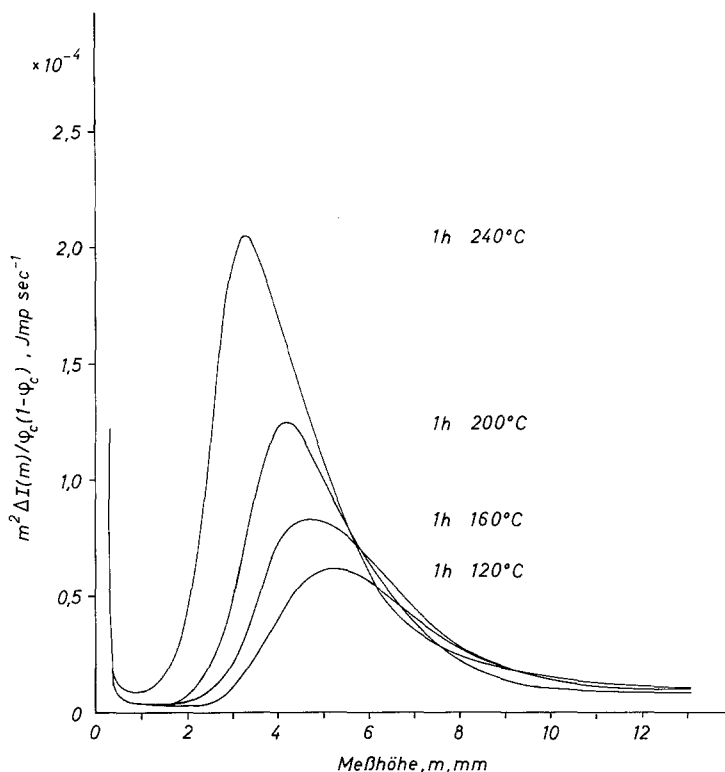


Abb. 13. Mit  $m^2$  multiplizierte und auf  $\varphi_c (1 - \varphi_c) = 1$  normierte Röntgenkleinwinkelintensität  $m^2 \Delta I(m) [\varphi_c (1 - \varphi_c)]^{-1}$  für unterschiedlich kaltkristallisiertes PA 66

nügt, um konstante Molekülabstände entlang der  $a$ -Achse zu erhalten. Obwohl sich also aus den Gitterkonstanten höhere Kristalldichten als der extrapolierte  $\varrho_c^I$ -Wert ergeben, erlaubt dieser Befund wegen der oben erwähnten Unsicherheiten keine Schlußfolgerungen. Dies trifft auch für die Berechnungen von Hinrichsen (15) zu, der unter noch stärker einschränkenden Bedingungen (nur die  $b$ -Achse soll von den Kristallisationsbedingungen abhängen) „Kristalldichten“ zwischen 1,14 und 1,25  $\text{gcm}^{-3}$  erhält.

Einen Beitrag zur Klärung der offensichtlich zu niedrigen extrapolierten  $\varrho_c^I$ -Werte liefern jedoch folgende Beobachtungen. Wie aus der vorhergehenden Arbeit (6) zu entnehmen ist, tritt in den DSC-Kurven der getemperten Proben ein breiter Vorschmelzbereich auf, der sich von ca. 100 °C bis zur Tempertemperatur  $T_a$  erstreckt (Abb. 2 u. 3 in (6)). Die unterhalb  $T_a$  schmelzenden Kristalle müssen nach der Temperung während des Abschreckens auf 0 °C entstanden sein. Ein derartiger Vorschmelzbereich tritt auch in den bei  $T_c > 220$  °C

isotherm aus der Schmelze kristallisierten Proben und bei den „Einkristallen“ auf. In Abbildung 13 ist die Differenz aus der Gesamtschmelzwärme  $\Delta H^*$  und der Kristallisationswärme  $\Delta H_c$  als Funktion der Kristallisationsdauer  $t_c$  für eine isotherme Kristallisation bei  $T_c = 240$  °C aufgetragen. Die  $\Delta H_c$ -Werte wurden im DSC-1B-Kalorimeter durch stückweises Planimetrieren des während der isothermen Kristallisation registrierten exothermen Peaks ermittelt. Zum Vergleich ist in Abbildung 14 ferner die nach dem Abschrecken gemessene Gesamtschmelzwärme  $\Delta H^*$  aufgetragen. Der Verlauf von  $(\Delta H^* - \Delta H_c)$  in Abbildung 14 besagt, daß mit steigender Kristallisationsdauer (d.h. zunehmender Kristallinität) ein immer größerer Anteil des während der isothermen Periode (oder der Temperung) noch nicht kristallisierten Materials nicht in den amorphen Glaszustand abgeschreckt werden kann, sondern beim Abschrecken kristallisiert. Nach  $t_c = 100$  min beträgt dieser Anteil immerhin ca. 30% der Gesamtschmelzwärme. Es ist zu erwarten, daß die beim Abschrecken ent-

Tab. 2. Strukturparameter einiger unterschiedlich behandelter PA-66-Proben

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	Kristallisationsbedingungen	$\nu$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$\nu_{ges}^0$	$\nu_c^d$	$\Delta 2\theta$ Grad	$a$ nm	$b$ nm	$\rho_c$ gcm <sup>-3</sup> aus Gitt.k.	nach Gl. [3]	nach Gl. [4]	$L$ nm	
Bereich I	5 min 240 °C isoth.	0,8967	0,22	—	3,41	0,484	0,541	1,252	—	—	—	
	7,5 min 240 °C isoth.	0,8888	0,27	—	3,40	0,487	0,545	1,235	—	—	—	
	10 min 240 °C isoth.	0,8838	0,33	0,10	3,56	0,487	0,541	1,245	1,235	—	11,1	
	1 h 240 °C isoth.	0,8772	0,41	0,09	3,64	0,490	0,542	1,234	1,225	—	10,7	
	1 h 240 °C kaltkrist.	0,8728	0,48	0,08	3,48	0,492	0,545	1,219	1,217	1,225	11,0	
	100 h 240 °C kaltkrist.	0,8663	0,53	0,09	3,57	0,490	0,543	1,231	1,222	—	10,7	
	isoth. aus Lösung	0,8619	0,61	0,11	4,19	0,497	0,536	1,232	1,215	—	5,7	
	4 h 180 °C H <sub>2</sub> O-Dampf	0,8579	0,62	0,08	3,92	0,491	0,535	1,249	1,221	—	11,2	
	Bereich III	1 h 120 °C kalt	0,8914	0,35	0,03	1,44	0,474	0,578	1,195	1,176	1,185	8,2
		1 h 160 °C kalt	0,8868	0,38	0,04	2,08	0,481	0,570	1,196	1,187	1,197	7,9
1 h 200 °C kalt		0,8814	0,42	0,07	2,73	0,483	0,556	1,219	1,199	1,202	8,4	

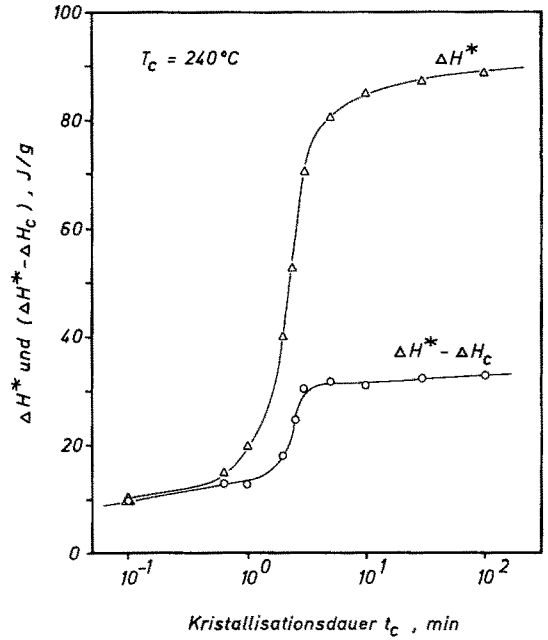


Abb. 14. Schmelzwärme von bei  $T_c = 240^\circ\text{C}$  isotherm aus der Schmelze kristallisiertem und auf  $0^\circ\text{C}$  abgeschrecktem PA 66 als Funktion der Kristallisationsdauer  $t_c$ .  $\Delta H_c$  ist die während der Kristallisation frei werdende Kristallisationswärme.  $\Delta H^* - \Delta H_c$  entspricht dem während der Abschreckung auf  $0^\circ\text{C}$  entstandenen Kristallanteil

standenen Kristalle eine sehr schlechte Ordnung aufweisen.

Eine Bestätigung für diesen Befund ergibt sich aus den Röntgeninterferenzdiagramm. In dem in Abbildung 10 wiedergegebenen Interferenzdiagramm einer bei  $240^\circ\text{C}$  getemperten Probe wurde der amorphe Halo eingepaßt und die mit Hilfe des Kurvenanalysators erhaltenen Einzellinien eingezeichnet. Neben den Hauptinterferenzen der gut geordneten  $\alpha$ -Kristalle liefert die Analyse im Winkelbereich  $20,5 \leq 2\theta \leq 23,5$  Grad zwei zusätzliche Interferenzlinien. Diese Linien können wegen ihrer relativ hohen Intensität nicht allein mit den in diesem Winkelbereich liegenden äußerst intensitätsschwachen Interferenzen (9) gut geordneter  $\alpha$ -Kristalle erklärt werden<sup>8)</sup>. Es han-

<sup>8)</sup> Die in diesem Winkelbereich liegenden  $\alpha$ -Interferenzen (9) können zu zwei Gruppen zusammengefaßt werden. Die eine Gruppe liegt bei  $2\theta \approx 20,8$  Grad und umfaßt die Linien (003), (101) und (111), während die andere intensitätsschwächere Gruppe bei  $2\theta = 22,0$  Grad auftritt und von den Linien (014), (101) und (113) gebildet wird (vgl. Abb. 10).

delt sich vielmehr zum größten Teil um die (100)- und (010)/(110)-Linien von schlechter geordneten Kristallen, deren Lage und Winkel-differenz ähnlich der auf der Geraden II (Abb. 4 und 11) liegenden Proben ist.

Damit ist nachgewiesen, daß auch in den gut kristallisierten Proben des Bereichs I immer ein Anteil schlecht geordneter Kristalle vorhanden ist, deren Kristalldichte den auf der Geraden II liegenden Proben entspricht. Die gemessenen spezifischen Volumina enthalten also stets einen Beitrag dieser schlechter geordneten und weniger perfekten Kristalle. Als Folge davon haben die Geraden I in Abbildung 2 und 4 eine etwas größere Steigung und ergeben einen niedrigeren Extrapolationswert für  $\rho_c^I$  als bei ausschließlicher Existenz der bei  $T_c$  bzw.  $T_a$  entstandenen gut geordneten Kristalle. Hinsichtlich der Aussagen aus IR-Messungen s. Fußnote 9.

Für sechs Proben auf der Geraden I ist der mittels Linienanalyse aus den Interferenzdiagramm ermittelte Anteil  $w_c^d$  schlecht geordneter Kristalle in Tab. 2 (Spalte 5) angegeben. In dem Dreiphasensystem aus amorphen Bereichen sowie gut und schlecht geordneten Kristallen gilt bei Additivität der spezifischen Volumina:

$$v = w_c^o v_c^o + w_c^d v_c^d + w_a v_a \quad [3]$$

Mit

$$v_a = 0,913 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{ (Abb. 2 u. 4)}$$

$$w_a = (1 - w_c^{ges}) = (1 - w_c^o - w_c^d)$$

$$v_c^d = 0,858 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{ (Abb. 4)}$$

$w_c^o = w_c^{ges} - w_c^d$  (nach Gl. [1] bestimmte Gesamtkristallinität abzüglich dem Wert aus Tab. 2, Spalte 5) kann das spezifische Volumen  $v_c^o$  bzw. die Dichte  $\rho_c^o$  des gut geordneten  $\alpha$ -Kristalls berechnet werden. Die auf diese Weise gewonnenen und in Tab. 2 (Spalte 10) aufgeführten  $\rho_c^o$ -Werte variieren zwischen 1,215 und 1,235  $\text{gcm}^{-3}$ . Dies ist nicht überraschend, da außer den Meßfehlern in  $w_c^{ges}$  und  $v$  auch noch die Ungenauigkeit der Linienanalyse bei der Ermittlung von  $w_c^d$  eingeht und ferner die Annahme gemacht wurde, daß für alle schlecht geordneten Kristalle

$v_c^d = 0,858 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  gilt. Als Mittelwert aller Proben im Bereich I ergibt sich

$$\rho_c^o = 1,222 \text{ gcm}^{-3}.$$

Dieser Wert ist immer noch deutlich niedriger als die bisher allgemein als gültig angesehene Kristalldichte von 1,24  $\text{gcm}^{-3}$  (9).

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Kristalldichte bietet das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte  $\Delta\eta^{-2}$ , welches aus der Invarianten  $Q$  der Röntgenkleinwinkelstreuung ermittelt werden kann. Für ein Dreiphasensystem gilt

$$\Delta\eta^{-2} = K^2 (\Delta\rho_1^2 \varphi_c^o \varphi_a + \Delta\rho_2^2 \varphi_c^o \varphi_c^d + \Delta\rho_3^2 \varphi_c^d \varphi_a) \quad [4]$$

mit

$$\Delta\rho_1 = \rho_c^o - \rho_a$$

$$\Delta\rho_2 = \rho_c^o - \rho_c^d$$

$$\Delta\rho_3 = \rho_c^d - \rho_a$$

$\varphi_c^o, \varphi_c^d, \varphi_a$  = Volumenanteile der drei Phasen.

$K$  = Quotient aus Molekulargewicht und Zahl der Elektronen im Grundmolekül.

Setzt man die aus Abbildung 4 extrapolierten Werte  $\rho_a = 1,095 \text{ gcm}^{-3}$  und  $\rho_c^d = 1,165 \text{ gcm}^{-3}$  in Gl. [4] ein, so kann mit Hilfe der aus Abbildung 12 ermittelten Invarianten  $Q$  die Dichte des gut geordneten PA-66-Kristalls berechnet werden. Für die 1 Std. bei 240 °C getemperte Probe erhält man auf diese Weise  $\rho_c^o = 1,225 \text{ gcm}^{-3}$  (Spalte 11) in guter Übereinstimmung mit dem aus Gl. [3] berechneten Mittelwert. Für die isotherm aus Schmelze oder Lösung kristallisierten Proben im Bereich I ist die Kristalldichtebestimmung nach Gl. [4] nicht möglich, da die in diesen Proben vorliegenden Kristall- bzw. Lamellenorientierungen die Intensität und damit auch die Invariante verfälschen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Dichte gut geordneter PA-66-Kristalle etwa 1,225  $\text{gcm}^{-3}$  beträgt. Sie liegt damit zwischen dem aus Röntgenkristallinität oder IR-Intensität über dem spezifischen Volumen extrapolierten  $\rho_c^I$ -Wert (1,21  $\text{gcm}^{-3}$ , Gerade I) und dem bisher als richtig angesehenen Wert von 1,24  $\text{gcm}^{-3}$  (9). Eine endgültige Klärung ist nur durch eine Strukturanalyse orientierter



PA-66-Proben mit unterschiedlicher Kristallordnung zu erwarten.

#### 4.2. Bereich II

Die bei  $T_g < T_a \leq 100^\circ\text{C}$  kaltkristallisierten und die sehr kurz (5 bis 10 Sek.) bei  $200 \leq T_c \leq 220^\circ\text{C}$  isotherm aus der Schmelze kristallisierten Proben, die in Abbildung 2, 4 und 6 die Gerade II bilden, enthalten nach den vorstehenden Ausführungen ausschließlichs sehr schlecht geordnete Kristalle mit  $\Delta 2\theta < 1,0$  Grad (Abb. 11). Ihre Dichte ergibt sich in Abbildung 4 durch Extrapolation der Geraden II zu  $\rho_c^d = 1,165 \pm 0,005 \text{ gcm}^{-3}$ .

Sie ist innerhalb der oben angegebenen Grenzen von den Kristallisationsbedingungen unabhängig und scheint die niedrigstmögliche Kristalldichte von PA 66 darzustellen. Diese bezüglich der Bunnischen Struktur (9) sehr stark gestörten Kristalle entstehen kurz oberhalb der Glastemperatur in einem Temperaturbereich geringer Molekülbeweglichkeit und gleichzeitig sehr hoher Keimdichte (primäre Kaltkristallisation) wahrscheinlich nach dem Fransenmizellenmodell (27). Eine Kristalldichtebestimmung aus der Invarianten der Röntgenkleinwinkelstreuung entsprechend Gl. [4] ergibt für Proben aus dem Bereich II Werte zwischen 1,15 und 1,17  $\text{gcm}^{-3}$ , die jedoch wegen der geringen Streuintensität und ungenauerem  $\varphi_c$  sehr unsicher sind.

#### 4.3. Bereich III

Nach den obigen Ausführungen ist es einleuchtend, daß im Übergangsbereich III ( $100 < T_a < 200^\circ\text{C}$  und  $100 < T_c < 220$  [ $t_c > 1 \text{ min}$ ]) eine Änderung der Kristallordnung vom Zustand maximal möglicher Störung in den optimal geordneten Zustand stattfindet. In diesem Bereich, auf den sich die früheren Untersuchungen von *Hinrichsen* (15) im wesentlichen beschränkten, nimmt bei relativ geringer Zunahme von Kristallinität und Schmelzwärme das spezifische Volumen  $\nu$  sehr stark ab. Die aus dem spezifischen Volumen (Gl. [3]) und der Invarianten (Gl. [4]) berechneten  $\rho_c^d$ -Werte in Tab. 2 (Spalten 10 und 11) stimmen untereinander befriedigend überein und bestätigen die starke Zunahme der Kristalldichte als Ursache der starken Abnahme von  $\nu$ . Für die im Bereich II aus den Gitterkonstanten berechneten Kristalldichten (Tab. 2

Spalte 9) gelten die bereits oben getroffenen Einwände.

#### 4.4. Polymorphie und Ordnung

Die bei  $T_c = T_a < 220^\circ\text{C}$  hergestellten Proben (Bereiche III und II) zeigen nach Abbildung 11 in Abhängigkeit vom spezifischen Volumen eine kontinuierliche Änderung der lateralen und, was bisher nicht bekannt war, auch der longitudinalen Ordnung vom Bunnischen  $\alpha$ -Kristall (9) mit  $\Delta 2\theta_{lat} = 3,8\text{--}4,1$  Grad in einen Kristall anderer Ordnung mit  $\Delta 2\theta_{lat} \approx 0,8$  Grad und verkleinertem  $2\theta_{(002)}$ . Dieser Befund erlaubt keine direkte Aussage für oder gegen die von *Bunn* u.a. (9) für orientiertes PA 66 vorgeschlagene  $\alpha$ - $\beta$ -Polymorphie. Er zeigt jedoch deutlich, daß im unorientierten PA 66 eine zweite Kristallform auftritt, die mit steigender Kristallisationstemperatur in die Bunnische  $\alpha$ -Struktur übergeht.

Die mit zunehmendem spezifischem Volumen im Interferenzdiagramm auftretenden Änderungen sind den mit steigender Temperatur beobachteten (14) sehr ähnlich. Der bei Meßtemperaturen oberhalb  $180^\circ\text{C}$  existierende Ordnungszustand besitzt nach *Colclough* und *Baker* (11) nicht wie früher angenommen wurde (12, 13) eine pseudo-hexagonale, sondern eine triklinen Elementarzelle mit gegenüber dem  $\alpha$ -Kristall veränderter Kettenkonformation und anderen Gitterparametern. Die im Bereich II existierenden Kristalle besitzen, wie aus  $\Delta 2\theta_{lat} \approx 0,8$  Grad zu schließen ist, ebenfalls eine triklinen Struktur, die sich von der Bunnischen  $\alpha$ -Struktur durch eine wesentlich niedrigere Kristalldichte (Abschnitt 4.2.) sowie eine veränderte Kettenkonformation (Abbildung 11c) unterscheidet. Mit den Ergebnissen in (11) vergleichbar sichere Informationen über die Ordnung dieser bisher nicht beschriebenen Modifikation sind jedoch nicht zu erwarten, da an unorientierten Proben mit relativ breiten und intensitätsschwachen Linien eine Strukturbestimmung nicht durchführbar ist.

Einen weiteren Hinweis auf Unterschiede in der Kettenkonformation liefern die IR-Messungen. Nach Abbildung 7 fällt die Intensität der im IR-Spektrum bei  $938 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande im Bereich  $0,88 > \nu > 0,87 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  steil ab. Diese bisher nicht beschriebene, wie die Absorption bei  $922 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum als Schulter der  $936 \text{ cm}^{-1}$ -Bande

erscheinende und erst durch die Kurvenzerlegung deutlich sichtbare Absorption kann nicht von einer den amorphen Bereichen zuzuordnenden Schwingung herrühren, da in den Proben mit der Intensität Null noch ein erheblicher amorpher Anteil vorhanden ist. Sie muß vielmehr einer Ordnung bzw. Konformation entsprechen, die in den bei  $T_c > 220^\circ\text{C}$  kristallisierten Proben nicht existiert und auch bei der Temperung abgeschreckter Proben oberhalb  $T_a = 200^\circ\text{C}$  verschwindet<sup>9)</sup>. Wir nehmen an, daß es sich um die  $\text{CH}_2\text{-CO}$ -Schwingung einer nicht näher bekannten Kettenkonformation handelt, die in den im Bereich II vorliegenden Kristallen vorkommt und deren Konzentration beim Übergang vom Bereich III in den Bereich I abnimmt. Eine analoge Änderung der Intensität mit dem spezifischen Volumen erfährt auch die Absorption bei  $714\text{ cm}^{-1}$ .

Zur Charakterisierung dieser in unorientiertem PA 66 mit  $\nu > 0,89\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  (Bereich II) existierenden Kristallform schlagen wir zur Unterscheidung von der in orientiertem PA 66 angegebenen  $\beta$ -Modifikation (9) sowie wegen ihrer kontinuierlichen Änderung in die Bunnische  $\alpha$ -Form die Bezeichnung  $\alpha_{II}$ -Modifikation vor. Die Bunnische  $\alpha$ -Struktur wird im folgenden als  $\alpha_I$ -Modifikation bezeichnet.

#### 4.5. Kristallinität und Schmelzwärme

Trotz einiger Versuche der Kristallinitätsbestimmung (28) und Linienzerlegung (29) wurde bisher überwiegend die Ansicht vertreten, daß bei Polyamiden eine röntgenographische Kristallinitätsbestimmung zu unsicheren Werten führe, weil die Separation der Gesamtstreuung in kristalline und amorphe Streuteile (Abb. 1) auch bei Verwendung eines Kurvenanalysators oder Computers weitgehend willkürlich sei (30, 31). Es wurde vielmehr der Kristallinitätsbestimmung aus dem spezifischen Volumen (Zweiphasenmodell) der Vorzug gegeben, wobei für  $\nu_c$  konstante Werte und für  $\nu_a$  bei PA 66 ein zu niedriger Wert (23) benutzt wurden.

<sup>9)</sup> Ein Anteil schlecht geordneter Kristalle tritt hier nicht auf, da die für die IR-Messung benutzten sehr dünnen Filme sich im Anschluß an die Kristallisation bzw. Temperung sehr viel besser abschrecken lassen als die 0,5 bis 1 mm dicken Proben, die für die DSC- und Röntgenmessungen verwendet wurden.

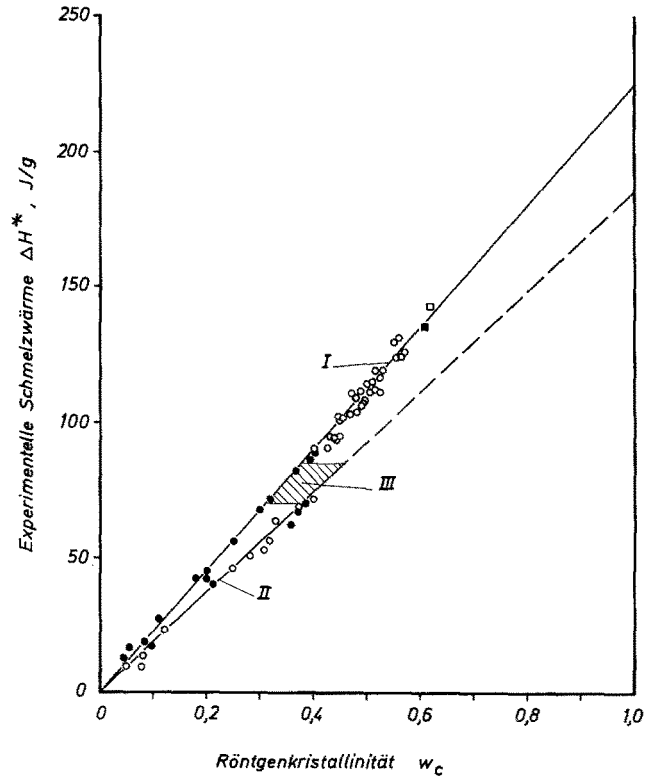


Abb. 15. Zusammenhang zwischen experimenteller Schmelzwärme  $\Delta H^*$  und der bei  $20^\circ\text{C}$  gemessenen Röntgenkristallinität  $w_c$ . Symbole wie in Abbildung 2. Innerhalb der schraffierten Fläche liegen die Meßpunkte des Übergangsbereichs III

Im Gegensatz zu dieser Auffassung ergibt sich aus unseren Untersuchungen das wichtige Ergebnis, daß die Bestimmung der Kristallinität von PA 66 mit Hilfe der Röntgenbeugung reproduzierbar möglich ist. Das hierbei angewandte Relativverfahren (18, 19) ist frei von willkürlichen Annahmen, da bei der Separation der kristallinen und amorphen Streuteile die an amorphem PA 66 experimentell ermittelte Streukurve zu Grunde liegt und es keine Hinweise dafür gibt, daß sich diese Streukurve im partiell kristallisierten Zustand merklich verändert. Unsere Untersuchungen zeigen weiter, daß wegen der zwischen Kristallinität und spezifischem Volumen bestehenden Anomalie die Berechnung der Kristallinität aus dem spezifischen Volumen nicht zulässig ist. Dies gilt insbesondere für nach den üblichen Verarbeitungsverfahren hergestellte PA-66-Teile, die überwiegend im Bereich III liegen.

Die Kenntnis der Kristallinität eröffnet die Möglichkeit, die Schmelzwärme  $\Delta H_M$  des PA-66-Kristalls zu ermitteln. Dazu ist in Abbildung 15 die experimentelle Schmelzwärme  $\Delta H^*$  als Funktion der Röntgenkristallinität  $w_c$  aufgetragen. Für Proben aus den Bereichen I und II erweist sich  $\Delta H^*$  als proportional zu  $w_c$ , jedoch mit unterschiedlichen Proportionalitätsfaktoren. Die Proben des Übergangsbereichs III liegen in Abbildung 15 innerhalb der schraffierten Fläche.

Durch Extrapolation der Geraden II auf  $w_c = 1$  erhält man aus Abbildung 15 für die  $\alpha_{II}$ -Modifikation eine Schmelzwärme von

$$\begin{aligned}\Delta H_M^I &= 185 \pm 10 \text{ Jg}^{-1} \\ &= 41,8 \pm 2,3 \text{ kJ Mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Die sich durch Extrapolation der Geraden I<sup>10</sup> in Abbildung 15 ergebende Schmelzwärme von  $225 \text{ Jg}^{-1}$  stellt nicht die Schmelzwärme des reinen  $\alpha_I$ -Kristalls dar, da in diesen Proben noch der Anteil  $w_c^a$  schlechter geordneter  $\alpha_{II}$ -Kristalle enthalten ist, der einen geringeren Beitrag zur Schmelzwärme liefert. Berücksichtigt man diesen Anteil unter der Annahme, daß die  $\alpha_{II}$ -Kristalle eine Schmelzwärme von  $185 \text{ Jg}^{-1}$  besitzen (Gerade II), so erhält man für die Schmelzwärme des optimal geordneten PA-66-Kristalls (reine  $\alpha_I$ -Modifikation)

$$\begin{aligned}\Delta H_M^I &= 235 \pm 10 \text{ Jg}^{-1} \\ &= 53,1 \pm 2,3 \text{ kJ Mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den Schmelzwärmen gut geordneter  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Kristalle des Polyamid 6 überein (8).

Die aus der experimentellen Schmelzwärme nach

$$w_c = \frac{\Delta H^*}{225} \quad (\text{Bereich I})$$

bzw.

$$w_c = \frac{\Delta H^*}{185} \quad (\text{Bereich II}) \quad [5]$$

berechnete Kristallinität stimmt mit der Röntgenkristallinität auf besser als  $\pm 0,03$  überein<sup>11</sup>). Der Anteil an  $\alpha_{II}$ -Kristallen bei Proben im Bereich I braucht bei der Kristallinitätsbestimmung nicht berücksichtigt zu werden, und man kann statt  $\Delta H_M^I$  den direkt aus Abbildung 15 extrapolierten Wert von  $225 \text{ Jg}^{-1}$  benutzen.

Im Übergangsbereich III variiert  $\Delta H_M$  zwischen  $185$  und  $235 \text{ Jg}^{-1}$ , so daß hier eine Kristallinitätsbestimmung aus der Schmelzwärme – wie aus dem spezifischen Volumen – ohne zusätzliche Ermittlung der jeweiligen Kristalldichte nicht möglich ist. Leider ist dies derjenige Bereich, der in der Praxis besonders interessiert, da in ihm ungetemperte Spritzgußteile, Folien usw. liegen.

Bei der kalorimetrischen Kristallinitätsbestimmung nach Abbildung 15 bzw. Gl. [5] wird eine evtl. Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Kristallitgröße vernachlässigt. Nach (15, 32) sollte jedoch die Kristallinität aus der Schmelzwärme von in allen Richtungen großen Kristallen ermittelt werden:

$$w_c = \frac{\Delta H^{*\infty}}{\Delta H_M^{\infty}} \quad [6]$$

Während sich für einige andere Polymere (z. B. Polyäthylen) aus einer Auftragung gemäß Abbildung 15 durch Extrapolation auf  $w_c = 1$  unmittelbar  $\Delta H_M^{\infty}$  ergibt, ist dies für PA 66 fraglich. Die aus der Röntgenkleinwinkelperiode  $L$  (s. Tab. 2) berechnete Kri-

<sup>10</sup>) Nachträglich: Eine 0.1% PA 66-Lösung in HCOOH/H<sub>2</sub>O wurde 14 Tage bei 85 °C kristallisiert und nach Abkühlung auf 20 °C die dann noch klare Lösung bei 50 °C i. Vak. eingedampft. Nach Extraktion und Trocknung liegt die Probe mit  $\Delta H^* = 180 \text{ Jg}^{-1}$  und einer Röntgenkristallinität von 0.82 in Abbildung 15 ebenfalls auf der Geraden I.

<sup>11</sup>) Wie bereits in Abschnitt 2.1. erwähnt, wurden  $\Delta H^*$  und  $w_c$  an unterschiedlichen Prüfkörpern gemessen. Die Zuordnung der experimentellen Schmelzwärme zur Röntgenkristallinität mußte daher auf der Basis des spezifischen Volumens durch Vergleich von Abbildung 2 und Abbildung 4 erfolgen. Bei sonst gleichen Kristallisationsbedingungen muß mit unbeabsichtigten Unterschieden in der Abschreckgeschwindigkeit zwischen den für die  $\Delta H^*$ - und  $w_c$ -Messung benutzten Prüfkörpern gerechnet werden. Dadurch können Proben gleicher Röntgenkristallinität auf der Geraden I unterschiedliche Anteile schlecht geordneter Kristalle enthalten, was zu Unterschieden in  $v$  und  $\Delta H^*$  führt. Dies kann außer den Fehlern bei der  $\Delta H^*$ -,  $w_c$ - und  $v$ -Bestimmung zusätzlich zu der Streuung der Meßpunkte in Abbildung 15 beitragen.

stallitgröße  $l_c = L w_c v_c / v^{12}$ ) nimmt nämlich im Bereich I bei einer Kristallinitätssteigerung von 0,3 auf 0,6 nur von 3,4 nm auf 6,6 nm zu. Durch Extrapolation auf  $w_c = 1$  ergibt sich  $l_c \approx 11$  nm. Man muß daher annehmen, daß die aus Abbildung 15 extrapolierten  $\Delta H_M$ -Werte die Schmelzwärmen von in Kettenrichtung kleinen Kristallen darstellen.

Für die Größe  $\Delta H^{*\infty}$  in Gl. [6] gilt nach (32) näherungsweise<sup>13)</sup>

$$\Delta H^{*\infty} = \Delta H^* + \frac{2\sigma_e \cdot v_c w_c}{l_c} \quad [7]$$

Der Enthalpieanteil der freien Oberflächenenergie  $\sigma_e$  ist bisher für PA 66 nicht bekannt. Nimmt man für  $\sigma_e$  den plausiblen Wert von  $5 \cdot 10^{-6}$  Jcm<sup>-2</sup> an, so erhält man bei den Proben auf Gerade I ( $w_c = 0,33 - 0,62$ ) für den Korrekturterm in Gl. [7] Werte von 7,7 - 7,9 Jg<sup>-1</sup>, die also von  $l_c$  und  $w_c$  praktisch unabhängig sind und innerhalb der Streubreite der  $\Delta H^*$ -Werte in Abbildung 15 fallen. Da die extrapolierten  $\Delta H_M$ -Werte sehr wahrscheinlich ebenfalls einer kleinen Kristallitdicke  $l_c$  entsprechen (s. oben), tritt auch im Nenner von Gl. [6] ein Korrekturterm auf (aus  $l_c = 11$  nm ergibt sich 7,3 Jg<sup>-1</sup> für  $w_c = 1$ ). Daher ist es verständlich, daß sich bei Anwendung der unkorrigierten  $\Delta H^*$ -Werte (Gl. [5]) nahezu die gleiche Kristallinität wie aus Gl. [6] und aus den Röntgenweitwinkelmessungen ergibt.

#### Zusammenfassung

Kalorimetrische, röntgenographische und IR-spektroskopische Untersuchungen und Dichtemessungen

<sup>12)</sup>  $l_c$  ist die Kristallitgröße in Richtung der Lamellennormalen. Bei dieser Berechnung ist vorausgesetzt, daß die Lamellenkristalle regelmäßig gestapelt sind und daß sich die amorphen Bereiche ausschließlich zwischen den Lamellen befinden. Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen trifft diese Voraussetzung für die Proben des Bereichs I mit  $w_c > 0,3$  in guter Näherung zu. Bei den Proben des Bereichs I mit  $w_c < 0,3$  kann  $l_c$  in dieser einfachen Weise nicht berechnet werden, da man annehmen muß, daß hier Lamellenstapel in eine amorphe Matrix eingebettet sind.

<sup>13)</sup> Bei der Herleitung von Gl. [7] wird die unbewiesene Näherung eingeführt, daß die Schmelzentropie von der Kristallitgröße unabhängig ist. Außerdem ist angenommen, daß die Lamellen in beiden Richtungen senkrecht zur Lamellennormalen sehr viel größer als  $l_c$  sind.

ergaben für PA 66 eine bei anderen Polymeren unbekannt Anomalie. Die Abhängigkeit der Röntgenkristallinität  $w_c$  und der kristallinitätsproportionalen Größen (experimentelle Schmelzwärme  $\Delta H^*$ , IR-Bandenintensität) vom spezifischen Volumen ändert sich mit den Kristallisationsbedingungen. Dies ist die Folge eines konformationsbedingten Übergangs zwischen zwei triklinen Modifikationen unterschiedlicher Dichte. Für aus der Schmelze, dem Glaszustand und verdünnter Lösung kristallisierte Proben treten bei allen drei Meßmethoden hinsichtlich der Abhängigkeit vom spezifischen Volumen drei Bereiche auf:

**Bereich I:** Die Proben enthalten  $\alpha_I$ -Kristalle mit  $\rho_c^I = 1,22$  gcm<sup>-3</sup>,  $\Delta H_M^I = 235$  Jg<sup>-1</sup> und  $\rho_a = 1,095$  gcm<sup>-3</sup>.

**Bereich II:** Die Proben enthalten  $\alpha_{II}$ -Kristalle mit  $\rho_c^{II} = 1,165$  gcm<sup>-3</sup>,  $\Delta H_M^{II} = 185$  Jg<sup>-1</sup> und  $\rho_a = 1,095$  gcm<sup>-3</sup>.

**Bereich III:** Übergangsbereich, in dem sich das spezifische Volumen stärker ändert als  $w_c$  und  $\Delta H^*$ , weil die Kristalldichte zwischen  $\rho_c^I$  und  $\rho_c^{II}$  variiert.

Die  $\rho_c$ -Werte wurden außer durch Extrapolation über dem spezifischen Volumen auch aus der Invarianten der Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt. In allen Fällen ist eine röntgenographische Kristallinitätsbestimmung bei PA 66 willkürfrei und reproduzierbar möglich. Aus Dichte oder Schmelzwärme kann  $w_c$  unter Verwendung der ermittelten  $\rho_c$ - und  $\Delta H_M$ -Werte nur bestimmt werden, falls die Proben den Bereichen I oder II angehören. Mit den üblichen Verarbeitungsmethoden erhält man jedoch meist Proben im Bereich III.

#### Summary

From the results of calorimetric, X-ray and infrared spectroscopic investigations and density measurements an anomaly is found for polyamide 66 which is not known for other polymers. The dependence of X-ray crystallinity  $w_c$  and other properties proportional to crystallinity (experimental heat of fusion  $\Delta H^*$ , intensity of IR-absorptions) on the specific volume varies with the conditions of crystallization. This is due to a conformational transition between two triclinic modifications with different densities.

Samples of polyamide 66 were isothermally crystallized from the melt, from dilute solution and from the glassy state at different crystallization temperatures. The results of each of the three experimental methods, when plotted versus specific volume, exhibit three sections:

**Section I:** The samples contain  $\alpha_I$ -crystals with  $\rho_c^I = 1.22$  gcm<sup>-3</sup>,  $\Delta H_M^I = 235$  Jg<sup>-1</sup> and  $\rho_a = 1.095$  gcm<sup>-3</sup>.

**Section II:** The samples contain  $\alpha_{II}$ -crystals with  $\rho_c^{II} = 1.165$  gcm<sup>-3</sup>,  $\Delta H_M^{II} = 185$  Jg<sup>-1</sup> and  $\rho_a = 1.095$  gcm<sup>-3</sup>.

**Section III:** Transition range, where the change in the specific volume is greater than that in  $w_c$  and  $\Delta H^*$ , because the crystal density varies continuously between  $\rho_c^I$  and  $\rho_c^{II}$ .

The crystal densities have been determined not only by specific volume extrapolations, but also from the mean square electron density fluctuation of the small angle X-ray scattering. In all cases it is possible

to determine the crystallinity of polyamide 66 from X-ray measurements in an unequivocal and reproducible way. The calculation of crystallinity from density or heat of fusion is only possible, if the samples belong to section I or II. The usual processing methods, however, produce samples which belong to section III.

#### Literatur

- 1) *Haberkorn, H.*, Vortrag Frühjahrstagung der DPG, Münster 1975, Symposium „Kristallinität und Fehlordnung von Hochpolymeren“.
- 2) *Illers, K. H.*, veröffentlicht in: A. Metha, U. Gaur u. B. Wunderlich, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **16**, 289 (1978).
- 3) *Illers, K. H.*, unveröffentlicht.
- 4) *Illers, K. H.*, *H. Haberkorn*, Makromol. Chem. **142**, 31 (1971).
- 5) *Illers, K. H.*, *H. Haberkorn*, Makromol. Chem. **146**, 267 (1971).
- 6) *Illers, K. H.*, Progr. Colloid & Polymer Sci. **58**, 61 (1975).
- 7) *Simak, P.*, Makromol. Chem. **178**, 2927 (1977).
- 8) *Illers, K. H.*, Makromol. Chem. **179**, 497 (1978).
- 9) *Bunn, C. W.*, *E. V. Garner*, Proc. Royal Soc. **189A**, 39 (London 1947).
- 10) *Keller, A.*, *A. Maradudin*, J. Phys. Chem. Solids **2**, 301 (1957).
- 11) *Colclough, M. L.*, *R. Baker*, J. Mat. Sci. **13**, 2531 (1978).
- 12) *Brill, R.*, J. prakt. Chem. **161**, 49 (1942).
- 13) *Schmidt, G. F.*, *H. A. Stuart*, Z. Naturforsch. **13a**, 222 (1958).
- 14) *Starkweather, H. W.*, Jr., *J. F. Whitney*, *D. R. Johnson*, J. Polym. Sci. A, **1**, 715 (1963).
- 15) *Hinrichsen, G.*, Colloid & Polymer Sci. **250**, 1162 (1972).
- 16) *Strobl, G. R.*, Acta Crystallogr. A, **26**, 367 (1970).
- 17) *Luzzati, V.*, *J. Witz*, *A. Nicolaieff*, J. Mol. Biol. **3**, 367 (1961).
- 18) *Hermans, P. H.*, *A. Weidinger*, Macromol. Chem. **44-46**, 24 (1961).
- 19) *Hendus, H.*, *G. Schnell*, Kunststoffe **51**, 69 (1961).
- 20) *Jakeš, J.*, *S. Krimm*, Spectrochimica Acta **27A**, 19 (1971).
- 21) *Jakeš, J.*, *S. Krimm*, Spectrochimica Acta **27A**, 35 (1971).
- 22) *Heidemann, G.*, *H. Zahn*, Makromol. Chem. **62**, 123 (1963).
- 23) *Starkweather, H. W.*, Jr. *R. E. Moynihan*, J. Polym. Sci. **22**, 363 (1956).
- 24) *Reichle, A.*, *A. Prietzsck*, Angew. Chem. **74**, 562 (1962).
- 25) *Porod, G.*, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).
- 26) *Nichols, J. B.*, J. Appl. Phys. **25**, 840 (1954).
- 27) *Gerngroß, O.*, *K. Herrmann*, *W. Abitz*, Z. Phys. Chem. **B10**, 371 (1930).
- 28) *Ruland, W.*, Polymer **5**, 89 (1964).
- 29) *Hirte, R.*, *M. Teichgräber*, Faserforsch. u. Textiltechnik **23**, 359 (1972).
- 30) *Statton, W. O.*, J. Polymer Sci. **18B**, 33 (1967).
- 31) *Campbell, G. A.*, J. Polymer Sci. **7C**, 629 (1969).
- 32) *Mandelkern, L.*, *A. L. Allou*, *M. Gopalan*, J. Phys. Chem. **72**, 309 (1968).

Anschrift der Verfasser:

*H. Haberkorn*  
 Meß- und Prüflaboratorium  
 BASF-Aktiengesellschaft  
 6700 Ludwigshafen