

Aus der Abteilung für Experimentelle Physik II der Universität Ulm

Zur Deutung von dielektrischen Relaxationserscheinungen im Bündelmodell*

Von B. Stoll, W. Pechhold und S. Blasenbrey**)

Mit 22 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 8. August 1972)

I. Einleitung

Mit dem in (1, 2, 3, 4) entwickelten Bündelmodell der Polymerschmelze und des teilkristallinen Festkörpers wird unter anderem die quantitative Beschreibung dielektrischer und mechanischer Relaxationserscheinungen angestrebt. In (5) wurde gezeigt, daß die Voraussagen des Bündelmodells für oxidiertes PE in guter Übereinstimmung mit dielektrischen Meßergebnissen stehen.

In der vorliegenden Arbeit soll eine Auswahl von Relaxationserscheinungen in einigen weiteren Polymeren (Polyoxymethylen, Polyvinylchlorid, Polymonochlortrifluoräthylen und Polyisobutylen) behandelt werden.

Das Ziel dieser Arbeit soll dabei nicht sein, eine vollständige Ausarbeitung des Bündelmodells an diesen Stoffen zu erbringen, denn diese müßte auch semiempirische Potentialrechnungen und die vollständige kooperativ-statistische Theorie der Mikrostruktur dieser Polymere umfassen.

Diese Arbeit ist vielmehr als erster Schritt in einem solchen Programm anzusehen und beschreibt zunächst die einfachsten und wohl am häufigsten auftretenden Defekte in Molekülbündeln dieser Polymere (Kinken, Kettentorsionen, Umkehrpunkte im Helixdrehsinn), ausgehend von der jeweils energetisch günstigsten Kettenkonformation. Anhand von dielektrischen und mechanischen Relaxationsbeträgen wird dann untersucht, ob die Umlagerung dieser Defekte den beobachteten Relaxationsprozessen zugeordnet werden kann, d. h. ob sich mit dieser Zuordnung sinnvolle Defektkonzentrationen ergeben. Die aus dielektrischen und mechanischen Relaxationsbeträgen anschließend berechneten Defektkonzentrationen werden

miteinander und mit den bisherigen Aussagen des Bündelmodells für PE verglichen.

II. Das Bündelmodell

Die für die folgenden Ausführungen wichtigsten Aussagen des Bündelmodells sind:

A. Die Ketten liegen sowohl in der Schmelze als auch in der amorphen Phase des teilkristallinen Festkörpers in Bereichen von ca. 50 Å Durchmesser (4) im wesentlichen parallel.

B. Der Verlust der Fernordnung in den amorphen Gebieten ist die Folge einer hohen Konzentration¹⁾ von Defekten, also Abweichungen von der energetisch günstigsten Kettenkonformation, die die Moleküle noch näherungsweise gestreckt lassen.

C. Die häufigsten Defekte sind Kinken und Kettentorsionen. Als Beispiel sind in Abb. 1 einige Defekte in der PE-Kette dargestellt.

Kinken entstehen in PE durch kurbelwellenartige Drehung einer C₂H₄-Gruppe um die angrenzenden, parallelen C—C-Bindungen bis zum Minimum bei $\pm 112^\circ$ (6) im Rotationspotential (s. Abb. 1a).

Kinken sind nicht nur in planaren Zickzackketten, sondern auch in Helixmolekülen denkbar. Als Beispiele zeigt Abb. 2 je eine Kinke in einer 2/1 Helix und in einer 3/1 Helix.

Als weitere Defekte, die unter den Randbedingungen des Bündels (näherungsweise gestreckte Kette) ein intramolekulares Potentialminimum besitzen, kommen kurze Kettentorsionen in Betracht. Sie können durch die Anzahl der gauche-Lagen, die sie besitzen, charakterisiert werden. Die wahrscheinlichste Konformation für einen Defekt mit einer gauche-Lage ist in Abb. 1b) dargestellt; die angrenzenden Kettenabschnitte sind um ca. 90° gegeneinander gedreht, in der Nähe der gauche-Lage senkrecht zur Zickzackebene gebogen und dabei senkrecht zur

*) Vorgetragen auf der Arbeitstagung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“; Frühjahrstagung des Regionalverbandes Hessen-Mittelrhein-Saar der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vom 22. bis 24. März 1972 in Bad Nauheim.

***) Am 21. 12. 1971 tödlich verunglückt.

¹⁾ 0,1 bis 0,3 Defekte pro Kettenglied.

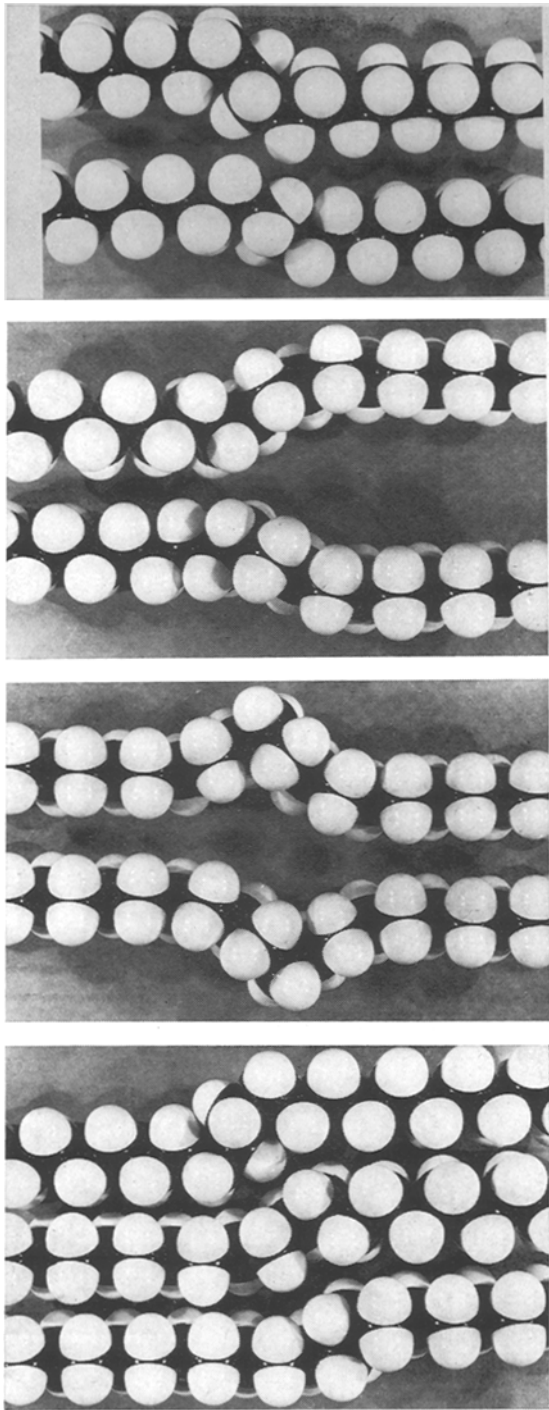


Abb. 1. Defekte in Polyäthylen: a) 2g1-Kinke; b) $+90^\circ$ -Torsion; c) $+180^\circ$ -Torsion, entlang der Kette wandernd; d) $+90^\circ$ -Torsion in einem Kinkblock

Kettenachse verschoben. Abb. 1c) zeigt 2 gauche-Lagen mit ca. 180° Drehung. Die genaue Geometrie der Defekte, ihre intramolekulare Energie sowie ihre Stabilität

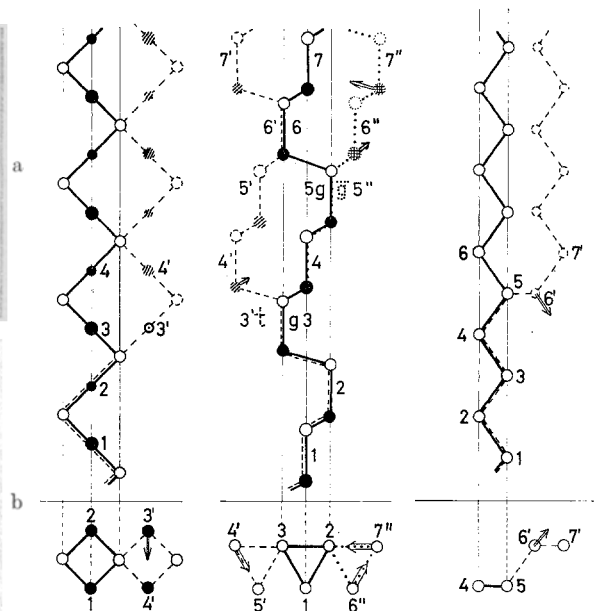


Abb. 2. Kettengerüst der 2/1 Helix, der 3/1 Helix und der planaren Kette, je mit Kinke. Als Pfeile sind die Dipole eingezeichnet, die bei Kinkumlagerungen dielektrisch aktiv werden (Ätherdipol im POM, C-R Dipol in streng isotaktischer bzw. syndiotaktischer Polyvinylverbindung)

muß durch semiempirische Potentialrechnungen untersucht werden. Rechnungen an der PE-Kette sind zur Zeit im Gange (7).

Kettentorsionen können auch in der Form einer leicht verdrillten planaren Zickzackkette – etwa wie ein Abschnitt der PTFE-Helix – auftreten. Für die kooperativ-statistische Behandlung von Defektanordnungen (s. u.) und für thermisch aktivierte Relaxationsprozesse spielen sie jedoch nur dann eine Rolle, wenn sie im Bündel durch Kinkblöcke (s. u.) stabilisiert werden, d. h. wenn die Orientierung der Zickzackebene in bestimmten Abständen entlang der Kette durch Kinkblöcke festgelegt wird und sich nur bei Umlagerung eines Kinkblocks ändern kann [vgl. die Berechnungen der Wechselwirkungsenergie von Kinkpaaren in (8)].

D. Zur kooperativ-statistischen Beschreibung eines Molekülbündels wird dieses durch Flächen senkrecht zur Kettenachse in Segmentschichten unterteilt (4). Die Länge eines Segments ist so gewählt, daß in jedem Segment im Mittel ein Defekt realisiert werden kann. Ein Segment umfaßt in PE 4 CH_2 -Gruppen. Die Wechselwirkung einer Kette mit ihren Nachbarn kann dann durch verschiedene Segmentpaare entsprechend den Anordnungsmöglichkeiten der Defekte im

Segment dargestellt werden (4). Die kooperativ-statistische Behandlung einer Segmentschicht ergibt Aussagen über die Häufigkeiten solcher Segmentpaare und damit über die Häufigkeiten von Defekten und von den durch sie gebildeten Leerstellen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Es zeigte sich, daß in der Polyäthylenschmelze fast jedes Segment einen Defekt enthält. In (4) wurden als Defekte (außer jogs und Falten, die für Relaxationserscheinungen eine untergeordnete Rolle spielen) nur Kinken zugelassen. Kettentorsionen, die zur vollständigen Beschreibung der Schmelze notwendig sind, wurden in (4) als mögliche Kopplung zwischen den einzelnen Segmentschichten angenommen. Kurze 90°-Torsionen (s. Abb. 1b) wären zwar vermutlich energetisch benachteiligt, im übrigen aber gleichberechtigte Elemente einer Segmentschicht neben Kinken.

In erster Näherung müßte die Konzentration von Torsionen mit der von Kinken im Boltzmann-Gleichgewicht stehen, die Konzentration der Torsionen also mit steigender Temperatur zunehmen.

E. Kinken rufen eine kleine seitliche Parallelverschiebung der Kette hervor; sie assoziieren deshalb mit Kinken in Nachbarketten zu Kinkblöcken [die Zahl der Kinken im Block ist nach (4) in der PE-Schmelze $h \approx 4$]. Die Diskussion über die seitliche Auslenkung von Kettentorsionen ist noch nicht abgeschlossen. Wahrscheinlich werden kurze 90°-Torsionen in Kinkblöcken mit eingebaut (s. Abb. 1d).

F. Bei der Umlagerung der Defekte ändert sich im allgemeinen sowohl das Gesamtdipolmoment der Kette als auch die Richtung der seitlichen Auslenkung und damit die paraelastische Deformation des Molekülbündels. Die Umlagerung von Kettenbaufehlern muß deshalb im Bündelmodell zu mechanischen und dielektrischen Relaxationserscheinungen Anlaß geben.

Die Umlagerung der Defekte geschieht bei Kinken durch kurbelwellenartige Bewegung einer C₄H₈-Gruppe (Kinkschritt) oder durch Vernichtung einer Kinke und Neubildung an anderer Stelle in derselben Kette (Kinksprung), bei Kettentorsionen durch kompliziertere Drehungen um C—C-Bindungen. Für die dielektrische Relaxation in oxidiertem PE, in POM und PVC ist es unwesentlich, ob eine Kinke nur innerhalb ihres Segments eine andere Position einnimmt, oder ob sie durch Kinksprung in ein anderes Segment überwechselt. Es ist

dagegen ein großer Unterschied, ob Torsionen nur innerhalb ihres Segments Schritte ausführen oder durch Sprung in das nächste oder übernächste Segment entlang der Kette einen ganzen Kettenabschnitt um die Längsachse drehen.

G. Die wichtigsten im Bündelmodell denkbaren molekularen Bewegungsmechanismen sind:

γ' : Kinkumlagerung im Kristall.

γ : Kinkumlagerung bzw. Kinkblockumlagerung (evtl. verbunden mit beschränkter Bewegung von kurzen 90°-Torsionen) in den amorphen Gebieten.

β' : Ungehinderte Bewegung aller Kinken in einer Segmentschicht der amorphen Gebiete (ermöglicht durch das Auftreten großer Leerstellen), verbunden mit unbeschränkter Beweglichkeit von Torsionsfehlern (dem dielektrischen Glasprozeß zugeordnet).

β : Abgleiten von Molekülschichten in den amorphen Gebieten (dem mechanischen Glasprozeß zugeordnet).

α' : Wanderung von Kettentorsionen durch Kristalllamellen.

α : Bewegung von Mosaikblockgrenzen in den Kristalllamellen.

III. Berechnung des dielektrischen Relaxationsbetrags $\Delta\epsilon$ und der Relaxationsstärke ΔI der Scherkomplianz

Die Anwendung der allgemeinen Theorie der statischen Dielektrizitätskonstante von Fröhlich (9) auf das oben genannte Modell führt zu folgender Formel:

$$\Delta\epsilon = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi N}{3kT V} \times \sum_r w_r (\bar{\mu}_r - \bar{\mu}) (\bar{\mu}_r^* - \bar{\mu}^*) \quad [1]$$

Darin bezeichnet $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ die Differenz zwischen relaxierter (Gleichgewichts-) Dielektrizitätskonstante und ihrem unrelaxierten Wert (keine Dipolumlagerungen). N/V ist die Zahl der polaren Atomgruppen pro Volumeneinheit, von denen sich der Bruchteil w_r in der Lage r mit dem Dipolvektor $\bar{\mu}_r$ befindet. $\bar{\mu}$ bezeichnet den Mittelwert über alle Lagen. $\bar{\mu}_r^*$ ist das mittlere Dipolmoment einer großen Kugel, die den Dipol $\bar{\mu}_r$ enthält; dabei ist $\bar{\mu}_r$ in der Lage r festgehalten, während sich alle übrigen Dipole im thermodynamischen Gleichgewicht befinden; die Mittelwertbildung erfolgt ohne äußeres elektrisches Feld. Wenn keine Korrelation

zwischen den Dipolen durch *van der Waals*-Kräfte oder Assoziation über Wasserstoffbrücken vorhanden ist, wird $\bar{\mu}_r^* = \bar{\mu}_r$.

In der Herleitung von Gl. [1] bedeutet $\bar{\mu}_r$ das Vakuumdipolmoment eines annähernd kugelförmigen Moleküls, das sich im Festkörper in der Stellung r befindet. Man muß deshalb die Makromoleküle gedanklich in lauter annähernd kugelförmige Teile zerschneiden und das Dipolmoment suchen, das eine solche Atomgruppe im Vakuum hätte. Bei PVC z. B. besteht diese Atomgruppe aus $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$. Da die durchschnittenen C—C-Bindungen parallel sind, wird sich das Dipolmoment der Gruppe nicht ändern, wenn die —C—C-Bindungen durch C—H-Bindungen ersetzt werden. Man kann also zur Bestimmung von $\bar{\mu}_r$ statt der Atomgruppe im Vakuum ein Vergleichsmolekül, nämlich Äthylchlorid, heranziehen, dessen Dipolmoment bekannt ist. Vergleichsmoleküle für einige Polymere sind in Abb. 3 zusammengestellt. Die Wahl des Vergleichsmoleküls für POM beruht auf folgender Überlegung: Die Schnittstellen sollen hier jeweils mitten durch die Sauerstoffatome gehen. Die Zahl und Richtung der polaren Bindungen der herausgeschnittenen Gruppe

ist dieselbe wie beim Vergleichsmolekül, abgesehen von 4 C—H-Bindungen, die im Vergleichsmolekül zusätzlich vorkommen, sich aber wegen ihrer tetraedrischen Anordnung gegenseitig kompensieren.

Für die Diskussion von molekularen Bewegungsvorgängen ist es nützlich, durch

$$g = \frac{1}{|\bar{\mu}_r|^2} \sum_r w_r (\bar{\mu}_r - \bar{\mu}) (\bar{\mu}_r^* - \bar{\mu}^*) \quad [2]$$

einen g -Faktor zu definieren, der einerseits aus der Kenntnis der Dipolrichtungen und Besetzungswahrscheinlichkeiten aus dem Modell, andererseits aber mit Hilfe von Gl. [1] aus den gemessenen Relaxationsbeträgen berechnet werden kann.

In (1) wurde die Relaxationsstärke $\Delta I = \Delta(1/G)$ der Scherkomplianz für Kinkumlagerungen mit Hilfe der irreversiblen Thermodynamik berechnet. Dabei wurde die in der Versetzungstheorie gültige parallel-elastische Ableitvorstellung als brauchbare Näherung verwendet. Das Ergebnis läßt sich auch in folgender Form schreiben:

$$\Delta I = \frac{n}{5kTV} \sum_r w_r (A\bar{\Delta}_r - \bar{A}\bar{\Delta}) (hA\bar{\Delta}_r - h\bar{A}\bar{\Delta}) \quad [3]$$

Darin ist n/V die Zahl der Kinkisomeren pro Volumeinheit, w_r die Besetzungswahrscheinlichkeit der Kinklage r und $A\bar{\Delta}_r$ der Verschiebungsdipol, der aus der Ableitfläche A (Kettenquerschnitt) und aus dem Ableitvektor $\bar{\Delta}_r$ (seitliche Verschiebung einer Kettenhälfte relativ zur andern durch die Kinke) gebildet wird. Der Faktor h (Zahl der Kinken im Block) berücksichtigt analog zur dielektrischen Gl. [1] die Assoziation von Kinken. $\bar{\Delta}$ bezeichnet wie oben den gewichteten Mittelwert $\sum_r w_r \bar{\Delta}_r$.

Für den Sonderfall einer einzelnen 2g1-Kinke im PE-Kettenkristall wurde in (2) nachgewiesen, daß die strenge, anisotrope Durchrechnung des Problems mit Hilfe des Kräftefelds der 2g1-Kinke nach isotroper Mittelung über die Relaxationsstärken der elastischen Koeffizienten

$$\Delta S_{ijkl} = \frac{n}{kTV} \sum_r w_r (Q_{ij}^r - \bar{Q}_{ij}) (Q_{kl}^r - \bar{Q}_{kl}) \quad [4]$$

mit Q_{ij}^r als Verschiebungsdipol in Kinkstellung r zu praktisch dem gleichen Ergebnis führt wie Gl. [3], wenn für Q^r [Definition s. (2), Abschnitt IV] für Scherprozesse vereinfacht nach der Ableitvorstellung $A\bar{\Delta}_r$ gesetzt wird.

Dipolmoment des Kettenbausteins.

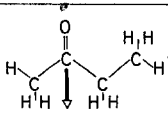
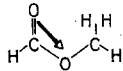

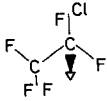
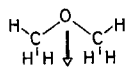
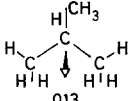
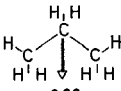
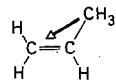
Polymer	Vergleichsmolekül	$ \mu_v $
oxid. PE		2,8
Polyester		1,77
PVC		2,0
PCTFE		0,52
POM		1,3
PP		0,11
PIB		0,08
PI		0,36

Abb. 3. Dipolmomente von Vergleichsmolekülen

Analog zu Gl. [2] wird für die weitere Diskussion ein mechanischer g -Faktor durch

$$g^{\text{mech}} = \frac{x_1}{|\bar{\Delta}_r|^2} \sum_r w_r (\bar{\Delta}_r - \bar{\Delta}) (h \bar{\Delta}_r - h \bar{\Delta}) \quad [5]$$

definiert, so daß Gl. [3] in

$$\Delta I = \frac{N_0}{5kT V_0} A^2 |\bar{\Delta}_r|^2 g^{\text{mech}}. \quad [6]$$

übergeht, worin N_0/V_0 die Zahl der Kettenmitglieder in der Hauptkette (für PE identisch mit der Zahl der C-Atome) pro Volumen V_0 der Elementarzelle und x_1 die Zahl der 2g1-Kinken pro Kettenglied bedeutet.

IV. Polyoxymethylen (POM)

Die energetisch günstigste Konformation von POM ist eine 9/5 Helix (9 Monomereinheiten auf 5 Windungen) (10). Der mathematischen Einfachheit halber soll sie für die folgenden Modellrechnungen durch eine 2/1 Helix (Abb. 4) angenähert werden.

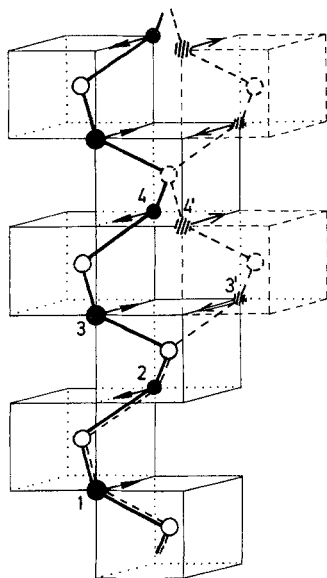


Abb. 4. Kettengerüst der POM-Kette als 2/1 Helix; die gestrichelte Kette enthält eine Kinke

Als einfachster Defekt, der in der freien Kette stabil und auch im Molekülbündel möglich ist, kann der in Abb. 4 gestrichelt gezeichnete angesehen werden. Er entsteht durch Verdrehung der beiden Kettenhälften um die Kettenlängsachse um 180° gegeneinander. Er wird im folgenden als Kinke bezeichnet. Die Konzentration dieser Kinken pro Monomereinheit (CH_2-O) wird

in den amorphen Gebieten mit $2x_{1a}$, im Kristall mit $2x_{1c}$ bezeichnet. Am Kalottenmodell des Polymers erkennt man, daß weitere Torsionsfehler vermutlich eine wesentlich höhere Energie besitzen; sie werden deshalb im folgenden vernachlässigt.

Die Kinke kann – wie in PE – durch kurbelwellenartige Drehung einer CH_2-O -Gruppe entlang der Kette jeweils um eine halbe Monomereinheit weiterrücken. Dabei können vier Konformationen entstehen, die sich hinsichtlich der seitlichen Auslenkung und der Richtung des „überzähligen“ Dipols unterscheiden (s. Abb. 5).

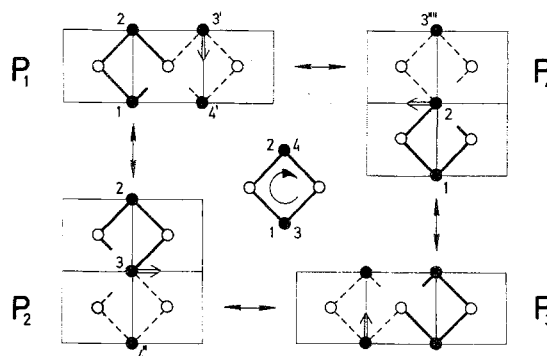


Abb. 5. Grundriß der 2/1 Helix mit einer Kinke in 4 verschiedenen Stellungen (ungestörte Kette in der Mitte)

Analoge Defekte (Kinken) wie in der 2/1-Helix lassen sich auch in einer 3/1 Helix konstruieren (s. Abb. 2). Es gibt dort 2 Sorten von Kinken (t -Fehler und \bar{g} -Fehler), die durch kurbelwellenartige Bewegung von Monomereinheiten je 3 verschiedene Lagen in der Kette einnehmen können (11).

Dem thermisch aktivierten Übergang zwischen diesen Kettenformationen in den amorphen Gebieten wird in dieser Arbeit der Tieftemperaturrelaxationsprozeß zugeordnet. Die Berechnung der Relaxationszeiten und Aktivierungsenergien soll in einer späteren Arbeit erfolgen. Die folgende Untersuchung soll zeigen, ob sich in diesem Modell der beobachtete Relaxationsbetrag in Abhängigkeit von der Temperatur mit sinnvollen Defektkonzentrationen darstellen läßt.

Falls sämtliche Kinkstellungen in Abb. 5 innerhalb der Relaxationszeit mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingenommen werden, läßt sich $\Delta \epsilon$ aus den Gln. [1, 2] leicht berechnen. Man verwendet dazu am besten nicht – wie vorgesehen – eine Monomereinheit (CH_2-O) als polares Element, sondern einen Kettenabschnitt, der gerade 1 Kinke (also $1/2 x_{1a}$ Monomereinheiten) ent-

hält. Ist $1/2x_{1a}$ zufällig eine ungerade Zahl²⁾, so ist der resultierende Dipolvektor dieses Abschnitts gerade gleich dem in Abb. 4 am Atom 3' und in Abb. 5 an den Atomen 3' bzw. 2 bzw. 3 eingezeichneten Monomerdipolen. Der Mittelwert $\bar{\mu}$ für einen solchen Kettenabschnitt ist also bei gleicher Wahrscheinlichkeit für alle 4 Dipollagen (Abb. 5) $\bar{\mu} = 0$, und es wird $g = 1$ nach Gl. [2], falls $\bar{\mu}_r^* = \bar{\mu}_r$. Es läßt sich nun zeigen, daß $\bar{\mu}_r^* = \bar{\mu}_r$ nicht nur für unkorrelierte Bewegungen der einzelnen Kettenabschnitte gilt, sondern auch für den Fall, daß sich Kinken in verschiedenen Ketten zu Kinkblöcken assoziieren und simultan umlagern; die Orientierung der Ebene der Sauerstoffatome ist nämlich in einem solchen Kinkblock statistisch verteilt, so daß die Dipolvektoren in einem Kinkblock keineswegs alle in dieselbe Richtung zeigen.

Nach dieser Überlegung ist also $g = 1$, wenn man unter N/V in

$$\Delta\varepsilon = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi N}{3kT} g \mu_0^2 \quad [7]$$

aus [1] und [2] die Zahl der Kettenabschnitte (Länge $1/2x_{1a}$ Monomereinheiten) pro Volumeneinheit versteht. Da wir aber in dieser Arbeit den g -Faktor grundsätzlich auf polare Gruppen (in diesem Fall Monomereinheiten) beziehen wollen, d. h. N/V der Zahl der Monomereinheiten pro Volumeneinheit gleichsetzen wollen, wird

$$g = 2x_{1a}. \quad [8]$$

g^{mech} ist nach der Vorschrift in Gl. [5] ebenso leicht zu berechnen, denn der Vektor \bar{A} ist aus Abb. 5 abzulesen (er zeigt z. B. für P_1 vom Atom 2 zum Atom 3' oder von 1 nach 4'). Da $\bar{A} = 0$, wird

$$g^{\text{mech}} = x_{1a} h_{1a}. \quad [9]$$

Die Kinkstellungen in Abb. 5 besitzen nun zwar dieselbe intramolekulare Energie, jedoch können durch intermolekulare Wechselwirkung bestimmte Kinklagen energetisch bevorzugt werden. Um dies – wenigstens in pauschaler Form – zu berücksichtigen, wird für die folgende Diskussion dieselbe Temperaturabhängigkeit von g bzw. g^{mech} gewählt, die sich – aufgrund eines Unterschieds ΔG in der Freien Enthalpie der Lagen – für ein einfaches Zweimulden-Platzwechselmodell ergibt, nämlich

$$g = 2x_{1a} \cosh^{-2} \left(\frac{\Delta G}{2RT} \right) \quad [10]$$

$$g^{\text{mech}} = x_{1a} h_{1a} \cosh^{-2} \left(\frac{\Delta G}{2RT} \right). \quad [11]$$

Falls der Unterschied in der Freien Enthalpie hauptsächlich durch elastische Aufweitung des Bündels zustande kommt, kann für ΔG dieselbe Temperaturabhängigkeit angenommen werden wie für die unrelaxierten elastischen Moduln.

Aus der Extrapolation der Schubmodulkurven in (12, 13, 14, 15) bei tiefen Temperaturen folgt demnach:

$$\Delta G = \Delta G_0 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \quad [12]$$

mit $T_0 \approx 1000$ °K.

Statt nun aus den Gln. [1, 2, 10] $\Delta\varepsilon$ als Funktion der Kinkdichte zu berechnen und mit den Meßwerten zu vergleichen, soll im folgenden zunächst der „experimentelle“ g -Faktor aus Gl. [7] durch Einsetzen der gemessenen Relaxationsbeträge bestimmt werden. Durch Gleichsetzen der „experimentellen“ und der modellmäßig berechneten (Gl. [10]) g -Faktoren bei verschiedenen Temperaturen erhält man dann eine Aussage über x_{1a} und ΔG_0 .

Der Berechnung der „experimentellen“ g -Faktoren wurden Messungen von Porter und Boyd (16) sowie von Read und Williams (17) zugrundegelegt. Zunächst wurde die Dielektrizitätskonstante ε_a der amorphen Phase aus derjenigen des teilkristallinen Materials (ε) und des Kristalls (ε_c) mit einer Formel von Böttcher (18) für pulverförmige Dielektrika berechnet:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{3\varepsilon} = \frac{\rho}{\rho_a} (1 - \chi) \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_c}{\varepsilon_a + 2\varepsilon}. \quad [13]$$

χ ist der Massenanteil der Kristallite, ρ_a die Dichte der amorphen Phase und ρ die Dichte der Probe.

Die in den Gln. [7, 13] benötigten unrelaxierten Dielektrizitätskonstanten von Kristall und amorpher Phase wurden aus den in (19) und (20) angegebenen Dichten ρ_a und ρ_c in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Clausius-Mossotti-Formel ausgerechnet, die an $\varepsilon_\infty = 2,77$ für $\rho = 1,420$ g cm⁻³ angepaßt wurde (16). Reuße (19) findet, im Gegensatz zu Literaturwerten (21, 22) für die amorphe Dichte bei 25 °C $\rho_a = 1,33$ g cm⁻³ sowohl aus kalorimetrischen Messungen, als auch aus der Invarianten der Röntgenkleinwinkelstreuung. Denselben Wert findet Wilski (20) aus einer Reihe dilatometrischer Messungen an Trioxan-1,3-Dioxolan-Copolymeren nach verschiedenen Extrapolationsverfahren. Danach ergibt sich für die von Porter und Boyd (16) verwendete

²⁾ Für eine gerade Zahl gilt eine ähnliche Überlegung.

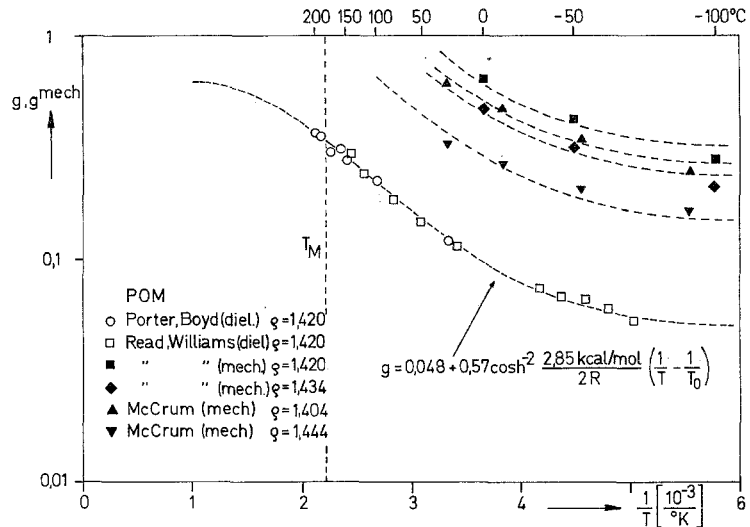


Abb. 6. Dielektrische und mechanische g -Faktoren für die Tieftemperaturrelaxation in POM als Funktion der reziproken Temperatur

Probe ($\rho_{25^\circ\text{C}} = 1,420 \text{ g cm}^{-3}$) ein Kristallinitätsgrad $\chi = 0,584$ statt $0,69$ wie in (16) aus Literaturwerten berechnet. Die Temperaturabhängigkeit von χ für die in (16) untersuchte Probe wurde aus dem von *Reuße* (19) gemessenen Schmelzpunkt einer Probe gleicher Dichte und der Temperaturabhängigkeit von χ für eine Probe der Dichte $1,455 \text{ g cm}^{-3}$ [in (19) aus den Dichten ρ_a , ρ_c und der Röntgenkleinwinkelintensität zwischen 25°C und 174°C bestimmt] erschlossen. Die damit berechneten g -Faktoren sind in Abb. 6 über $1/T$ aufgetragen.

Zunächst ist erstaunlich, daß sich beim Übergang vom Festkörper zur Schmelze keinerlei sprunghafte Änderung von g zeigt. Dies ist als eine Bestätigung des hier verwendeten Zweiphasenmodells aufzufassen [vgl. auch die Diskussion in (16)]. Die innere Struktur der amorphen Gebiete im Festkörper ist also – zumindest in der Nähe von T_M – dieselbe wie in der Schmelze.

Die Temperaturabhängigkeit von g könnte nun einerseits von dem in Gl. [10] enthaltenen Faktor $\cosh^{-2} \left(\frac{\Delta G}{2RT} \right)$, andererseits aber von einer temperaturabhängigen Kinkdichte x_{1a} herrühren. Im Gegensatz zu PE verursacht eine Kinkbildung bzw. -vernichtung in der exakten $2/1$ -Helix keine Kettenverlängerung oder -verkürzung, so daß kinetische Hinderungen bei der Rückbildung von Kinken nicht unmittelbar einsichtig sind. Auch eine Drehung des Kettenendes ist nicht notwendig, obwohl alle Kinken durch Drehung desselben in der gleichen Richtung

entstehen; 2 Kinken können sich sogar ohne Beeinflussung der weiter entfernten Kettensegmente – durch kompliziertere simultane Drehungen um C–O-Bindungen – gegenseitig vernichten.

Eine Rückbildung von Kinken mit fallender Temperatur findet aber offensichtlich nicht statt, denn dies würde einer Kristallisation des Molekülbündels gleichkommen; eine Temperaturabhängigkeit des Kristallinitätsgrades wird aber unterhalb von ca. 150°C nicht beobachtet (19, 20). Offenbar ist die intramolekulare Aktivierungsenergie für den Vernichtungsprozeß zu hoch, oder – wahrscheinlicher – werden die Kinken ähnlich wie in PE durch die geringfügigen Kettenverkürzungen in der realen (POM-) Helix stabilisiert und damit eine Nachkristallisation der amorphen Bereiche verhindert. Aus diesem Grunde wurden die g -Faktoren in Abb. 6 mit einer temperaturunabhängigen Kinkdichte in Gl. [10] angepaßt. Die Anpassung gelingt allerdings nur mit einer Verteilung von ΔG_0 -Werten um einen Mittelwert (im einfachsten Fall einer Summe aus 2 Anteilen mit $\Delta G_0 = 0$ und $\Delta G_0 = 2,85 \text{ kcal/mol}$ wie in Abb. 6 angeschrieben).

Die Extrapolation von g zu $T \rightarrow T_0$ liefert dann $x_{1a} = 0,31$. Dies ist ein mit dem Bündelmodell gut verträglicher Wert, denn er unterscheidet sich nur geringfügig von der theoretischen Kinkkonzentration, die eine Schmelztheorie analog zu (4) für POM liefern würde, und zwar unter der Annahme einer Segmentlänge von 2 Monomereinheiten. Eine POM-Kette mit einer Kinkkonzentra-

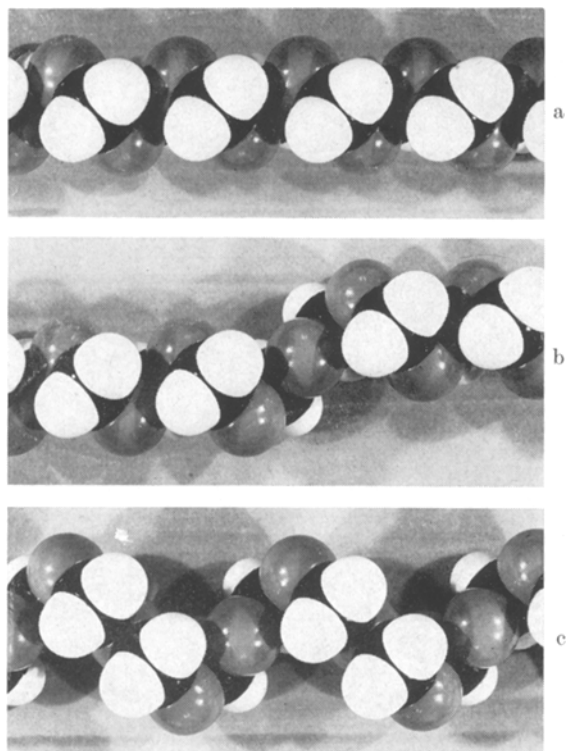


Abb. 7. Kinken in POM: a) ungestörte Kette (näherungsweise als 2/1 Helix dargestellt); b) einzelne Kinke; c) Kinken der Konzentration $x_{1a} = 0,25$, in regelmäßiger Anordnung; jede Kinke kann - unabhängig von ihren Nachbarn - um ein Kettenglied nach links oder rechts weiterrücken, so daß eine unregelmäßige Anordnung entsteht

tion von 0,25 ist in Abb. 7 dargestellt. Daß die Kinkkonzentration auch etwas höher als dieser theoretische Wert liegen kann, wird plausibel, wenn man den im Modell noch realisierbaren Grenzfall $x_{1a} = 0,5$ (der allerdings keine Konformationsentropie mehr besitzt) beachtet. ΔG_0 ist zwar höher als in PE (vgl. 5, 3); dies wird jedoch aufgrund der höheren Blockgröße h (s. u.) verständlich, denn ΔG_0 wurde in (3) den kleinen Leerstellen (Energie 0,2 kcal/mol in PE) zugeschrieben, die an jeder Kinke im Block entstehen müssen, wenn der Block eine andere Lage einnimmt.

Die mechanischen g -Faktoren für POM, die mit

$$\Delta I_a = \frac{N_0}{5kT V_0} A^2 |\dot{A}_r|^2 g^{\text{mech}} \quad [14]$$

und

$$\Delta I = \frac{\rho}{\rho_a} (1 - \chi) \Delta I_a \quad [15]$$

entsprechend Gl. [6] für die amorphen Gebiete aus den Messungen von *McCrum* (14)

und *Read* und *Williams* (17) berechnet wurden, sind ebenfalls in Abb. 6 eingetragen.

Die relaxierten und unrelaxierten Schubmodulwerte wurden für die verschiedenen Temperaturen in derselben Weise wie in (3) aus den Temperaturkurven extrapoliert. Die Kristallinitäten χ aller Proben wurden nach dem Zweiphasenmodell mit $\rho_a = 1,33 \text{ gcm}^{-3}$ und $\rho_c = 1,492 \text{ gcm}^{-3}$ berechnet; sie sind erheblich kleiner als die in (14, 17) angegebenen. Die gestrichelten Kurven in Abb. 6 gehen aus derjenigen, die an die dielektrischen Punkte angepaßt wurde, durch Multiplikation mit einem temperaturunabhängigen Faktor entsprechend den Gln. [10, 11] hervor.

Aus den Gln. [10, 11] ergeben sich für die Blockgröße h Werte zwischen 6 und 12. Eine Bestätigung dieser Werte kann erst durch eine kooperativ-statistische Theorie der POM-Schmelze erfolgen.

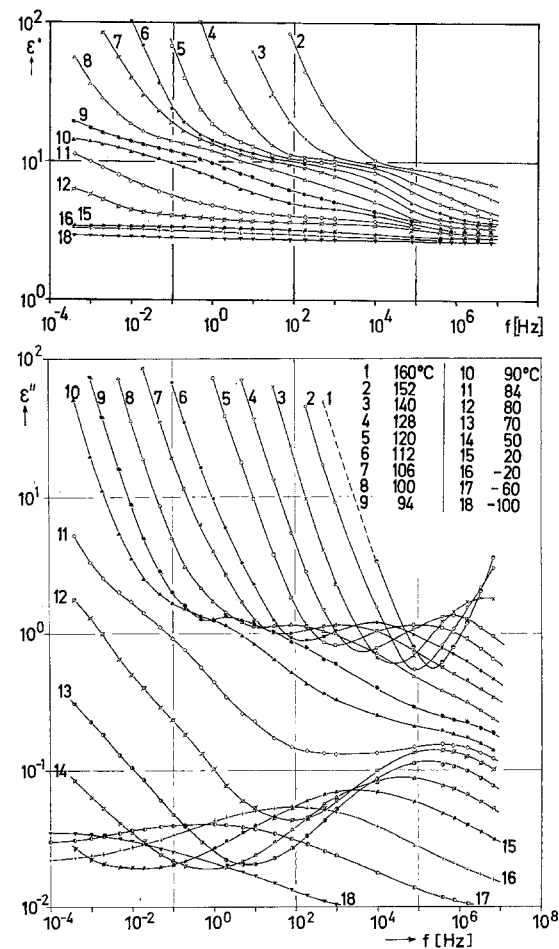


Abb. 8. Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante für ataktisches, unstabilisiertes PVC nach (23, Probe 1a), bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen über der Frequenz

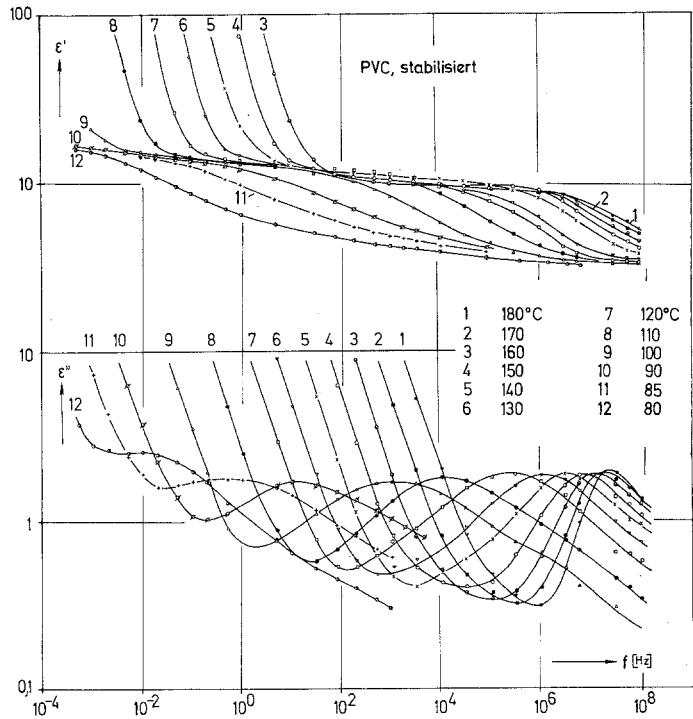


Abb. 9. Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante für ein ataktisches, stabilisiertes PVC nach (23, Probe 2), bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen über der Frequenz

V. Polyvinylchlorid (PVC)

Dielektrische Messungen an ataktischem PVC aus (23) in einem weiten Frequenz- und Temperaturbereich sind in den Abb. 8 und 9 dargestellt. Probe 1a (Abb. 8) wurde aus reinem Suspensions-PVC durch Verdunsten des Lösungsmittels Cyclohexanon bei 60 °C hergestellt. Die 0,06 mm dicke Folie wurde 8 Tage in Methanol ausgewaschen und anschließend 24 Std. bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Probe 2 (Abb. 9) enthielt 3% Stabilisator und wurde bei 180 °C zu einer 0,3 mm starken Folie gepreßt. Die Messung erfolgte mit aufgedampften Goldelektroden. Die aus den Abb. 8 und 9 entnommenen Relaxationsbeträge sind in den Tab. 1–3 zusammen mit den aus Gln. [1, 2] berech-

Tab. 1. Hauptdispersion bei Probe 1a

T [°C]	$\Delta\epsilon$	g
100	12,2	4,9
106	10,5	4,5
112	9,4	4,0
120	8,9	3,7
128	8,3	3,6
140	7,3	3,4
152	6,3	3,0

Tab. 2. Hauptdispersion bei Probe 2

T [°C]	$\Delta\epsilon$	g
85	14,0	5,3
90	13,0	5,0
100	12,0	4,8
110	10,5	4,4
120	9,5	4,1
130	8,5	3,7
140	8,0	3,6
150	7,3	3,4
160	7,0	3,4
170	6,5	3,3
180	6,3	3,3

Tab. 3. Nebendispersion bei Probe 1a

T [°C]	$\Delta\epsilon$	g
-100	0,61	0,026
-80	0,58	0,028
-60	0,56	0,030
-40	0,58	0,034
-20	0,64	0,040
0	0,69	0,047
15	0,72	0,052
28	0,75	0,056
40	0,76	0,059
50	0,83	0,067
60	0,89	0,074
70	0,86	0,074
80	0,97	0,085
90	0,91	0,083

neten g -Faktoren³⁾ aufgeführt. Weitere Messungen an syndiotaktischem (stereoreguliertem) PVC finden sich in (23).

Die energetisch günstigste Konformation des ataktischen PVC ist nach *Gisolf* (24) nicht die planare Zickzackkette. Die von *Gisolf* (24) vorgeschlagene Kettenkonformation entsteht aus einer planaren Kette durch Bildung von einigen Kinken (in derselben Weise wie in PE) an geeigneten Stellen in isotaktischen Sequenzen. Diese strukturbedingten Kinken haben aber 2 energetisch gleichwertige Lagen ($\pm 120^\circ$ -Drehung), zwischen denen sie hin- und herspringen können (Abb. 10e). Sie können also zur Relaxation beitragen. Ihre Konzentration pro C-Atom wird hier mit x'_{1a} bezeichnet. Sie läßt sich aus der Wahrscheinlichkeit s , mit der bei der Polymerisation eine syndiotaktische Sequenz gebildet wird, berechnen, wenn eine unkorrelierte Verknüpfung von Monomereinheiten bei der Polymerisation vorausgesetzt wird. In Tab. 4 ist x'_{1a} aufgeführt. Zusätzlich zu den oben genannten taktizitätsbedingten Kinken können weitere Kinken (wie in PE) gebildet werden (s. Abb. 10b); die Kette wird dadurch gegenüber der energetisch günstigsten Konformation kürzer und erhält eine höhere intramolekulare Energie⁴⁾. Die Konzentration dieser zusätzlichen Kinken pro C-Atom wird hier mit x_1 bezeichnet.

Als weitere Defekte kommen – wie in PE – Torsionsfehler in Frage. Eine Drehung von Dipolen um die Kettenlängsachse – wie sie durch Kettentorsionen zustande kommt – wurde in PVC für die Nebendispersion von *Holzmüller* (24) und für die Hauptdispersion von *Reddish* (26) diskutiert. Dabei ändert sich sowohl die seitliche Auslenkung wie auch das Dipolmoment der Kette. Im Mittel ist für beide gezeigten Torsionen nur je 1 Stellung pro Monomer sterisch möglich. Die atomistische Berechnung der intramolekularen Ener-

³⁾ Für die Hauptdispersion wurde statt dem wahren Dipol $\bar{\mu}_v$ der Monomereinheit ein mittlerer Dipol $\bar{\mu}_m$ (s. u.) verwendet und in die Gl. [1, 2] eingesetzt. Der kristalline Anteil – in dem keine Relaxation ablaufen soll – wurde für ataktisches PVC (Probe 1a und 2) zu 10%, für stereoreguliertes PVC zu 25% angenommen. Die Umrechnung auf $\Delta\epsilon_a$ erfolgte mit Gl. [13].

⁴⁾ In der syndiotaktischen Kette ist an jeder C–C-Bindung nur 1 Kinkstellung sterisch möglich (statt 2 Kinkstellungen wie in PE). Da es aber vier verschiedene C–C-Bindungen gibt, gibt es auch 4 verschiedene Kinklagen. In Abb. 10b sind 2 davon dargestellt. In der ataktischen Kette sind einige Kinkstellungen an den Übergängen syndiotaktisch-isotaktisch sterisch behindert [vgl. (24)]. Die mittlere Zahl v_{1a} der möglichen Kinkstellungen pro C-Atom ist in Tab. 4 aufgeführt.

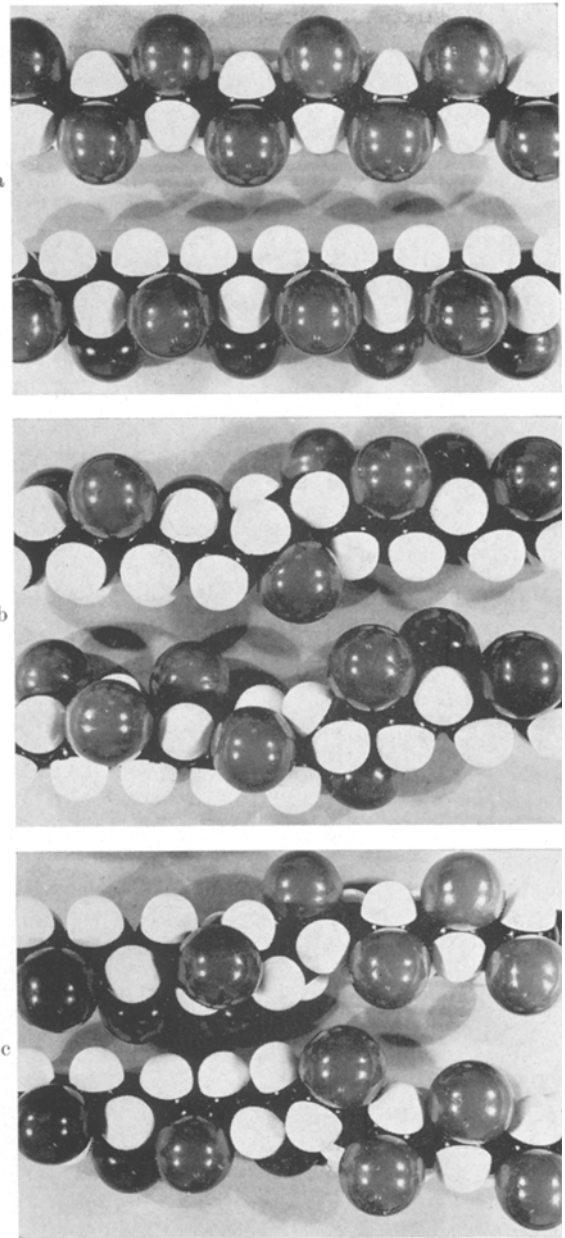


Abb. 10. Kalottenmodell der syndiotaktischen PVC-Kette: a) ungestört; b) mit normaler Kinke; c) mit $+90^\circ$ -Torsion; d) mit $+180^\circ$ -Torsion; e) mit zwei in der Bildmitte liegenden isotaktischen Sequenzen in *Gisolf*-scher Konformation (mit taktizitätsbedingter Kinke). Sämtliche Kettenbaufehler sind in 2 möglichen Lagen gezeigt, die ohne Bewegung der Kettenenden ineinander übergeführt werden können

gie von Torsionen in PVC ist eine wichtige, noch ausstehende Aufgabe.

Die Konzentration von 90° -Torsionen pro C-Atom wird hier mit x_t bezeichnet. 180° -Torsionen werden zwei 90° -Torsionen gleichgesetzt.

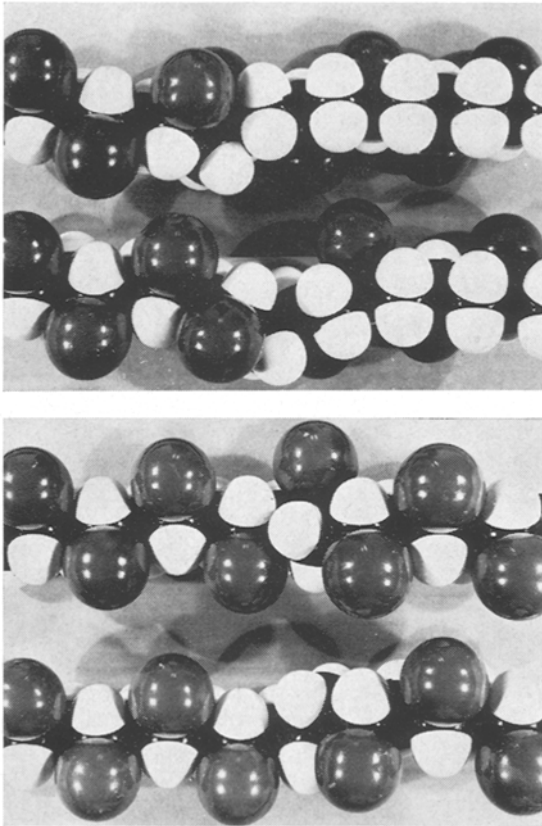


Abb. 10. d-e

Tab. 4. Kinkdichten x_{1a} („experimentell“) und x'_{1a} (theoretisch) sowie Faktoren b_{1a} in Gl. [16] und Zahlen v_{a1} der sterisch möglichen Kinkstellungen für nicht taktizitätsbedingte Kinken in Abhängigkeit von der Häufigkeit s syndiotaktischer Sequenzen

s	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
x'_{1a}	0,083	0,057	0,035	0,017	0,005	0
b_{1a}	1,74	1,51	1,40	1,35	1,33	1,33
x_{1a}	0,012	0,025	—	0,065	—	—
v_{1a}	0,25	0,33	0,44	0,59	0,77	1

Die Nebendispersion

In der folgenden Betrachtung soll die Nebendispersion in PVC ausschließlich der Umlagerung von Kinkblöcken (die sowohl taktizitätsbedingte als auch andere Kinken enthalten können) zugeordnet werden. Die Frage, ob auch Torsionsfehler (möglicherweise in Kinkblöcke eingebaut) unterhalb des Glaspunktes innerhalb ihres Segments Bewegungen ausführen und so zur Relaxation beitragen können, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Mit der genannten Zuordnung läßt sich der dielektrische Relaxationsbetrag der Nebendispersion als Funktion der Kinkkonzentrationen x_{1a} und x'_{1a} berechnen. Die Abzählung der möglichen Kinklagen für die einzelnen Dipolvektoren der Kette ergibt nach Gl. [2] für den Fall, daß sämtliche Kinklagen mit gleicher intramolekularer Energie gleich häufig vorkommen (11)

$$g = \frac{4}{3} x'_{1a} + 2x_{1a} b_{1a} \quad [16]$$

und

$$g^{\text{mech}} = \frac{1}{3} h_{1a} x'_{1a} + h_{1a} x_{1a} \quad [17]$$

mit

$$b_{1a} \text{ aus Tab. 4}^5).$$

Die Korrelation von Kinken in benachbarten Ketten bei der Umlagerung von Kinkblöcken ist in Gl. [17] durch den Faktor h (Blockgröße) berücksichtigt worden, weil bei Einrastung im Kinkblock die Kettenauslenkungen Δ_r aller Kinken im Block definitionsgemäß annähernd in dieselbe Richtung zeigen. Die Dipolvektoren $\vec{\mu}_r$ aller Kinken im Block sind jedoch keineswegs gleichgerichtet, weil die Orientierung der Zickzackebene bei den einzelnen Ketten sehr verschieden sein kann. Deshalb tritt bei Mittelung über alle vorkommenden Kinkblöcke vermutlich keine Korrelation der Dipolvektoren in verschiedenen Ketten in Erscheinung, so daß $\vec{\mu}_r^* = \vec{\mu}_r$ ist.

Der Einfluß der intermolekularen Wechselwirkung auf die Energie der Kinklagen kann in dieser Arbeit nur pauschal erfaßt werden. Deshalb werden analog zum POM-Teil statt den Gln. [16, 17] die Gln.:

$$g = \left(\frac{4}{3} x'_{1a} + 2 b_{1a} x_{1a} \right) \cosh^{-2} \left(\frac{\Delta G}{2RT} \right) \quad [18]$$

$$g^{\text{mech}} = \left(\frac{1}{3} h_{1a} x'_{1a} + h_{1a} x_{1a} \right) \cosh^{-2} \left(\frac{\Delta G}{2RT} \right) \quad [19]$$

mit ΔG aus Gl. [12] verwendet.

Dieser modellmäßigen Berechnung von g nach Gl. [2] wird nun die Berechnung von g mit Gl. [7] aus den gemessenen Relaxationsbeträgen [(23), (11), Tab. 1, 2, 3] gegenübergestellt. Die Absicht ist, durch Gleichsetzen der „experimentellen“ und der modellmäßig berechneten g -Faktoren eine Aussage über die unbekanntes Größen x_{1a} , h_{1a} und ΔG_0 zu erhalten. Die „experimentellen“ g -Faktoren sind für die Nebendispersion in Abb. 11 aufgetragen. Dabei wurde für ataktisches PVC ein kristalliner (nicht relaxierender) Anteil von $\chi = 0,1$, für syndiotaktisches PVC ein solcher von $\chi = 0,25$ angenommen. Die me-

⁵⁾ Um den Rechenaufwand zu begrenzen, wurden sämtliche Winkel für das gauche-Minimum im Rotationspotential zu $\pm 120^\circ$ angenommen.

chanischen g -Faktoren wurden aus Messungen von *Eisele* (12) mit Gl. [6] berechnet. Die relaxierten und unrelaxierten Schubmodulwerte für die verschiedenen Temperaturen wurden auf dieselbe Weise wie in (3) aus den Temperaturkurven extrapoliert. Ebenso wie bei POM lassen sich die „experimentellen“ g -Faktoren nicht durch die Gln. [18, 19] darstellen⁶⁾; man muß vielmehr eine Verteilung von ΔG -Werten annehmen (im einfachsten Fall eine Summe aus 2 Anteilen wie in Abb. 11 angeschrieben).

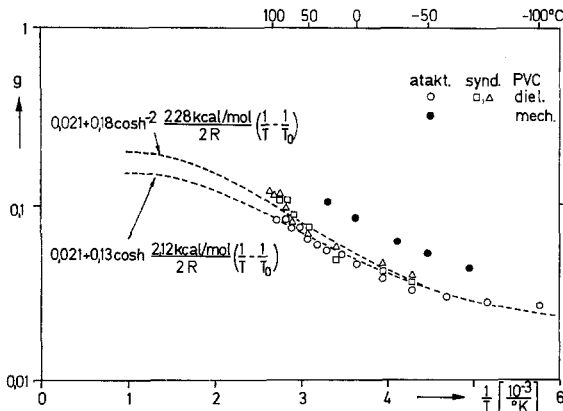


Abb. 11. g -Faktoren für die Nebendispersion in PVC, aufgetragen über der reziproken Temperatur

ΔG_0 ist beträchtlich höher als in PE [vgl. (5)]. Dafür kommen zwei Gründe in Frage: a) die Energie von kleinen Leerstellen, die bei der Umlagerung eines Kinkblocks innerhalb desselben gebildet werden müssen, damit sich der Block an die veränderte Umgebung anpassen kann (3, 4, 8), ist vermutlich in PVC größer als in PE; b) die Zahl der kleinen Leerstellen im Block sollte größer sein als in PE (dies ist plausibel, weil in PVC einige Kinkstellungen aus sterischen Gründen nicht gebildet werden können).

Aus dem Grenzwert von g für hohe Temperaturen erhält man aus Gl. [18] x_{1a} in Tab. 4. Die Gesamtkonzentration der Defekte ($x_{1a} + x_{1a}' + x_t$) entspricht mit $x_t \approx 0,1$ (s. u.) etwa den Werten, die man von einer kooperativ-statistischen Theorie für PVC in Analogie zur PE-Schmelze (4) erwartet ($x_{ges} \approx 0,2$). Auch die Abhängigkeit von x_{1a} von der Taktizität ist vom Modell her zu verstehen: in Tab. 4 ist die Zahl v_{1a} der möglichen Stellungen pro Kettenglied für nicht taktizitätsbedingte Kinken aufgeführt. Es ist

⁶⁾ Wegen der mit Kinkbildung bzw. -vernichtung verbundenen Kettenverkürzung bzw. -verlängerung sollte x_{1a} unterhalb des Glaspunktes konstant bleiben.

zu erwarten, daß mit steigendem s die Zahl der Kinksegmente proportional zur Zahl der möglichen Stellungen auf Kosten der Torsionssegmente wächst⁷⁾.

Aus dem Vergleich von g und g^{mech} ergibt sich nahezu temperaturunabhängig $h_{1a} = 6$ [etwas größer als in PE, wo $h_{1a} = 4$ nach (3, 4)]. Im Mäandermodell ist – abgesehen von energetischen Unterschieden – für einen amorphen Stoff eine höhere Blockgröße zu erwarten als für einen teilkristallinen, weil in letzterem nur die Mäanderbögen zur Relaxation beitragen, wo die Blockgröße durch gauche-Flächen in stärkerem Maße begrenzt wird. Die obige Zuordnung der Nebendispersion – ausschließlich zu Kinkumlagerungen – ist also mit dem Modell verträglich.

Da sich jedoch kurze 90°-Torsionen wie in Abb. 10c) bei stark eingeschränkter Beweglichkeit ähnlich wie Kinken verhalten, kann von den hier mitgeteilten Daten her nicht ausgeschlossen werden, daß auch Torsionssegmente an der Tieftemperaturrelaxation teilnehmen. Auffallend – und in diesem Falle zu erwarten – ist ein Anstieg des g -Faktors für den γ -Prozeß (Abb. 11) oberhalb der Glas temperatur, der den nun beweglich werdenden Kettentorsionen zuzuschreiben wäre.

Die Hauptdispersion

Die dielektrische Hauptdispersion (Glasprozeß) in PVC wird hier der in Abschnitt II G) mit β' bezeichneten Molekülbewegung zugeordnet, die mechanische Hauptdispersion der mit β bezeichneten⁸⁾. Der Relaxationsbetrag der Scherkomplianz für den β -Prozeß hängt stark von der Mäandergeometrie und -anordnung ab und ist deshalb zur Bestimmung von Defektkonzentrationen nicht geeignet. Er wird hier nicht behandelt. Dagegen hängt der dielektrische Relaxationsbetrag des β' -Prozesses stark von der Konzentration von Kettentorsionen ab

⁷⁾ Eine Erweiterung der kooperativen Schmelztheorie, die als Elemente der Segmentschicht Kinken und kurze Torsionsfehler behandelt, ist in Vorbereitung. Torsionsfehler und Kinken stehen in erster Näherung im Boltzmann-Verhältnis zueinander unter Berücksichtigung der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten.

⁸⁾ Der dielektrische Relaxationsbetrag des β -Prozesses muß sehr klein sein, weil die Dipole durch das Abgleiten von Molekülschichten keine zusätzlichen Orientierungsmöglichkeiten erhalten über die hinaus, die sie durch den – schnelleren – β' -Prozeß schon besitzen. Der Relaxationsbetrag ΔI der Scherkomplianz für den β' -Prozeß muß klein sein gegen denjenigen des β -Prozesses und ist außerdem von diesem experimentell nicht zu trennen.

(s. u.), denn die Dipole in einer untordierten Kette zeigen zum großen Teil in dieselbe Raumrichtung, so daß das resultierende Dipolmoment eines größeren Kettenabschnitts annähernd proportional zu seiner Länge ist. Die Konzentration von Ketten-torsionen bestimmt nun die mittlere Länge eines untordierten Kettenabschnitts und damit die mittlere Zahl der Dipole, die sich bei einer Drehung von Kettenabschnitten um die Längsachse (β' -Prozeß) gemeinsam umlagern.

Nach Gl. [1] ist $\Delta\epsilon$ proportional zur Konzentration der polaren Einheiten und außerdem zum Quadrat des Dipolmoments derselben. Mit steigender Torsionskonzentration nimmt die Größe der polaren Einheiten (Kettenabschnitte) ab, N/V nimmt also zu und $\bar{\mu}_r$ ab. Als Resultat sollte

$$\Delta\epsilon \approx \text{const} \cdot \frac{1}{x_t} \quad [20]$$

sein. Außerdem erwartet man eine Abhängigkeit von der Kinkkonzentration, denn das mittlere Dipolmoment eines größeren Kettenabschnitts hängt von der Zahl der darin enthaltenen Kinken ab. Die Umlagerung der Kinken kann dagegen bei der Berechnung von $\Delta\epsilon$ vernachlässigt werden, denn aus dem Abschnitt Nebendispersion geht hervor, daß für die dort errechnete Kinkkonzentration $x_{1a} + x'_{1a} \approx 0,1$ bei ungehinderter Umlagerung ($\Delta G_0 = 0$) $\Delta\epsilon_p = 1,5 \dots 2,0$ bei 100°C folgen würde. Dies kann aber im Vergleich zu $\Delta\epsilon_p \approx 10$ für die beabsichtigte erste Abschätzung der Torsionskonzentration vernachlässigt werden.

Die mittlere Länge untordierter Kettenabschnitte und damit die Korrelation von Dipolen entlang der Kettenlängsachse schlägt sich in der modellmäßigen Berechnung (11) von $\bar{\mu}_r^*$ in Gl. [1] bzw. Gl. [2] nieder. Für diese werden zweckmäßig statt den wahren Dipolen $\bar{\mu}_r$ der Monomereinheiten gemittelte Dipole $\bar{\mu}_m$ verwendet, die durch Mittelung über alle Monomerdipole in einer langen untordierten, aber durch Kinken gestörten, Kette entstehen. Man erhält mit den im Abschnitt Nebendispersion errechneten Kinkdichten:

$$|\bar{\mu}_m| = 0,45 |\bar{\mu}_r| \quad (\text{ataktisches PVC}) \quad [21]$$

$$|\bar{\mu}_m| = 0,41 |\bar{\mu}_r| \quad (\text{stereoreguliertes PVC}) \quad [22]$$

Aus Gl. [2] folgen unter der Voraussetzung, daß sämtliche Dipolorientierungen rund um die Kettenachse gleichberechtigt sind (keine Vorzugsrichtung für einen herausgegriffenen

Dipol) die in Tab. 5 angegebenen g -Faktoren (bezogen auf den mittleren Dipol $\bar{\mu}_m$ des Monomers) als Funktion der Konzentration x_t von $\pm 90^\circ$ -Torsionen pro C-Atom. In Tab. 5 ist als weitere Variable die Konzentration y pro C-Atom von Störstellen (z. B. Verzweigungen) in der Kette, die von Torsionen nicht übersprungen werden können, aufgeführt. Kopf-Kopf-Verknüpfungen von Monomeren (Konzentration y_{kk} pro C-Atom) zerstören die parallele Dipolorientierung benachbarter Monomere und wirken bei der Berechnung von $\bar{\mu}_r$ daher auch als Störstellen.

Tab. 5. Theoretische g -Faktoren (bezogen auf den mittleren Monomerdipol $\bar{\mu}_m$) für die Hauptdispersion in PVC

	x_t	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
$y + y_{kk}$							
0,0025		21,5	12,5	7,2	5,3	4,4	3,8
0,005			10,4	6,6	5,0	4,2	3,6
0,01			6,1	5,3	4,3	3,7	3,3
0,025					2,5	2,5	2,4

Die Korrelation von Dipolen in benachbarten Ketten ist in Tab. 5 noch nicht berücksichtigt. Für den Fall, daß sich Blöcke von Kettenabschnitten mit der in Abb. 12 dargestellten relativen Orientierung ihrer Zickzackebenen simultan umlagern, müssen die Werte in Tab. 5 mit einem Faktor \bar{p}/\bar{q} multipliziert werden. \bar{p} und \bar{q} sind die mittleren Blockgrößen in Richtung von $\bar{\mu}_m$ und senkrecht dazu (in Abb. 12 ist $p = 4$ und $q = 3$).

Für einen Vergleich mit den „experimentellen“ g -Faktoren in Tab. 1 und 2 kann $y + y_{kk} = 0,005 \dots 0,01$ angenommen wer-

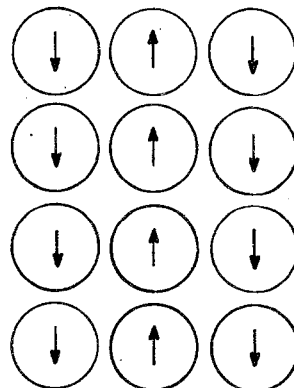


Abb. 12. Orientierung der Dipole $\bar{\mu}_m$ in einem Block aus Kettenabschnitten (Querschnitt)

den. Im Bereich $x_t < 0,05$ sind dafür in Tab. 5 keine Werte eingetragen, weil die Berechnung von $\bar{\mu}_r^*$ anders (und wesentlich komplizierter) verlaufen müßte, falls die Konzentration der Torsionen nicht groß gegen die der Störstellen in der Kette ist. Wahrscheinlich nimmt im Bereich $x_t < y + y_{kk}$ der g -Faktor mit steigendem x_t zu. Um die experimentell festgestellte Temperaturabhängigkeit von g (Tab. 1, 2) qualitativ zu erklären, muß also $x_t \gg y + y_{kk}$ sein, denn nach Abschnitt II nimmt x_t mit steigender Temperatur vermutlich auf Kosten von x_{1a} zu⁷). Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und „experimentellen“ g -Faktoren ist für den wahrscheinlichsten Fall ($\bar{p} = \bar{q}$) gut, falls $0,1 < x_t < 0,2$ angenommen werden kann. Ob diese Annahme berechtigt ist, werden erst atomistische Potentialrechnungen entscheiden können. Man beachte noch, daß für $x_{1a} = x_{1a}' = 0$ die g -Faktoren in Tab. 5 etwa doppelt so groß wären, so daß das Experiment (Tab. 1, 2) nur schlecht interpretiert werden könnte.

VI. Polymono-chlortrifluoräthylen (PCTFE)

Versucht man den dielektrischen Tieftemperaturprozeß [Messungen von Scott und Mitarb. (27)] wie in PE und PVC der Umlagerung von Kinken zuzuordnen, so erhält man aus dem Vergleich des experimentellen und des modellmäßig berechneten Relaxationsbetrages eine Kinkdichte x_{1a} , die bei hohen Temperaturen bis in die Nähe von 1 steigt, also geometrisch gar nicht realisierbar ist. Deshalb wurde in (11) die Umlagerung einer anderen Art von Defekten (Umkehrpunkte im Helixdrehsinn) untersucht und versuchsweise dem Tieftemperaturprozeß zugeordnet. Die energetisch günstigste Konformation von PCTFE ist (ähnlich wie PTFE) eine planare Zickzackkette, die leicht verdrillt ist (ca. 1 volle Umdrehung auf 35 Å). Dreht sich nun ein Kettenabschnitt zwischen 2 Umkehrpunkten im Helixdrehsinn (solche Umkehrpunkte werden im folgenden kurz als Drehfehler bezeichnet) um die Längsachse, so wandern beide Drehfehler um dieselbe Strecke entlang der Kettenachse (s. Abb. 13). Das Gesamtdipolmoment der Kette – und seine Änderung durch Drehfehlerwanderung – erhält man durch Aufsummieren von $\cos \theta$ bzw. $\sin \theta$ über n (wobei nur geradzahlige n eingehen). Auf diese Weise lassen sich sämtliche denkbaren Anordnungen einer gegebenen Zahl von Drehfehlern herstellen.

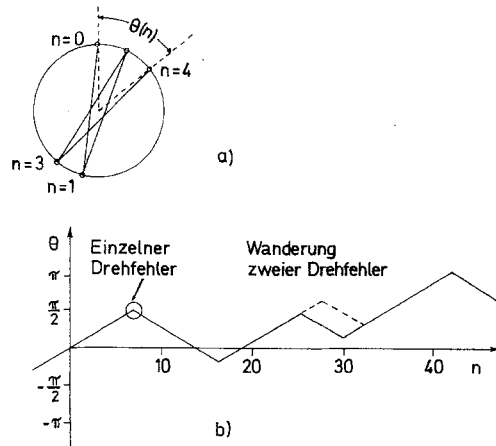


Abb. 13. a) Kettengerüst einer PCTFE-Helix, in Richtung der Kettenlängsachse gesehen; b) Darstellung einer PCTFE-Helix mit Drehfehlern durch den Winkel θ als Funktion der Atomnummer n .

Über die Relaxationszeit der Drehfehlerbewegung, die möglicherweise mit derjenigen der Kinkbewegung gekoppelt ist, kann vorläufig nichts ausgesagt werden. Dagegen läßt sich der dielektrische Relaxationsbetrag modellmäßig aus der Konzentration x_a der Drehfehler (auf C-Atome bezogen) berechnen, denn die dielektrische Wirksamkeit von Drehfehlern ist um mehr als den Faktor 10 größer als die von Kinken, so daß letztere vernachlässigt werden können.

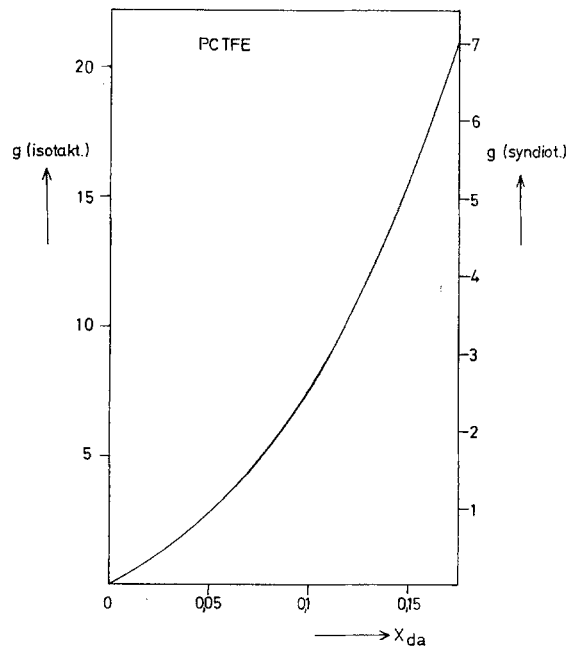


Abb. 14. Der g -Faktor für isotaktisches und syndiotaktisches PCTFE als Funktion der Drehfehlerkonzentration pro C-Atom im Amorphen

Für Drehfehler in den kristallinen Gebieten erhält man aus Gl. [2] [vgl. (11)]:

$$g = 33,5 x_{dc} \text{ (synd. PCTFE)} \quad [23]$$

$$g = 101 x_{dc} \text{ (isotakt. PCTFE)} \quad [24]$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Drehfehler im Kristall immer nur paarweise im Abstand von ca. 17 Å Länge (einer halben Helixwindung) vorkommen, weil die betreffende Kette andernfalls auf ihrer ganzen Länge die Symmetrie des Kristalls stören würde.

Für Drehfehlerbewegung in den amorphen Gebieten ist die Berechnung von g schwieriger. Sie mußte numerisch ausgeführt werden. In Abb. 14 ist das Ergebnis für syndiotaktisches und isotaktisches PCTFE dargestellt. Die Rechnung für ataktisches PCTFE würde einen wesentlich höheren mathematischen Aufwand erfordern. Es ist aber anzunehmen, daß für $x_{da} \leq 0,1$ die „syndiotaktische“ Rechnung die Verhältnisse in ataktischem PCTFE [das in (27) untersucht wurde] gut wiedergibt. Für $x_{da} \geq 0,10$ dürfte der Mittelwert zwischen „syndiotaktischer“ und „isotaktischer“ Rechnung zutreffen.

Der dielektrische Relaxationsbetrag $\Delta\epsilon$ in teilkristallinem PCTFE hängt von drei Größen ab (Kristallinität χ , Drehfehlerdichte x_{dc} im Kristall und x_{da} im Amorphen), von denen nur eine, nämlich χ [aus Dichtemessungen (s. 27)] bekannt ist. Man erhält durch Gleichsetzen des experimentellen und berechneten $\Delta\epsilon$ also nur eine Beziehung zwischen x_{dc} und x_{da} , falls man nicht zusätzliche Annahmen trifft.

Eine der möglichen Annahmen ist $x_{dc} = 0$. Unter dieser Voraussetzung erhält man aus den in (27) angegebenen Relaxationsbeträgen und Kristallinitäten mit den Gln. [13, 7] und Abb. 14 die in Abb. 15 eingezeichneten Drehfehlerkonzentrationen x_{da} für die amorphe Phase.

Die mit der „syndiotaktischen“ Rechnung erhaltenen Werte zeigen eine Temperaturabhängigkeit, wie man sie nach der Boltzmann-Statistik für Defektenergien von ca. 1,5 kcal/mol erwarten würde. Eine annähernd gleiche Energie verwendete auch Brown (28) für Helixdrehfehler in PTFE, um die Intensitätsverhältnisse im IR-Spektrum zu deuten. Unbefriedigend ist jedoch, daß x_{da} für verschiedene Kristallinitäten nicht gleich ist.

Eine andere Möglichkeit ist die lineare (oder fast lineare) Extrapolation von $\Delta\epsilon$ auf die rein kristalline bzw. rein amorphe

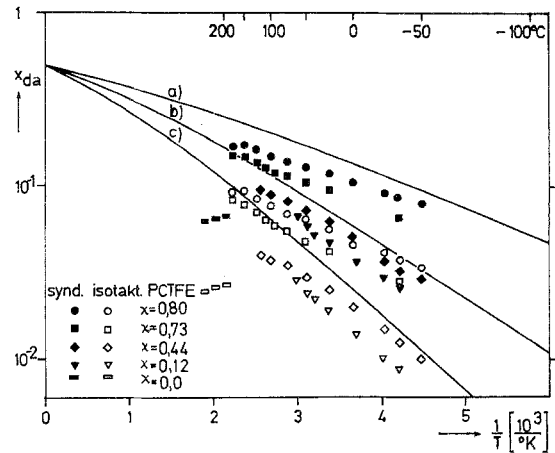


Abb. 15. Drehfehlerkonzentration x_{da} in der amorphen Phase, unter der Voraussetzung $x_{dc} = 0$ aus $\Delta\epsilon$ berechnet, aufgetragen über der reziproken Temperatur. Die Gleichungen der eingezeichneten Kurven lauten

$$x_{da} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) / \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)\right]$$

mit a) $\Delta E = 1$ kcal/mol b) $\Delta E = 1,5$ kcal/mol
c) $\Delta E = 2$ kcal/mol

Probe (s. Abb. 16), womit impliziert ist, daß die Defektkonzentration in den amorphen bzw. kristallinen Gebieten unabhängig von der Kristallinität der Probe ist. Setzt man $\Delta\epsilon_a$ bzw. $\Delta\epsilon_c$ in Gl. [7] ein, so erhält man mit den Gln. [23, 24] und Abb. 14 die Punkte in Abb. 17.

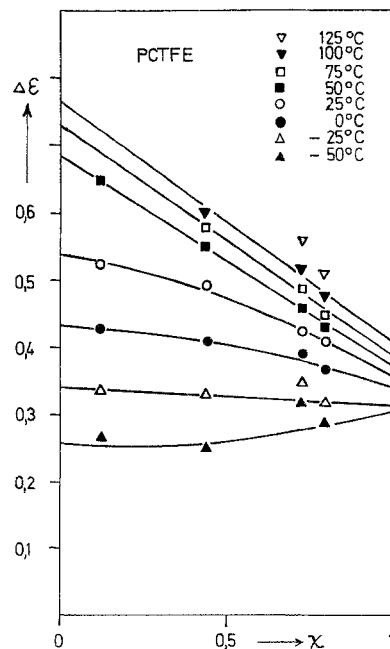


Abb. 16. Extrapolation des Relaxationsbetrags auf die rein kristalline bzw. rein amorphe Probe

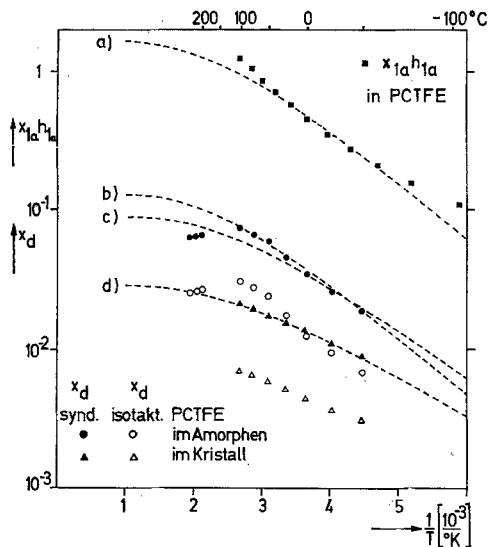


Abb. 17. Drehfehlerkonzentration x_{da} bzw. x_{dc} , berechnet aus den extrapolierten Relaxationsbeträgen $\Delta\epsilon_a$ bzw. $\Delta\epsilon_c$, sowie Produkte aus Kinkdichte x_{1a} und Blockgröße h_{1a} , berechnet aus mechanischen Relaxationsbeträgen, aufgetragen über der reziproken Temperatur. Die Gleichungen der eingezeichneten Kurven lauten

$$\begin{aligned}
 \text{a) } x_{1a} h_{1a} &= 1,7 \cosh^{-2} \frac{1,85 \text{ kcal/mol}}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\
 \text{b) } x_{da} &= 0,13 \cosh^{-2} \frac{1,85 \text{ kcal/mol}}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\
 \text{c) } x_{dc} &= 0,09 \cosh^{-2} \frac{1,6 \text{ kcal/mol}}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\
 \text{d) } x_{da} &= 0,029 \cosh^{-2} \frac{1,39 \text{ kcal/mol}}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)
 \end{aligned}$$

mit $T_0 = 1000 \text{ K}$

Die Temperaturabhängigkeit der Drehfehlerkonzentration im Amorphen scheint – vor allem wenn man Messungen in der Schmelze mit einbezieht – nicht der einfachen Boltzmann-Statistik zu gehorchen. Es ist deshalb anzunehmen, daß Drehfehler in Wechselwirkung mit Drehfehlern in Nachbarketten oder – wahrscheinlicher – mit Kinken in der eigenen Kette stehen⁹⁾.

Für eine Wechselwirkung von Drehfehlern mit Kinken sprechen auch die in Abb. 14 eingetragenen Produkte aus der Kinkkonzentration x_{1a} (pro C-Atom) und der Blockgröße h_{1a} (Zahl der Kinken im Block). Sie wurden mit Hilfe von Gl. [3] aus dynamisch-mechanischen Messungen von McCrum (15) an einer 80% kristallinen PCTFE-Probe in derselben Weise gewonnen wie im

⁹⁾ Es ist z. B. denkbar, daß Drehfehler in der Nähe von Kinken eine geringere intramolekulare Energie besitzen oder daß Drehfehler an bestimmten Stellen notwendig sind, um die Bildung von Kinkblöcken zu ermöglichen.

Abschnitt PVC¹⁰⁾. Falls man nämlich annimmt, daß die Blockgröße h_{1a} nahezu temperaturunabhängig ist, wie es z. B. für PVC (s. o.) und PE (3) gefunden wurde, so folgt aus Abb. 17 im Bereich zwischen $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ dieselbe Temperaturabhängigkeit für x_{1a} wie für x_{da} . Die Temperaturabhängigkeit von x_{da} und x_{1a} in Abb. 17 kann nun – außer durch eine Vernichtung von Kinken und Drehfehlern mit fallender Temperatur – auch dadurch zustande kommen, daß intermolekulare Energieunterschiede zwischen den einzelnen Lagen der Kettenbaufehler bestehen. Deshalb wurden versuchsweise einige Kurven mit der Form von Gl. [10] bzw. [18] an die Meßwerte angepaßt (gestrichelt in Abb. 17). Aus ihnen lassen sich für $1/T = 1/T_0$ ($T_0 \approx 1000 \text{ K}$) diejenigen Kink- bzw. Drehfehlerkonzentrationen entnehmen, die – temperaturunabhängig angenommen – annähernd die experimentellen Relaxationsbeträge verursachen würden, falls ein mittlerer Unterschied ΔG zwischen den Kink- bzw. Drehfehlerlagen bestehen würde.

VII. Polyisobutylene (PIB)

Die energetisch günstigste Kettenkonformation von PIB ist nach atomistischen Potentialrechnungen (6) eine 8/5 Helix, in der jede zweite C–C-Bindung angenähert in Richtung der Helixachse zeigt. Sie ist in Abb. 18 dargestellt.

Der einfachste Kettenbaufehler, der die Kette näherungsweise gestreckt läßt, so daß sie noch in einem Bündel von Makromolekülen Platz findet, entsteht durch Drehung einer Kettenhälfte um eine der C–C-Bindungen, die annähernd parallel zur Helixachse liegen. Das Rotationspotential hat nach Hägele (29) ein Minimum bei $\Delta\varphi = 133^\circ$ ($\Delta U = 1,6 \text{ kcal/mol}$) und bei $\Delta\varphi = -112^\circ$ ($\Delta U = 2,7 \text{ kcal/mol}$). Ein solcher Baufehler hat die Eigenschaften einer Kinke (intramolekular stabiles Rotationsisomer), das die angrenzenden Kettenabschnitte parallel läßt, aber gegenüber der ungestörten Kette senkrecht zur Längsachse verschiebt) und wird deshalb im folgenden als $t \frac{2}{3} \pi$ -Kinke (bei $\Delta\varphi = -112^\circ$) bzw. $\bar{g} \frac{4}{3} \pi$ -

¹⁰⁾ Für die Deutung des mechanischen Tieftemperaturprozesses kommen Kinken – neben Drehfehlern und engen Torsionen – durchaus in Frage. Da ihre parastatische Wirksamkeit vermutlich höher ist als die von engen Torsionen und wesentlich höher als die von Drehfehlern, wurde der mechanische γ -Prozeß versuchsweise ausschließlich Kinkbewegungen zugeordnet, die simultan mit der Drehfehlerumlagerung ablaufen.

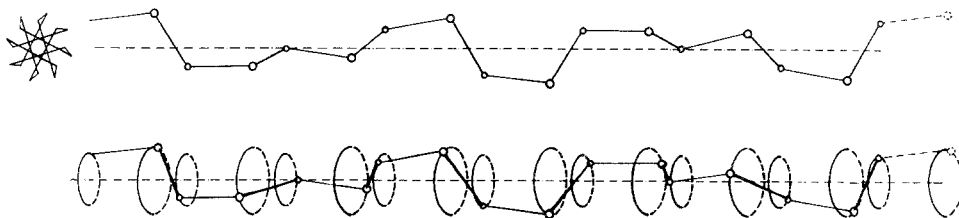


Abb. 18. Kettengerüst von PIB als 8/5 Helix in der von Hägele (6, 29) berechneten Konformation

Kinke (bei $\Delta\varphi = 133^\circ$) bezeichnet. Die Zahl aller Kinken pro Monomereinheit sei $2x_{1a}$.

An molekularen Bewegungsmechanismen im Bündelmodell ist zunächst die Kinkumlagerung zu nennen. Sie kann in verschiedener Weise erfolgen: a) durch kurbelwellenartige Drehung des angrenzenden Monomers; dabei muß das Potentialmaximum zwischen 0 und 133° (bei der $\bar{g} \frac{4}{3} \pi$ -Kinke) oder zwischen 0 und -112° (bei der $t \frac{2}{3} \pi$ -Kinke) überwunden werden, und zwar gleichzeitig in entgegengesetzten Richtungen. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß konnte in (29) wegen des großen numerischen Aufwands noch nicht endgültig berechnet werden; sie ist aber vermutlich nur geringfügig größer als diejenige für b) Rotation eines Kettenabschnitts zwischen 2 verschiedenen Kinktypen [$\Delta E = 9,9$ kcal/mol nach (29), Übergang $+133^\circ \leftrightarrow -112^\circ$]; dabei wandeln sich die beiden Kinktypen simultan ineinander um. Mit dem Mechanismus a) lassen sich sämtliche denkbaren Kinkkonformationen ineinander überführen, mit dem Mechanismus b) nur alle Vertauschungen von Kinktypen an vorgegebenen Plätzen. Bei beiden beschriebenen Kinkbewegungen ändert sich die Richtung der seitlichen Auslenkung der Kette und das Gesamtdipolmoment der Kette¹¹⁾. Die Mechanismen a) und b) verur-

sachen also sowohl dielektrische als auch mechanische Relaxationserscheinungen.

Bei der Zuordnung zu den beobachteten Relaxationsprozessen muß beachtet werden, daß durch die Kinkblockbildung vermutlich beide Mechanismen gekoppelt sind, so daß nur eine Relaxationszeit beobachtet wird. Dieser gemeinsame Prozeß wird hier dem dielektrisch stärksten Prozeß (Glasprozeß) zugeordnet (s. Abb. 19, 20). Der γ -Prozeß könnte der Bewegung von einzelnen Kinken in der Nähe eingefrorener Leerstellen entsprechen, der δ -Prozeß ist als CH_3 -Gruppenrotation nachgewiesen.

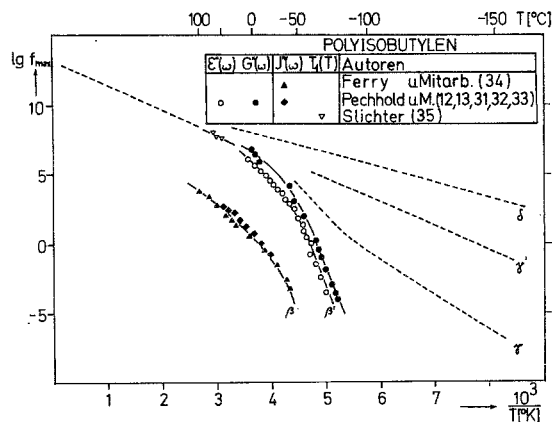


Abb. 19. Aktivierungsdiagramm von PIB

¹¹⁾ Im allgemeinen wird PIB als unpolares Polymer angesehen. Es ist jedoch mit mikrowellenspektroskopischen Methoden nachgewiesen worden (30), daß Propan ein Dipolmoment von $0,08 D$ besitzt. Dieses Molekül kann als Vergleichsmolekül (s. Abschn. III) für die Bestimmung des Dipolmoments der Monomereinheit in PIB verwendet werden: Substituiert man die beiden H-Atome der CH_2 -Gruppe in Propan durch CH_3 -Gruppen, so gelangt man zu einem – aus Symmetriegründen – unpolaren Molekül. Substituiert man in analoger Weise die H-Atome jeder zweiten CH_2 -Gruppe in dem – aus Symmetriegründen – unpolaren Polyäthylen durch CH_3 -Gruppen, so gelangt man zu PIB. Dabei muß sich der Dipol jeder Monomereinheit in derselben Weise geändert haben, er ist also in PIB $0,08 D$. Die Richtung des Dipolmoments liegt aus Symmetriegründen in der Winkelhalbierenden der beiden $\text{C}-\text{CH}_3$ -Bindungen.

Weitere molekulare Bewegungen können im Bündelmodell durch Abgleiten von Molekülschichten gegeneinander zustande kommen (β -Prozeß). Dazu sind viele, kooperative Kinkbewegungen notwendig, und es ist Voraussetzung, daß alle Kinken in einer Segmentschicht beweglich sind. Diese Umlagerung wird eine längere Zeit in Anspruch nehmen als die Umlagerung der Dipole durch a) und b). Der beschriebene Prozeß wird – durch die große Scherdeformation beim Abgleiten – mechanisch sehr stark wirksam sein, dielektrisch – da die vollständige Dipolorientierung schon durch a)

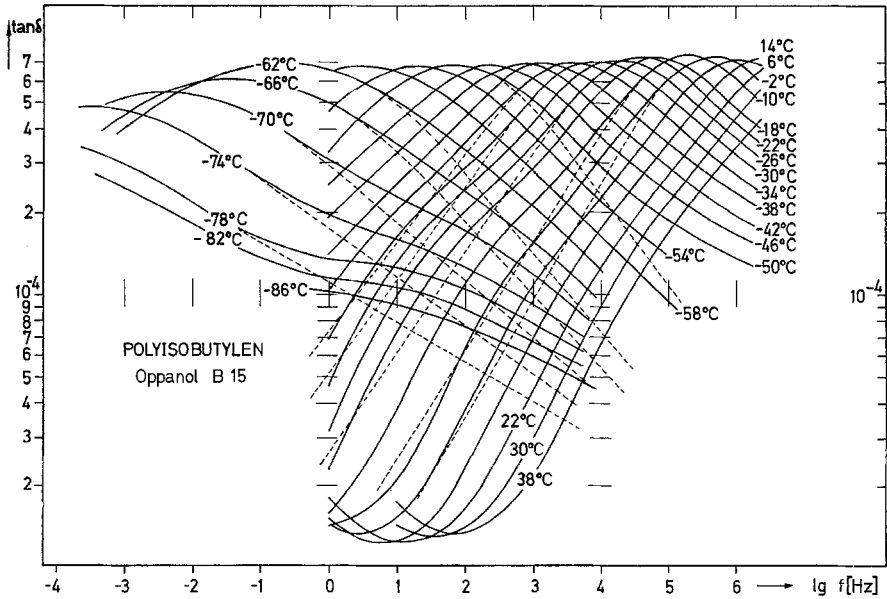


Abb. 20. Der dielektrische Verlustfaktor von reinem PIB nach (31) bei verschiedenen Temperaturen, aufgetragen über dem Logarithmus der Frequenz. Die relative Meßgenauigkeit ist im Frequenzbereich 1 Hz ... 4 kHz : $\pm 2 \cdot 10^{-6}$, oberhalb 4 kHz : $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ und unterhalb 1 Hz : $\pm 1 \cdot 10^{-4}$

und b) möglich ist – aber nicht mehr sichtbar sein. Er wird deshalb dem mechanischen Glasmaximum von $I''(\beta)$ (s. Abb. 19, 22) zugeordnet.

Im folgenden soll der Relaxationsbetrag $\Delta\epsilon_{\beta'}$ des dielektrischen Glasprozesses nach der obigen Zuordnung berechnet werden, d. h. es wird vorausgesetzt, daß eine Kinke innerhalb der Relaxationszeit sämtliche möglichen Kinkstellungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit einnimmt. Mit der zu erwartenden Beziehung zwischen x_{1a} und $\Delta\epsilon_{\beta'}$ soll wie in den vorhergehenden Kapiteln aus den experimentellen Relaxationsbeträgen eine Aussage über die Kinkkonzentration x_{1a} gemacht werden. Die Berechnung von g nach

Gl. [2] kann in ähnlicher Weise wie bei POM (s. o.) geschehen. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß bei PIB im Gegensatz zu POM die Richtung des Dipolmoments stets parallel zum Vektor \vec{L}_r der seitlichen Auslenkung der Kette ist, so daß $\vec{\mu}_r^* = h \vec{\mu}_r$ für eine Kinke in einem Kinkblock. Man erhält

$$g = \frac{4}{3} x_{1a} h_{1a} \quad [25]$$

und aus Gl. [5]

$$g_{\text{mech}} = x_{1a} h_{1a} \quad [26]$$

In Abb. 20 und 21 sind dielektrische Messungen an Oppanol B 15, einem reinen Polyisobutylene mit einem Molekulargewicht von

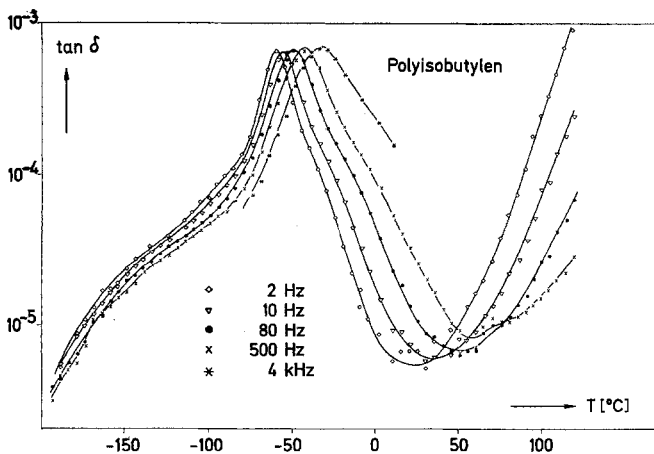


Abb. 21. Der dielektrische Verlustfaktor von reinem PIB nach (31), über der Temperatur

ca. 100000 dargestellt. Die Proben wurden bei 80 °C im Vakuum entgast und anschließend zwischen vergoldeten Kupferelektroden zu Folien gepreßt. Der Relaxationsbetrag $\Delta\epsilon_{\beta+\gamma}$ aller in Abb. 20 sichtbaren Prozesse ist innerhalb der Fehlergrenzen proportional zu $1/T$. Es ist $\Delta\epsilon_{\beta+\gamma} = 10^{-2}$ bei -46 °C. Aus den Gln. [1, 2, 25] erhält man $x_{1a}h_{1a} = 0,41$. Theoretisch erwartet man in Analogie zur PE-Schmelze (4) eine Kinkdicke $x_{1a} \approx 0,2$ und eine Blockgröße h_{1a} , die etwas kleiner ist als in PE ($h_{1a} = 4$), weil der Kettenquerschnitt in PIB größer und die seitliche Auslenkung kleiner ist als dort. $h_{1a} = 2$ ist also durchaus vernünftig.

Im Bündelmodell muß die geschilderte Kinkbewegung nicht nur einen dielektrischen, sondern auch einen mechanischen Relaxationsprozeß verursachen. Die Maximumfrequenzen beider Prozesse müssen übereinstimmen. Das Verhältnis $\Delta I/\Delta\epsilon$ der dielektrischen und mechanischen Relaxationsstärken kann aus den Gln. [6, 7] berechnet werden:

$$\frac{\Delta I_{\beta'}}{\Delta\epsilon_{\beta'}} = \frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}) 9A^2 |\bar{J}_r|^2 g_{\text{mech}}}{\epsilon_0(\epsilon_{\infty} + 2)^2 10\pi\mu_0^2 g} \quad [27]$$

Mit den Gln. [25, 26] ergibt sich nach Einsetzen der Zahlenwerte für die aus der Ket-

tengeometrie (Abb. 18) zu berechnenden Größen A und $|\bar{J}_r|$ (11):

$$\frac{\Delta I_{\beta'}}{\Delta\epsilon_{\beta'}} = 2 \cdot 10^{-8} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}} \right] \quad [28]$$

Der vom Bündelmodell vorausgesagte Relaxationsprozeß ist in dynamisch-mechanischen Messungen (Abb. 22) als Schulter an der Hochfrequenzflanke des Glasprozesses (β -Prozesses) zu erkennen. Die Abtrennung durch geradlinige Verlängerung der gestrichelten Flanken in Abb. 22 ergibt einen Prozeß, der etwa die in Gl. [28] geforderte Relaxationsstärke und die Maximumfrequenz des dielektrischen Glasprozesses (β' -Prozesses) (Abb. 19, 20) besitzt.

Die Autoren danken den Herren Dr. U. Schwörer und Dipl.-Phys. F. Schreiber für die Überlassung ihrer Meßergebnisse. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch apparative und finanzielle Unterstützung diese Arbeit wesentlich gefördert.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist eine Prüfung des Bündelmodells für Polymere an einigen dielektrischen und mechanischen Relaxationserscheinungen in Polyoxymethylen (POM), Polyvinylchlorid (PVC), Polymono-

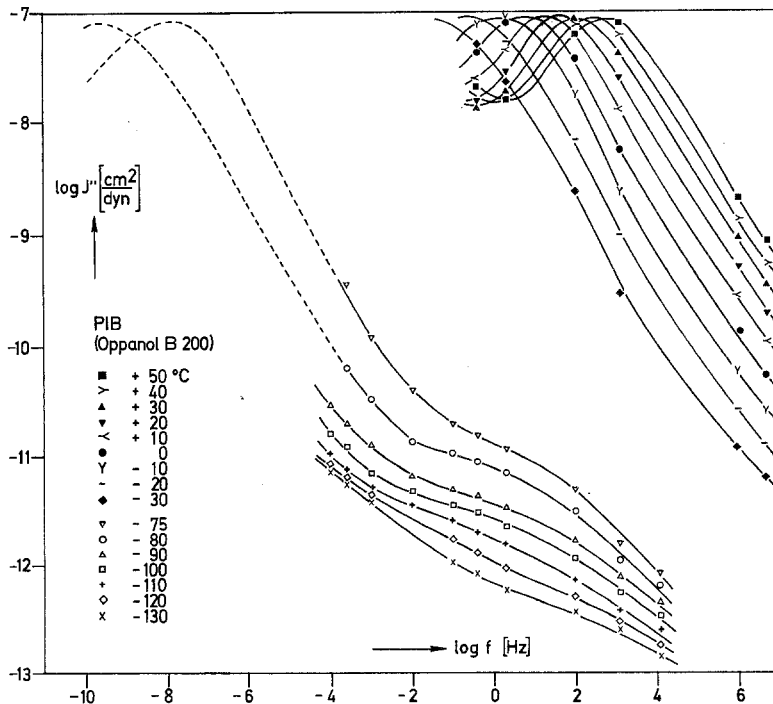


Abb. 22. Der Logarithmus des Imaginärteils der Schercompliance (in cm^2/dyn) eines PIB mit dem Molekulargewicht (Viskositätsmittel) 4700000 aus Schubmodulmessungen von Eisele (12), Mielke (32), Hägele (33) und Schilling (13), aufgetragen über dem Logarithmus der Frequenz. Der mutmaßliche Verlauf der Kurven bei -75 °C und -80 °C im Bereich von 10^{-10} Hz bis 10^{-4} Hz ist gestrichelt gezeichnet; die gestrichelten Kurven gehen durch Verschieben aus den -10 °C- bzw. -30 °C-Meßkurven hervor

chlortrifluoräthylen (PCTFE) und Polyisobutylen (PIB). Dazu werden zunächst die wichtigsten im Molekül-bündel denkbaren Fehlern der Einzelkette beschrieben. Bestimmte Umlagerungen dieser Defekte werden den zu behandelnden Relaxationsprozessen zugeordnet. Anschließend werden aus den experimentellen Relaxationsbeiträgen die zugehörigen Defektkonzentrationen berechnet. Dazu werden teils eigene Messungen (PVC, PIB), teils Literaturdaten (POM, PCTFE) verwendet. Die Resultate aus dielektrischen und mechanischen Messungen werden untereinander und mit den entsprechenden Werten für PE (1, 3, 4, 5) verglichen. In allen behandelten Fällen können Zuordnungen zwischen Relaxationserscheinung und Molekülbewegung getroffen werden, die eine sinnvolle Defektkonzentration ergeben:

Tiefemperaturrelaxation in POM sowie Nebendispersion in PVC – Umlagerung von Kinkblöcken im Amorphen, dielektrische Hauptdispersion in PVC –, Einsetzen einer unbeschränkten Bewegung von Kinken und Kettentorsionen, Tiefemperaturprozesse in PCTFE – Bewegung von Drehfehlern entlang der Kette, dielektrische Hauptdispersion in PIB – unbeschränkte Bewegung von Kinkblöcken.

Summary

The aim of this work is to test the bundle model of polymers using dielectric and mechanical relaxation experiments in polyoxymethylene (POM), polyvinyl chloride (PVC), polymonochlorotrifluoroethylene (PCTFE) and polyisobutylene (PIB). At first the simplest defects in the isolated chain molecule, which are consistent with the bundle model, are described. Then the attempt is made to assign certain motions of these defects to some important relaxation processes. Concentrations of these defects are calculated from experimentally determined relaxation strengths (measurements in this institute on PVC and PIB, literature data on POM (14, 16, 17) and PCTFE (27)). The results from dielectric and mechanical measurements are compared with each other and with defect concentrations in polyethylene from relaxation data (1, 3, 5) and from a cooperative statistical theory (3, 4). The studied relaxation processes can be assigned with reasonable defect concentrations to the following molecular motions:

Low temperature relaxation in POM and PVC – motion of kinks and kink blocks in the amorphous phase; dielectric main dispersion in PVC – unrestricted motion of kinks and of torsional defects in the chain; low temperature relaxation in PCTFE – motion of helix-band reversal points along the chain; dielectric main dispersion in PIB – unrestricted motion of kinks and kink blocks.

Literatur

- 1) Pechhold, W., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **228**, 1 (1968).
- 2) Scherr, H., W. Pechhold und S. Blasenbrey, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **238**, 396 (1970).
- 3) Pechhold, W. und S. Blasenbrey, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **241**, 955 (1970).
- 4) Blasenbrey, S. und W. Pechhold, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **74**, 784 (1970).
- 5) Pechhold, W. und B. Stoll, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **74**, 887 (1970).
- 6) Hägele, P. C. und W. Pechhold, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **241**, 977 (1970).
- 7) Großmann, H. P., Dissertation (Ulm, in Vorb.).
- 8) Wobser, G. und S. Blasenbrey, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **241**, 985 (1970).
- 9) Fröhlich, H., Theory of Dielectrics (Oxford 1949).
- 10) Tadokoro, H., J. Polymer Sci. **C15**, 1 (1966).
- 11) Stoll, B., Dissertation (Stuttgart 1972).
- 12) Eisele, U., Dissertation (Stuttgart 1968).
- 13) Schilling, H., Dissertation (Stuttgart 1968).
- 14) McCrum, N. G., J. Polymer Sci. **54**, 561 (1961).
- 15) McCrum, N. G., J. Polymer Sci. **60**, S 3 (1962).
- 16) Porter, C. H. and R. H. Boyd, Macromolecules **4**, 589 (1971).
- 17) Read, B. E. and G. Williams, Polymer **2**, 239 (1961).
- 18) Böttcher, C. J. F., Theory of Electric Polarisation (Amsterdam 1952).
- 19) Reuße, D., Diplomarbeit (Mainz 1969).
- 20) Wilski, H., Makromol. Chem. **150**, 209 (1971).
- 21) Hammer, C. F., T. A. Koch, and J. F. Whitney, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 169 (1959).
- 22) Inoue, M., J. Appl. Polymer Sci. **8**, 2225 (1964).
- 23) Schwörer, U., Dissertation (Stuttgart 1971).
- 24) Gisolf, J. H. und J. A. Juijn, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **239**, 545 (1970).
- 25) Holzmüller, W. und W. Ilberg, Rheol. Acta **5**, 1 (1966).
- 26) Reddish, W., J. Polymer Sci. **C14**, 123 (1966).
- 27) Scott, A. H., D. J. Schreiber, A. J. Curtis, J. I. Lauritzen, and J. D. Hoffman, J. Res. Nat. Bur. Stds. **66A**, 269 (1962).
- 28) Brown, R. G., J. Chem. Phys. **40**, 2900 (1964).
- 29) Hägele, P. C., Dissertation (Ulm 1972).
- 30) Lide, D. R., J. Chem. Phys. **33**, 1879 (1960).
- 31) Schreiber, F., Diplomarbeit (Stuttgart 1969).
- 32) Mielke, W., Diplomarbeit (Stuttgart 1969).
- 33) Hägele, P. C. Diplomarbeit (Stuttgart 1968).
- 34) Fitzgerald, E. R., L. D. Grandine, and J. D. Ferry, J. Appl. Phys. **24**, 650, 911 (1953).
- 35) Slichter, W. P. and D. D. Davis, J. Appl. Phys. **35**, 3103 (1964).

Anschrift der Verfasser:

Dr. B. Stoll und Prof. Dr. W. Pechhold
Abt. f. Exp. Phys. II der Universität Ulm
7900 Ulm, Oberer Eselsberg