

Polymere

Aus dem Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Über Fehlordnungen in Polyäthylen-Einkristallen

Von E. W. Fischer und R. Lorenz

Mit 14 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 8. April 1963)

I. Einleitung

Bekanntlich erhält man von verschiedenen Hochpolymeren bei der Kristallisation aus verdünnter Lösung Einkristalle, die alle die gleichen charakteristischen Merkmale aufweisen: Sie bestehen aus ungefähr 100 Å dicken, regelmäßig begrenzten Lamellen, in denen die Kettenachsen senkrecht oder nahezu senkrecht zur Lamellenebene orientiert sind (1). Daher wurde von Keller (2) ein Modell für die Struktur der Einkristalle vorgeschlagen, das in Abb. 1 für den Fall des Polyäthylens schematisch dargestellt ist.

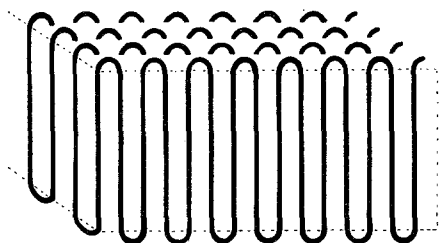


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur eines Polyäthylen-Einkristalls mit regelmäßig gefalteten Molekülketten

Die Moleküle sind an den Deckflächen des plattenförmigen Kristalls regelmäßig gefaltet. Im übrigen wird auf Grund der einkristallartigen Elektronenbeugungsdiagramme dieser Kristalle und wegen des Befundes, daß die seitlichen Begrenzungsflächen häufig niedrigindizierte kristallographische Ebenen sind, angenommen, daß alle Ketten im Inneren der Lamelle im wesentlichen ideal kristallin angeordnet seien.

Für die Molekülfalten in den Deckflächen des Kristalls werden nur etwa 5 Grundeinheiten der Kette benötigt, wovon man sich leicht an Hand eines Stuart-Modells überzeugen kann. Man sollte daher erwarten, daß die Dichte dieser Einkristalle nicht wesentlich von derjenigen abweicht, die man

aus der röntgenographisch ermittelten Elementarzelle berechnen kann. Dies ist nicht der Fall, vielmehr liegen, wie wir zeigen werden, die Dichte und damit der Kristallisationsgrad α im gleichen Bereich wie beim massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylen. Gleich diesem müssen daher auch die „Einkristalle“ einen wesentlichen Anteil an fehlgeordneten Bereichen enthalten.

Vereinzelt wurde bereits früher auf Grund von Dichte- und kalorimetrischen Messungen (3), röntgenographischen Beobachtungen (4) und mechanisch-dynamischen Untersuchungen (5) auf die geringen Unterschiede zwischen dem aus verdünnter Lösung und dem aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylen hingewiesen. Es fehlen jedoch systematische Untersuchungen über den Fehlordnungsgrad der Einkristalle und über dessen Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen. Darüber soll im folgenden berichtet werden. Es wurden Dichtemessungen mit verschiedenen Methoden durchgeführt, ferner wurden die RöntgenstreuKurven dieser Proben ausgewertet. Messungen der Langperiode und einige elektronenmikroskopische Beobachtungen ergänzen das experimentelle Material, an Hand dessen drei Modelle für die Struktur der Polyäthylen-Einkristalle vorgeschlagen und diskutiert werden sollen.

II. Experimentelle Methoden

a) Herstellung der Proben

Zur Verfügung stand ein Niederdruck-Polyäthylen „Marlex 50“ mit einem mittleren Molekulargewicht von 55000 und sehr breiter Molekulargewichtsverteilung. Die Zahl der CH_3 -Gruppen pro 1000 C betrug etwa 0,5. Von dieser Substanz wurden 1%ige Lösungen in Xylol, Oktan, Tetrachloräthylen und Monochlorbenzol bei etwa 120 °C hergestellt. Diese Lösungen wurden unter Rühren zur zehnfachen Menge des reinen Lösungsmittels zugegeben, wobei die Temperatur des Lösungs-

mittels auf die gewünschte Kristallisationstemperatur im Bereich zwischen 30 °C und 80 °C eingestellt wurde. Da bei den tieferen Temperaturen, z. B. bei 30 °C, die erste Trübung, die den Beginn der Kristallisation anzeigt, bereits nach wenigen Sekunden auftritt, wurden die konzentrierten, heißen Lösungen nur tropfenweise zugegeben, um die Temperaturerhöhung des Lösungsmittels während der Mischung möglichst niedrig zu halten. Bei Kristallisationstemperaturen zwischen 60 °C und 80 °C kann man auch die Gesamtmenge der konzentrierten Lösung auf einmal zugeben. Die auf diese Weise entstandenen Kristallsuspensionen wurden je nach Verwendungszweck verschiedenartig weiterbehandelt, wobei stets darauf geachtet wurde, daß eventuell noch vorhandene, nicht auskristallisierte Anteile bei der Weiterbehandlung ausfallen konnten.

Um Präparate zur Dichtemessung im Gradientenrohr und zur Messung der Langperiode herzustellen, wurden die Suspensionen bei der Kristallisationstemperatur filtriert und der entstehende Filterkuchen gut getrocknet. Beim Filtrieren setzen sich die Kristalllamellen orientiert aufeinander ab, so daß ein zusammenhängender dünner Film von dichtgepackten Polyäthylenkristallen entsteht (6). Wir wollen diese Art von Proben im folgenden als „Kristall-Aggregate“ bezeichnen. Das Lösungsmittel kann aus diesen Präparaten durch tagelanges Vakuumtrocknen weitgehend entfernt werden. Der Restgehalt ist kleiner als 0,8%, wie durch Wägung und gaschromatographisch festgestellt wurde.

Zur röntgenographischen Bestimmung des Kristallisationsgrades mußten die Kristallsuspensionen etwas anders behandelt werden, um zu vermeiden, daß sich die flachen Polyäthylen-Lamellen orientiert aufeinander absetzen. Zu diesem Zweck wurde das ursprüngliche Lösungsmittel nur teilweise abfiltriert, bis eine gelartige Masse zurückblieb. Der Rest des Lösungsmittels wurde dann mit Äther ausgewaschen, den wir an der Luft verdampfen ließen. Nach anschließender Vakuumtrocknung ließen sich aus der Probe 3 mm dicke Platten von etwa 1 cm² Größe herausschneiden, an denen die Röntgenmessungen durchgeführt werden konnten. Die völlig regellose Anordnung der Lamellen wurde mit Hilfe von photographischen Röntgenaufnahmen unter verschiedenen Durchstrahlungsrichtungen überprüft.

b) Dichtemessungen

Zur Dichtemessung wurden zwei Methoden angewandt, die sich in erster Linie im Hinblick auf den Zustand der Polyäthylen-Kristalle voneinander unterscheiden. Bei der einen Methode wurde die Dichte der einzelnen Kristalle in der Suspension gemessen, bei der anderen die Dichte der trockenen, festgepackten Kristallaggregate.

Die Dichte der Kristalle in der Suspension wurde nach einer geeignet modifizierten Schwebemethode bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Suspension mehrfach unterteilt, und die Dichten der Suspensionsflüssigkeiten durch Zugabe von Xylol ($\rho = 0,85 \text{ g/cm}^3$) oder Tetrachloräthylen ($\rho = 1,65 \text{ g/cm}^3$) auf bestimmte Werte eingestellt. Anschließend wurden die Suspensionen in einer Laborzentrifuge (Rotordurchmesser 24 cm) mit 10000 U/min eine Stunde lang zentrifugiert. Bei gleicher Dichte von Kristallen und Flüssigkeitsgemisch blieb die gleichmäßige Verteilung der Kristalle im Zentrifugenglas unverändert, andernfalls entmischten sich die Suspensionen. Vor dem Zentrifugieren wurden die Flüssigkeiten mit Hilfe von Glaskügelchen geeicht, deren Dichte auf 1‰ genau bekannt war. Die einzelnen Suspensionsflüssigkeiten unterscheiden sich in ihrer Dichte um jeweils 0,001 g/cm³. Unsere Versuche ergaben, daß nach dem Zentrifugieren immer nur 1 oder 2 Gläser gefunden wurden, in denen die Kristalle gerade

schwebten; man kann also als Fehler für die Dichtewerte $\pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ annehmen. Wie sich bei Kontrollversuchen herausstellte, erfaßt man bei diesen Messungen allerdings nur einen Mittelwert der Dichten. So war es z. B. nicht möglich, Mischungen von Kristallen, die infolge verschiedener Kristallisationstemperatur verschiedene Dichten hatten, vgl. Abb. 2, durch Zentrifugieren voneinander zu trennen. Besondere Sorgfalt wurde auf die Temperaturkonstanz beim Zentrifugieren verwendet. Dazu wurde der Zentrifugemantel mit Hilfe eines Thermostaten gekühlt. Bei geeignet gewählter Temperatur der Kühlflüssigkeit und bei konstanter Umdrehungszahl stellt sich bald eine stationäre Temperatur im Rotor ein. Alle Messungen, auch die Eichungen der Flüssigkeiten und Glaskügelchen, wurden bei $(30,0 \pm 0,1) \text{ °C}$ durchgeführt. Innerhalb dieses Schwankungsbereiches der Temperatur sind die Dichteänderungen des Polyäthylens vernachlässigbar klein.

Die Dichte der getrockneten Kristallaggregate wurde in einem Dichtegradientenrohr gemessen, das mit Mischungen von Dioxan und Propylalkohol gefüllt war. In diesen Flüssigkeiten quillt das Polyäthylen nicht an. Das Gradientenrohr wurde mit den bereits erwähnten Glaskugeln geeicht, die Meßtemperatur betrug wiederum 30 °C. Die Genauigkeit, mit der die Dichte einer Probe, die ihre stationäre Endlage erreicht hat, bestimmt werden kann, ist relativ hoch. Sie wird nur durch die Ablesegenauigkeit der Höhe der Probe im Rohr begrenzt und liegt bei etwa $\pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$. Als wesentlich schlechter erwies sich die Reproduzierbarkeit der Messungen. Bei der oben beschriebenen Herstellung der Kristallaggregate können Hohlräume entstehen, die die Messungen verfälschen. Auch der Restgehalt an Lösungsmitteln und anderen niedermolekularen Substanzen, die bereits im Ausgangsmaterial enthalten sind, kann sich ungünstig auswirken. Aus einer großen Zahl von Einzelmessungen an Proben, von denen die mit groben Packungsfehlern vorher aussortiert wurden, wurde ein mittlerer Fehler von 0,002 g/cm³ gefunden.

Zur Kontrolle wurden auch Pyknometermessungen an den im Lösungsmittel suspendierten Polyäthylen-Einkristallen durchgeführt. Diese Methode ist allerdings wesentlich ungenauer als die Zentrifugenmethode. Bei der Messung kann man die Suspensionen nur bis zu Packungsdichten von etwa 1% anreichern. Wegen dieses geringen Polyäthylen-Gehaltes wirken sich dann jedoch kleine Temperatur- und Dichteschwankungen des Suspensionsmittels ganz erheblich auf die Meßwerte für die Dichte der suspendierten Kristalle aus. Wir erreichten bei unseren Messungen eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,05 \text{ °C}$, die Dichte des reinen Suspensionsmittels bestimmten wir bei jeder Einzelmessung gesondert. Dadurch ließ sich der Schwankungsbereich unserer Meßwerte für die Dichte der Polyäthylen-Einkristalle auch bei dieser Meßmethode auf $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ beschränken. Die Mittelwerte unserer Messungen widersprachen dann nicht den mit der Zentrifugenmethode erhaltenen Ergebnissen.

c) Röntgenographische Messungen

Röntgenstreudiagramme der Kristallaggregate wurden nach dem bekannten Doppelfokussierungsverfahren von Bragg-Brentano mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers der Fa. Berthold aufgenommen, wobei der Kristallmonochromator zwischen Präparat und Zählrohr angeordnet war. Die ebene, ca. 3 mm dicke Probe war von einem Metallrahmen umgeben, durch den die an den Seitenflächen der Probe ein- und austretende Strahlung abgeschirmt wurde. Bei Präparaten mit geringer Absorption läßt sich durch diese Anordnung die Verschmierung der Diagramme merklich verringern.

Zur Messung der Reflexbreiten konnte diese Art von Proben nicht verwendet werden. Man kann nämlich bei der Auswertung der Reflexform die apparativ bedingte Reflexverbreiterung nur dann rechnerisch berücksichtigen, wenn die Packungsdichte des Präparates bekannt ist. Bei der oben beschriebenen Präparationsmethode, die wir benutzten, um jede Anisotropie in der Probe zu vermeiden, ließ sich jedoch die Packungsdichte nicht genügend genau reproduzieren. Zudem war die natürliche Breite der Reflexe so gering, daß die beobachtete Breite praktisch kaum größer als die Apparaturverbreiterung war. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde dem Polyäthylen eine Eichsubstanz beigemischt, deren Reflexe hinreichend schmal sind und in der Nähe der untersuchten Polyäthylen-Reflexe liegen. Quarzpulver mit einer Korngröße von ca. 1μ erwies sich als geeignet.

Die Langperioden wurden an den Kristallaggregaten, die auch zur Dichtemessung im Gradientenrohr benutzt wurden, gemessen. Meistens wurden die Messungen mit einer Kleinwinkelkamera vom *Kratky*-Typ durchgeführt, zu Kontrollmessungen und zur Untersuchung der Orientierung wurde manchmal auch eine Kleinwinkelkamera mit Lochblendensystem benutzt¹⁾.

III. Ergebnisse

a) Dichtemessungen

In Abb. 2 sind die mit der Zentrifugenmethode gewonnenen Ergebnisse der Dichtemessungen an Polyäthylen-Einkristallen wiedergegeben. Alle Werte liegen im Bereich zwischen $0,960 \text{ g/cm}^3$ und $0,975 \text{ g/cm}^3$. Zum

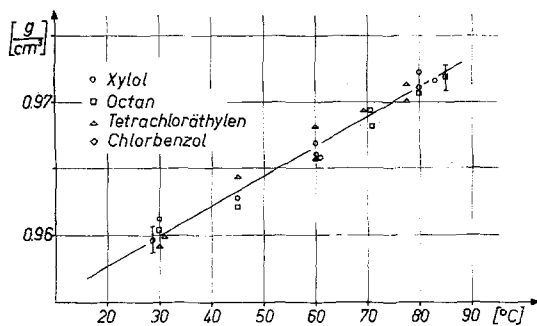


Abb. 2. Dichte von Polyäthylen-Einkristallen, kristallisiert in verschiedenen Lösungsmitteln, in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Gemessen wurde bei 30°C mit der Zentrifugenmethode

Vergleich betrachten wir die sogenannte Röntgendichte, die man aus den röntgenographisch ermittelten Dimensionen der Elementarzelle berechnen kann. Sie beträgt bei 30°C nach Messungen von *Swan* (7) $\rho_{kr} = 0,998 \text{ g/cm}^3$. Die gemessenen Dichten der Polyäthylen-Einkristalle sind also wesentlich niedriger als die von idealen Einkristallen; die Abweichungen liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen.

¹⁾ Für die Durchführung der Langperiodenmessungen danken wir Herrn Dr. G. F. Schmidt herzlich.

Aus Abb. 2 ist ferner zu ersehen, daß die Dichte der Kristalle von der Kristallisationstemperatur abhängt. Näherungsweise nimmt die Dichte von $0,960 \text{ g/cm}^3$ bei 30°C auf $0,971 \text{ g/cm}^3$ bei 80°C linear mit der Kristallisationstemperatur zu. Mit steigender Kristallisationstemperatur wird also die Fehlordnung geringer, was im Hinblick auf die mit steigender Temperatur abnehmende Kristallisationsgeschwindigkeit, d. h. mit günstiger werdenden kinetischen Bedingungen, vernünftig ist. Dagegen hat das Lösungsmittel wenig Einfluß auf die Dichte der Einkristalle. Zwar treten für verschiedene Lösungsmittel bei gleicher Kristallisationstemperatur geringfügige Schwankungen auf, es läßt sich jedoch keine systematische Abhängigkeit der Dichte vom Lösungsmittel erkennen. Auch die Polyäthylen-Konzentration spielt in einem Bereich zwischen $0,01\%$ und $0,1\%$ keine Rolle, wie sich aus Kontrollversuchen ergab.

Die an den getrockneten Kristallaggregaten im Gradientenrohr gemessenen Dichten sind in Abb. 3 dargestellt. Sie stimmen überraschend gut mit den Werten überein, die mit der Zentrifugenmethode gewonnen worden waren. Darauf möchten wir besonders

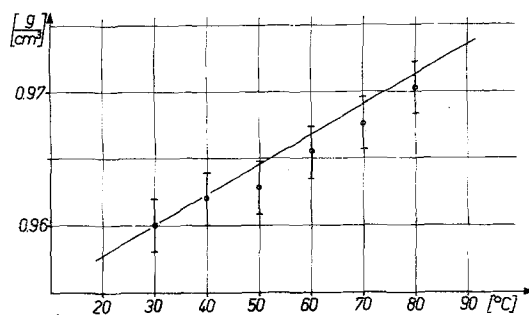


Abb. 3. Dichte von Polyäthylen-Einkristallen, kristallisiert aus verdünnter Xylollösung, in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Gemessen wurde bei 30°C im Gradientenrohr. Die durchgezogene Gerade ist aus Abb. 2 entnommen

hinweisen, weil diese Übereinstimmung für die Diskussion der Meßergebnisse wesentlich sein wird.

Zum Vergleich seien noch einige Dichtewerte von anderen Polyäthylensorten mitgeteilt; die entsprechenden Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. In Zeile 2 ist die Dichte eines Präparates angegeben, das zwar ebenfalls aus einem Niederdruck-Polyäthylen, jedoch von anderer Herkunft als „Marlex 50“ (Zeile 1) hergestellt wurde. Die Dichten der beiden Präparate stimmen gut

überein, interessanterweise zeigen sich jedoch beträchtliche Unterschiede in der morphologischen Struktur der Kristalle, vgl. Abb. 8a und b. Wir werden später noch darauf zurückkommen. Die Probe in Zeile 3 wurde aus einer kurzkettigen, durch Extraktion in n-Heptan gewonnenen Fraktion des Marlex 50 hergestellt. Sie zeigt eine zwar geringfügige, aber deutliche Dichtezunahme. Das gleiche gilt für ein Polyäthylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 5000, das durch Säulenfraktionierung aus Marlex 50 gewonnen worden war (8). Dagegen ergibt ein sehr hochmolekulares Polymethylen, wenn man es ebenfalls bei 80 °C aus Xylol kristallisiert, eine etwas geringere Dichte (Zeile 5). Der Einfluß des Molekulargewichtes scheint jedoch nicht sehr groß zu sein. Unterschiede im Verzweigungsgrad wirken sich dagegen stark auf die Dichte aus. So hat ein Hochdruck-Polyäthylen mit 30 CH₃-Gruppen auf 1000 C-Atome (Zeile 6) nur eine Dichte von 0,925 g/cm³ bei Kristallisation aus verdünnter Xylollösung.

In der Tab. 1 sind auch noch einige Werte für Proben, die aus der Schmelze kristallisiert wurden, aufgeführt. Ein Vergleich zeigt, daß die Dichteunterschiede gegenüber den aus verdünnter Lösung entstandenen Einkristallen nicht sehr groß sind. Insbesondere sieht man aus den in Zeile 9 und 10 aufgeführten Messungen von Mandelkern et al. (9), daß bei isothermer Kristallisation aus der Schmelze gleiche und sogar größere

Tabelle 1

Dichtewerte für andere Polyäthylensorten, gemessen mit der Zentrifugenmethode (Zeile 1–6) oder im Gradientenrohr (Zeile 7–8) bei 30 °C.

Zeile 9 und 10 nach Mandelkern et al. (9)

Nr.	Polyäthylen-Sorte	Kristallisations-Bedingungen	Dichte (g/cm ³)
1	Marlex 50	bei 80 °C aus Xylol	0,971
2	Niederdruck-Polyäthylen anderer Herkunft und anderer Morphologie	bei 80 °C aus Xylol	0,971
3	niedermolek. Fraktion der Heptan-Extraktion	bei 80 °C aus Heptan	0,973
4	Fraktion mit M ≈ 5000	bei 80 °C aus Xylol	0,975
5	Polymethylen	bei 80 °C aus Xylol	0,969
6	Hochdruck-Polyäthylen 30 CH ₃ /1000 C Lupolen 1800 M	bei 33 °C aus Xylol	0,925
7	Niederdruck-Polyäthylen Lupolen 6001 L	aus der Schmelze abgeschreckt	0,960
8	Niederdruck-Polyäthylen Lupolen 6001 L	langsam abgekühlt	0,968
9	Niederdruck-Polyäthylen nach (9)	bei 125 °C aus der Schmelze	0,978
10	Niederdruck-Polyäthylen nach (9)	bei 130 °C aus der Schmelze	0,983

Dichten erzielt werden können als bei der Kristallisation aus verdünnter Lösung.

Aus der gemessenen Dichte ρ der Proben bzw. aus dem spez. Volumen $v = 1/\rho$ kann man nach der bekannten Beziehung

$$\alpha = \frac{m_{kr}}{m} = \frac{v_{am} - v}{v_{am} - v_{kr}} \quad [1]$$

den kristallinen Massenanteil α berechnen. Dabei sind v_{am} und v_{kr} die spez. Volumina der kristallinen bzw. der amorphen Phase. Wir betrachten α und den durch $\beta = 1 - \alpha$ definierten „amorphen Anteil“ zunächst lediglich als Kenngrößen zur Charakterisierung unserer Proben, ohne dabei anzunehmen, daß sich die Struktur der Polyäthylen-Einkristalle durch das bei der Ableitung von Gl. [1] zugrunde liegende Zweiphasenmodell beschreiben ließe. In Abb. 4 ist der aus den Dichtewerten berechnete amorphe Anteil zum Vergleich mit den röntgenographisch ermittelten Werten, von denen der nächste Abschnitt handelt, aufgetragen. Bei der Berechnung wurde der bereits erwähnte Wert $\rho_{kr} = 0,998$ g/cm³ für die Dichte der kristallinen Phase benutzt. Für die Dichte der amorphen Phase wurde der Wert $\rho_{am} = 0,866$ g/cm³ angenommen, der sich durch Extrapolation aus den im folgenden Abschnitt beschriebenen Röntgenmessungen ergibt.

b) Röntgenographische Kristallisationsgrade

Ähnlich wie bei der Berechnung des Kristallisationsgrades aus den Dichtewerten wurde auch bei der Auswertung der Röntgenstreuernkurven vom Zweiphasenmodell ausgegangen. Um das Verhältnis $\alpha = m_{kr}/m$ der Masse der kristallinen Phase zur Gesamtmasse zu bestimmen, wurde zunächst von den gemessenen Streukurven im Winkelbereich zwischen $\theta_1 = 5^\circ$ und $\theta_2 = 16^\circ$ der kontinuierliche Untergrund durch eine gerade Linie abgetrennt. Der Untergrund besteht ausschließlich aus inkohärent gestreuter Intensität, wie eine Abschätzung ergab²⁾).

²⁾ Um genügend hohe und zeitlich stabile Streuintensität zu erhalten, mußte der Monochromator so justiert werden, daß der durchgelassene Wellenlängenbereich mindestens $\Delta\lambda = 0,1$ Å betrug. Daher fällt bis zu einem Streuwinkel von 30° auch die gesamte inkohärente Compton-Streuung ins Zählrohr.

³⁾ Zur Abschätzung wurde nach Ruland (10) vorausgesetzt, daß die integrale Streuintensität innerhalb des angegebenen Winkelbereiches unabhängig von der molekularen Anordnung ist. Mit dieser Voraussetzung läßt sich das Verhältnis der integralen inkohärenten Streuintensität zur integralen Streuintensität im angegebenen Winkelbereich berechnen. Bei bekannter Winkelabhängigkeit der Compton-Streuung kann diese dann von der kohärenten Streuung abgetrennt werden, was wir mit der erwähnten geraden Linie taten.

Die darüber liegende Intensitätsfläche wurde in der üblichen Weise in Reflexintensität $I_{\text{exp}}^{\text{Re}}$ und Halointensität $I_{\text{exp}}^{\text{Ha}}$ zerlegt. Aus diesen Intensitäten kann man den Kristallisationsgrad α durch Integration bestimmen, wobei jedoch die gemessenen Intensitätskurven mit mehreren Faktoren zu multiplizieren sind. Zunächst muß I_{exp} mit dem Polarisationsfaktor P und dem Absorptionsfaktor A , die beide winkelabhängig sind, korrigiert werden:

$$I(\theta) = \frac{1}{P(\theta) A(\theta)} I_{\text{exp}}(\theta). \quad [2]$$

Ferner ist bei der Integration zu berücksichtigen, daß die streuende Masse jeder Phase nicht proportional zum Integral über den Streuwinkel, sondern proportional dem Integral über die Intensitätsverteilung im reziproken Raum ist:

$$m \sim \int_0^\infty I(k) dk. \quad [3]$$

Dabei ist k der Ausbreitungsvektor, dessen Betrag durch

$$|k| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad [4]$$

gegeben ist. Bei statistisch regelloser Anordnung der kristallinen Bereiche hängt die Intensitätsverteilung $I(k)$ nur vom Betrag $|k|$ ab. Daher kann man in diesem Fall über die Kugelschale zwischen θ und $\theta + d\theta$ im reziproken Raum integrieren. Außerdem ist es für unseren Zweck, nämlich das Massenverhältnis verschiedener Phasen des gleichen Stoffes zu bestimmen, in guter Näherung ausreichend, die Integration nur über den begrenzten, geeignet gewählten Winkelbereich $5^\circ \leq \theta \leq 16^\circ$ zu erstrecken. Dieses Verfahren ist allgemein üblich (11), *Ruland* (10) hat dafür eine theoretische Begründung gegeben. Man erhält also

$$m \sim \int_{\theta_1}^{\theta_2} I(\theta) \sin^2 \theta \cos \theta d\theta. \quad [5]$$

Zur Berechnung des Kristallisationsgrades müßten also die Integrale

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{I_{\text{exp}}(\theta)}{P(\theta) A(\theta)} \sin^2 \theta \cos \theta d\theta \quad [6]$$

durch Umzeichnen der Streukurven und anschließendes Planimetrieren sowohl für $I_{\text{exp}}^{\text{Re}}$ als auch für $I_{\text{exp}}^{\text{Ha}}$ bestimmt werden. Bei der praktischen Auswertung braucht man dieses umständliche Verfahren in vielen Fällen nicht durchzuführen. Man kann nämlich für

sich nur um konstante, d. h. nicht winkelabhängige Faktoren unterscheidende Intensitätsverteilungen das Integral in Gl. [6] durch

$$K \cdot \int_{\theta_1}^{\theta_2} I_{\text{exp}}(\theta) d(\theta) \quad [7]$$

ersetzen, wobei K gerade durch das Verhältnis der Integrale in [6] und [7] definiert ist. Der Faktor K hat verschiedene Werte, je nachdem, ob er sich auf die in den Halo oder die in die Reflexe gestreute Intensität $I_{\text{exp}}^{\text{Re}}$ bzw. $I_{\text{exp}}^{\text{Ha}}$ bezieht.

Zur näherungsweise Berechnung von K haben wir den Ausdruck

$$\frac{\sin^2 \theta \cos \theta}{P(\theta) A(\theta)}$$

in eine Potenzreihe um den Winkel $\theta = 10,8^\circ$, d. h. um den Streuwinkel des stärksten Reflexes entwickelt und die Reihe nach dem quadratischen Glied abgebrochen. Die Integration dieser Reihe mit den auf die Fläche eins normierten Intensitätsverteilungen $I_{\text{exp}}^{\text{Re}}$ und $I_{\text{exp}}^{\text{Ha}}$ liefert die gesuchten Faktoren K . Die darin eingehenden ersten beiden Momente der Verteilungen haben wir in erneuter Näherung durch die Lage des Maximums und das Quadrat der Halbwertsbreite ersetzt. Für die von uns benutzte Apparatur – der Faktor K hängt z. B. von den Abmessungen der Probe ab – erhielten wir für den Kristallisationsgrad α die Beziehung⁴⁾ ⁵⁾

$$\alpha = \frac{1,04 F_{\text{Re}}}{1,04 F_{\text{Re}} + 0,92 F_{\text{Ha}}}, \quad [8]$$

wobei F_{Re} und F_{Ha} die planimetrierten Flächen über die experimentellen Streukurven bedeuten:

$$F_{\text{Re}} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} I_{\text{exp}}^{\text{Re}} d\theta \quad F_{\text{Ha}} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} I_{\text{exp}}^{\text{Ha}} d\theta. \quad [9]$$

⁴⁾ Beim üblichen Verfahren zur Bestimmung eines röntgenographischen Kristallisationsgrades werden die numerischen Faktoren in Gl. [8] weggelassen. Der dadurch hervorgerufene relative Fehler des amorphen Massenanteils steigt mit abnehmendem amorphen Anteil bis auf 11%. Dieser an und für sich geringe Fehler macht sich bemerkbar, wenn man genaue Bestimmungen des Kristallisationsgrades des gleichen Materials mit verschiedenen Röntgenapparaturen durchführt. Auch die Extrapolation von gemessenen Eigenschaften, z. B. der Dichte, von Proben verschiedener Kristallisationsgrade auf den Kristallisationsgrad 100% kann zu unerklärlichen Ergebnissen führen.

⁵⁾ Aus völlig anderen Überlegungen heraus haben *Hendus* und *Schnell* (12) für den Kristallisationsgrad eine ähnliche Formel wie Gl. [8] hergeleitet. Diese Autoren geben im Gegensatz zu uns der Fläche des Halos ein größeres Gewicht. Eine ausführliche Diskussion dazu wird an anderer Stelle erfolgen (22).

Die auf diese Weise ermittelten „amorphen Anteile“ $\beta = 1 - \alpha$ der untersuchten Polyäthylenproben sind in Abb. 4 in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur aufgetragen. Das Diagramm zeigt, daß diese Werte um etwa 10% höher liegen als die aus den Dichten berechneten amorphen Anteile. Der Unterschied liegt außerhalb der Meßfehler der beiden Methoden. Dieses

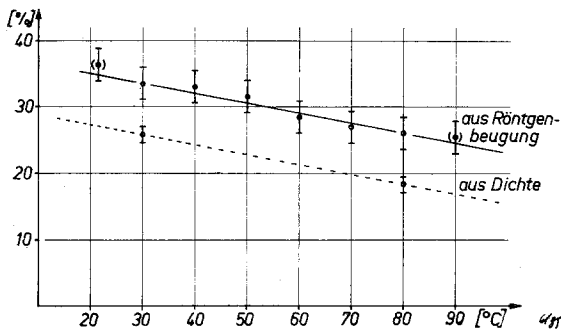


Abb. 4. „Amorpher Anteil“ der Polyäthylen-„Einkristalle“ in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur, einmal berechnet aus den Dichtewerten der Abb. 2, zum anderen ermittelt aus den Röntgenstreukurven

Ergebnis, daß man röntgenographisch einen kleineren Kristallisationsgrad findet als aus Dichtemessungen, kann man verschieden erklären. Erstens könnte die bei der Auswertung getroffene übliche Voraussetzung, daß sich das Streudiagramm additiv aus den Anteilen zweier Phasen zusammensetzt, nicht zutreffend sein. Zweitens kann man die Abweichung aber auch darauf zurückführen, daß beim Planimetrieren der Streukurve des Halos auch ein Teil der von den kristallinen Bereichen gestreuten Intensität miterfaßt wird. Dieser Anteil, der also eigentlich den Reflexfüßen zuzuordnen wäre, rührt von den thermischen und sonstigen parakristallinen Störungen der Kristallite her. Wir wollen uns nicht näher mit diesem prinzipiellen Fehler unserer Methode befassen, da es hier weniger auf den Absolutwert des Kristallisationsgrades ankommt als vielmehr auf das grundlegende Ergebnis, daß sich der amorphe Anteil der Polyäthylen-Einkristalle auch röntgenographisch nachweisen läßt. Man kann die mit beiden Methoden gewonnenen Meßwerte leicht aneinander angleichen, indem man die röntgenographischen Kristallisationsgrade der verschiedenen Proben gegen ihre spezifischen Volumina aufträgt, die dabei entstehende Gerade bis zum spezifischen Volumen $v_{kr} = 1,002 \text{ cm}^3/\text{g}$ verlängert und dieser fiktiven Probe einen röntgenographi-

schen Kristallisationsgrad $\alpha = 100\%$ zuordnet. Durch diese Anpassung fallen die beiden Geraden in Abb. 4 zusammen. Das Verfahren wird dadurch gerechtfertigt, daß die Extrapolation der Geraden auf $\alpha = 0\%$ zum spez. Volumen $1,155 \text{ cm}^3/\text{g}$ der amorphen Phase führt. Eine ähnliche Methode, den Kristallisationsgrad α aus dem Zusammenhang zwischen röntgenographischen Daten und Dichtemessungen zu ermitteln, wurde bereits von Hendus u. Schnell (12) angewandt, jedoch werden bei unserem Verfahren sowohl die oben angeführten Korrekturen, als auch der von den Störungen des Gitters herrührende kontinuierliche Untergrund berücksichtigt. Dies wird ausführlich an anderer Stelle erläutert (22).

c) Auswertung der Reflexbreiten

Bei allen aus der Schmelze kristallisierten Hochpolymeren stellt man eine beträchtliche Verbreiterung der Röntgeninterferenzen fest. Sie wird vielfach auf die geringe Größe der Kristallite zurückgeführt. Bei einem Vergleich der Streukurven, die wir zur Bestimmung des Kristallisationsgrades der Polyäthylen-Einkristalle verwendeten, mit den Streukurven von schmelzkristallisiertem Material fiel auf, daß sich die Linienbreiten nicht wesentlich voneinander unterscheiden, obwohl man wegen der Größe der aus verdünnter Lösung gewonnenen Einkristalle scharfe Röntgenlinien erwarten sollte. Daher wurden die Reflexbreiten und ihre Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur untersucht, wobei die Messungen an den oben beschriebenen, mit Quarzpulver vermischten Proben durchgeführt wurden.

Bei der Auswertung der Streukurven wurde angenommen, daß der intensive (1011)-Reflex des Quarzes eine vernachlässigbar kleine Linienbreite hat, d. h. daß die Breite dieses Reflexes mit der Apparate-Verbreiterung, die durch Größe und Anordnung der Blenden, sowie durch Größe und Beschaffenheit der Probe bestimmt ist, identisch sei. Um den Einfluß der Apparate-Verbreiterung rechnerisch zu eliminieren, wurde weiterhin angenommen, daß sich sowohl die „wahren“ Polyäthylenreflexe als auch die Apparatefunktion durch Gauß-Kurven darstellen lassen. Für diesen Fall gilt

$$B^2 = (\Delta\theta)^2 + b^2, \quad [9]$$

wobei B die gemessene Halbwertsbreite, $\Delta\theta$ die „wahre“ Halbwertsbreite des Reflexes und b die Halbwertsbreite der Apparatefunktion bedeuten.

Aus den Breiten $\Delta\theta$ der Reflexe läßt sich bekanntlich auf Grund der einfachen Beziehung

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2L \cos \theta} \quad [10]$$

eine „scheinbare Teilchengröße L “ berechnen. In Abb. 5 ist die aus den Halbwertsbreiten der (110)- und (200)-Reflexe berechnete Teilchengröße für die Polyäthylen-Einkristalle in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur dargestellt. Falls keine anderen Ursachen für die Linienverbreiterung vorhanden sind, wie z. B. Gitterstörungen irgendwelcher Art, geben die Werte in Abb. 5 die mittlere Ausdehnung der kohärent streuenden Gitterbereiche, d. h. die wahre Teilchengröße, in Richtungen senkrecht zur Kettenachse an.

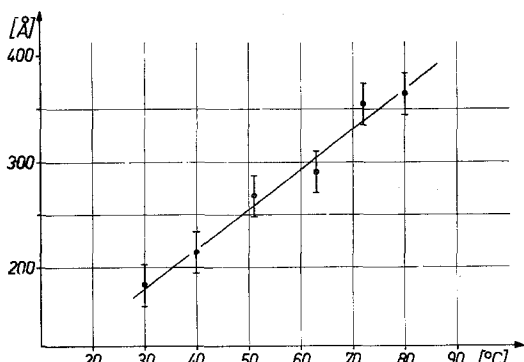


Abb. 5. Scheinbare Teilchengröße senkrecht zur Kettenrichtung des aus 0,1%iger Xylollösung kristallisierten Polyäthylens in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur

Selbst unter der Voraussetzung, daß die Linienverbreiterung ausschließlich durch den Teilchengrößeneffekt verursacht wird, darf man jedoch die Bedeutung der absoluten Zahlenwerte für L , die sich nach diesem Verfahren ergeben, nicht überschätzen. Bei den Ableitungen der Gl. [9] und [10] werden eine Reihe von Voraussetzungen eingeführt, die wir hier nicht alle erwähnt haben und die nur durch sehr aufwendige Versuche geprüft werden könnten. Die absoluten Werte könnten daher auch größer sein als hier angegeben, und zwar etwa bis um das Doppelte. Die Methode liefert dagegen genügend genaue Ergebnisse, um die relativen Teilchengrößen von Proben miteinander zu vergleichen, die unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen hergestellt worden sind. So ist ohne Zweifel die scheinbare Teilchengröße der Einkristalle mit einer Kristallisationstemperatur von 80 °C ungefähr doppelt so groß wie bei 30 °C.

In Tab. 2 sind noch einige andere Meßwerte aufgeführt. Bei der Auswertung des (002)-Reflexes der aus verdünnter Xylollösung bei 80 °C kristallisierten Einkristalle (Zeile 2) ergab sich nach der gleichen Methode eine scheinbare Teilchengröße von 100 Å in Richtung der Kettenachsen. Dieser Wert liegt etwas niedriger als der aus der Langperiode ermittelte (120 Å). Bei den aus der Schmelze kristallisierten Proben (Zeile 3 und 4) erhält man eine scheinbare Teilchengröße, die im gleichen Bereich liegt wie bei Kristallisation aus verdünnter Lösung.

Tabelle 2

Scheinbare Teilchengrößen L bei lösungs- und schmelzkristallisierten Proben von Niederdruck-Polyäthylen Marlex 50

Nr.	Kristallisationsbedingungen	Scheinbare Teilchengröße L
1	aus verdünnter Xylollösung bei 80 °C	senkrecht zur Kettenachse 360 Å
2	aus verdünnter Xylollösung bei 80 °C	in Richtung der Kettenachse 100 Å
3	aus der Schmelze schnell abgekühlt	senkrecht zur Kettenachse 320 Å
4	aus der Schmelze langsam abgekühlt	senkrecht zur Kettenachse 350 Å

d) Langperioden

Die Langperioden P der Kristallaggregate, deren Dichte im Gradientenrohr gemessen worden war, wurden aus der Lage der Reflexe in den Röntgenkleinwinkel-aufnahmen nach der Braggschen Gleichung berechnet. In allen Fällen traten mehrere Ordnungen der Langperioden-Interferenzen auf. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 wiedergegeben. Die

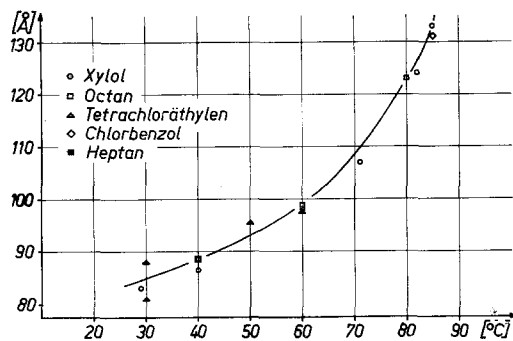


Abb. 6. Langperioden der Kristallaggregate in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur

Langperiode steigt mit zunehmender Kristallisationstemperatur an und ist praktisch unabhängig vom Lösungsmittel, wie schon früher festgestellt wurde (13). Sie verhält sich so ähnlich wie die Dichte. Daher ergibt

sich auch aus den Meßwerten, daß das Produkt

$$(\rho_{kr} - \rho) \cdot P \approx 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ g/cm}^2 \quad [11]$$

bei allen Proben annähernd eine Konstante ist. Wir werden später auf diese Beziehung zurückkommen.

e) Elektronenmikroskopische Beobachtungen

Über die morphologische Struktur des aus verdünnter Lösung kristallisierten Polyäthylens und über ihre Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen ist schon mehrfach berichtet worden (1, 14, 15). Im Zusammenhang mit unseren Messungen sei hier nur auf den interessanten Befund hingewiesen, daß sowohl die Dichte als auch der röntgenographisch ermittelte Kristallisationsgrad weitgehend unabhängig von der im Elektronenmikroskop sichtbaren Gestalt der Einkristalle sind. So haben z. B. die in den Abb. 7a und b wiedergegebenen Einkristalle, die bei gleicher Kristallisationstemperatur aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert worden waren, innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche Dichte (vgl. Abb. 2), obwohl sich ihre morphologischen Strukturen weitgehend voneinander unterscheiden. Auch bei anderen Kristallisationstemperaturen wurde festgestellt, daß das Lösungsmittel großen Einfluß auf die Gestalt der Einkristalle hat, sich jedoch nicht auf den Kristallisationsgrad auswirkt. Ähnliches gilt auch für den Einfluß der Molekülstruktur. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei zwei Niederdruckpolyäthylenen verschiedener Herkunft bei gleichen Kristallisationsbedingungen auch die gleichen Dichten gemessen wurden (vgl. Tab. 1) und daß trotzdem, wie die Abb. 8a und b zeigen, erhebliche Unterschiede im Habitus der Einkristalle auftreten. Anscheinend wirken sich geringfügige Unterschiede der Molekülstruktur, z. B. kleine Verschiedenheiten in der Zahl der Verzweigungen, weitgehend auf die morphologische Struktur aus, während der Kristallisationsgrad erst auf weitaus größere Änderungen anspricht.

IV. Diskussion der Meßergebnisse

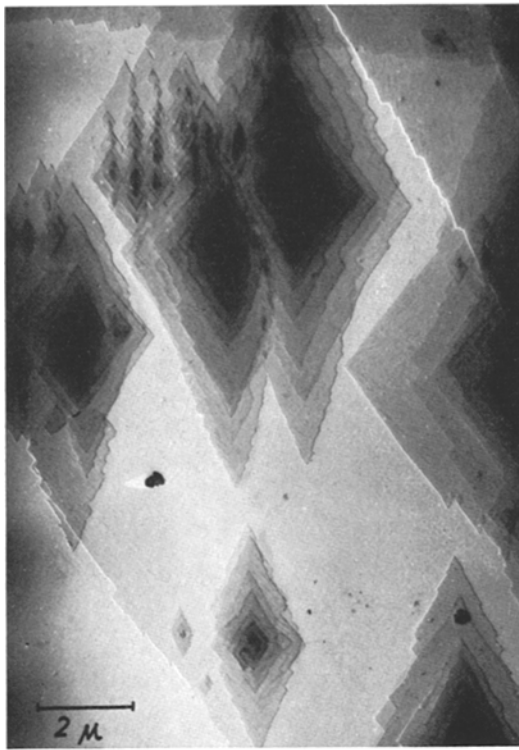
Für den Kristallisationsgrad α des aus verdünnter Lösung kristallisierten Polyäthylens wurden, wie wir gezeigt haben, mit drei voneinander unabhängigen Methoden nahezu übereinstimmende Werte gemessen. Daher kann man weitgehend die Möglichkeit ausschließen, daß diese Ergebnisse durch methodische Fehler verfälscht worden seien, obwohl gegen jede der von uns verwendeten

Methoden einige Einwände gebracht werden könnten. Jede dieser Fehlermöglichkeiten, z. B. adsorbierte Glasblasen bei der Zentrifugenmethode, Lösungsmittelreste bei der Röntgenstreuung oder Packungsfehler der Kristallaggregate bei der Dichtemessung im Gradientenrohr, läßt sich jedoch bezüglich ihres Einflusses auf jede der drei Methoden abschätzen, und man kommt dabei zu dem Ergebnis, daß nur bei einer sehr unwahrscheinlichen Kombination verschiedener methodischer Fehler übereinstimmende Meßwerte auftreten können. So ist allein schon die Existenz eines Halos im Röntgendiagramm, dessen Intensitätsmaximum von den Reflexen zu kleineren Streuwinkeln hin verschoben ist, ein Hinweis dafür, daß in den Polyäthylen-Einkristallen einige Ketten lockerer als im Kristallgitter gepackt sein müssen, d. h. daß ein Dichtedefekt vorhanden ist.

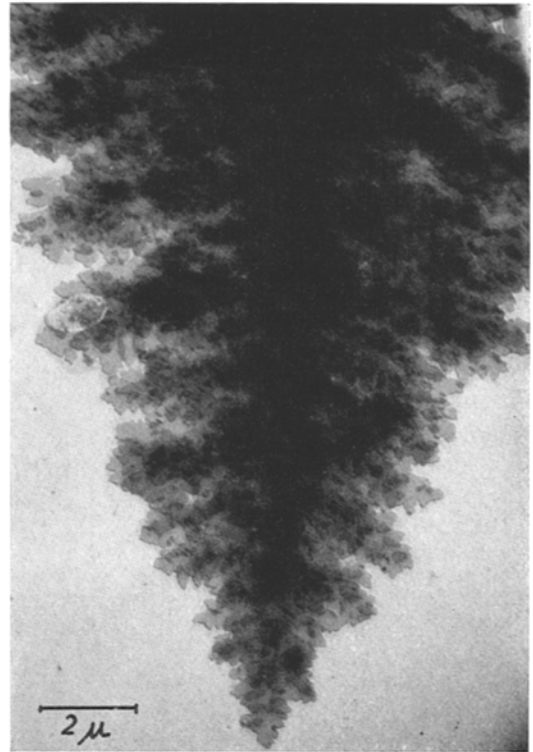
Nehmen wir also unsere Meßwerte als richtig an, so können wir zusammenfassend feststellen, daß die aus verdünnter Lösung kristallisierten Polyäthylen-Einkristalle keineswegs ideal kristallin sind, wie man auf Grund der morphologischen Beobachtungen vermuten könnte. Vielmehr unterscheiden sie sich weder im Kristallisationsgrad noch in der *scheinbaren* Kristallitgröße wesentlich von dem aus der Schmelze kristallisierten Material. Auch die Abhängigkeit dieser Größen von der Kristallisationstemperatur zeigt keine prinzipiellen Unterschiede, wobei man in Betracht ziehen muß, daß der zur Verfügung stehende Temperaturbereich relativ eng begrenzt ist.

Die bisherige Vorstellung über die Struktur der Einkristalle ist mit diesen Ergebnissen nicht verträglich. Man sieht leicht ein, daß eine Lamelle mit regelmäßigen Faltungsbögen entsprechend der Abb. 1 und mit ideal kristallinem Lamellen-Inneren eine Dichte besitzen sollte, die mindestens gleich oder sogar größer ist als die ideale Röntgendichte ρ_{kr} . Denkt man sich nämlich die Faltungsbögen aufgeschnitten und ordnet die an den Bögen beteiligten Kettenglieder in das Gitter ein, so besitzt dieser ideale Kristall ein etwas größeres Volumen, d. h. eine etwas kleinere Dichte, als die Lamellen.

Um unsere Ergebnisse zu deuten, möchten wir im folgenden drei Modelle für die Struktur der Polyäthylen-Einkristalle zur Diskussion stellen. Leider kann allein auf Grund der hier beschriebenen Messungen noch nicht zwischen diesen drei Möglichkeiten entschieden werden. Wenn wir sie trotzdem ausführlich

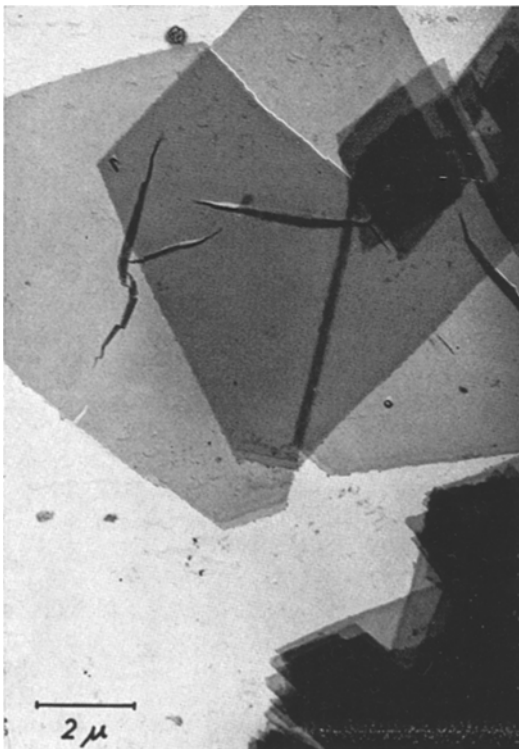


a)

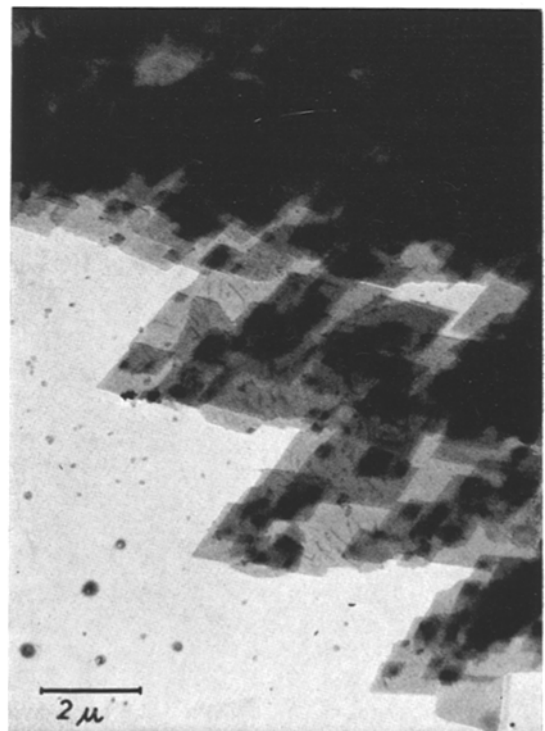


b)

Abb. 7. Beispiel für den Einfluß des Lösungsmittels auf die morphologische Struktur. Marlex 50 kristallisiert in 0,1 Vol%iger Lösung bei 70 °C. a) aus Tetrachloräthylen – b) aus Oktan



a)



b)

Abb. 8. Zwei verschiedene Polyäthylensorten, kristallisiert aus 0,1%iger Xylollösung bei 80 °C. a) Marlex 50 – b) Niederdruck-Polyäthylen anderer Herkunft

erörtern, so vor allem aus dem Grunde, weil diese Modelle nicht nur für die sogenannten Einkristalle, sondern auch auf die Struktur des massiven, aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylens zutreffen könnten. Es sei daran erinnert, daß das bekannte Fransenmicellen-Modell, mit welchem im allgemeinen die Struktur massiver, teilkristalliner Hochpolymerer beschrieben wird, sich im wesentlichen auf zwei experimentelle Tatsachen stützt: Der Kristallisationsgrad, gemessen mittels Dichte, Röntgenstreuung und anderer Methoden, ist kleiner als eins, und die Kristallitgröße, gemessen aus Linienverbreiterung und mittels Röntgenkleinwinkelstreuung, beträgt nur einige Hundert Ångström. Gerade bezüglich dieser beiden Merkmale unterscheiden sich aber die Polyäthylen-Lamellen nicht wesentlich vom massiven Material. Andererseits wurden auch im massiven Polyäthylen Lamellenstrukturen gefunden (16). So gibt es zumindest auf Grund der hier untersuchten Eigenschaften keinen Anlaß mehr, prinzipielle Unterschiede in der Struktur des aus verdünnter Lösung und aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylens anzunehmen.

Die hier zur Diskussion stehenden Modelle wollen wir abkürzend als „Mosaikblock-Struktur“, „Kristall mit Leerstellen“ und „Kristall mit amorphen Deckschichten“ bezeichnen.

Beim ersten Modell wird angenommen, daß die Lamellen aus einzelnen Mosaikblöcken aufgebaut sind, die infolge von Schwankungen des gegenseitigen Abstandes inkohärent streuen. In den Gebieten zwischen den Blöckchen sind die Polyäthylenketten nicht kristallin geordnet, sie verursachen den Halo im Röntgenstreudiagramm und den Dichte-

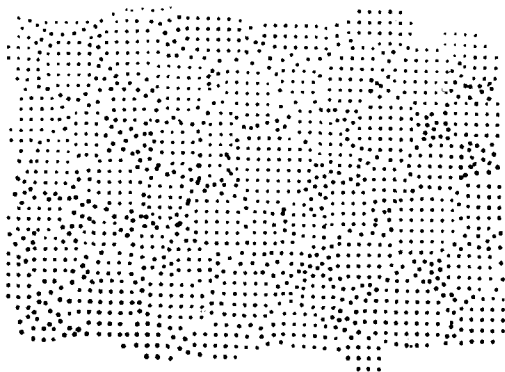


Abb. 9. Zweidimensionales Modell der Struktur eines Kristalls, der aus einzelnen Kristalliten mit dazwischenliegenden amorphen Bereichen zusammengesetzt ist (Mosaikblock-Struktur), nach *Hosemann* (17)

defekt. Ein für lichtoptische Analogieveruche geeignetes zweidimensionales Modell dieser Struktur ist in Abb. 9 nach *Hosemann* (17) wiedergegeben. Der Kristallisationsgrad α ist bei diesem Zweiphasen-Modell durch das Verhältnis der Zahl der in den Mosaikblöcken angeordneten CH_2 -Gruppen zur Gesamtzahl derselben gegeben. Die Reflexverbreiterung rührt von der geringen Größe der Mosaikblöckchen her. Mit diesem Modell übereinstimmend ist unser Befund, daß die gemessene Kristallitgröße L mit wachsendem Kristallisationsgrad zunimmt, vgl. Abb. 5. Für die amorphe Schicht zwischen den Blöckchen kann man aus den Meßwerten eine Dicke von 30 bis 50 Å berechnen.

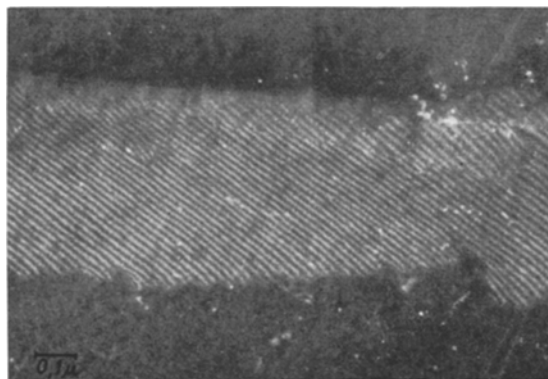


Abb. 10. Moiré-Muster von Polyäthylen-Kristallen, Dunkelfeldaufnahme im Licht des (110)-Reflexes

Zugunsten dieses Modells sprechen elektronenmikroskopische Beobachtungen von *Holland* und *Lindemeyer* (14), nach denen es möglich sein könnte, daß die Kristalle zunächst in Form von fein verästelten Dendriten wachsen und ihre endgültige Lamellenform erst dadurch erhalten, daß das Polyäthylen nach und nach zwischen den Dendritenästen ankrystallisiert. Ähnliches wurde auch von *Kobayashi* beobachtet (18). Trotzdem halten wir das Modell der Mosaikblockstruktur aus mehreren Gründen für unzutreffend. Ein wichtiger Einwand dagegen stützt sich auf die Existenz der Moirémuster, die man bei der elektronenmikroskopischen Abbildung von übereinanderliegenden und um kleine Winkel gegeneinander verdrehten Polyäthylenlamellen findet (19). Ein Beispiel dafür ist in der Abb. 10 wiedergegeben. Ein solches Moiré-Streifensystem über ein Gebiet von mehreren μ Ausdehnung kann nur dann zustande kommen, wenn die beiden sich überschneidenden Lamellen aus zusammenhängenden, kohärent streuenden Gitterbereichen von mindestens dieser Größe aufgebaut sind.

Auch die häufig zu beobachtende Regelmäßigkeit der seitlichen Begrenzung der Lamellen spricht gegen die Annahme einer Mosaikstruktur mit relativ dicken amorphen Schichten zwischen den Kristalliten. Insbesondere gilt dies für die von *Bassett* und *Keller* und anderen Autoren (15) beschriebenen Hohlpyramiden, die man sich dadurch entstanden denkt, daß die in der (110)-Ebene aufeinanderfolgenden Ketten jeweils um eine Grundeinheit in der Höhe gegeneinander verschoben sind. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß in einer komplizierten und symmetriellosen Struktur größere amorphe Bereiche im Sinne unseres Modells eingebaut sind.

Diese Einwände entfallen bei einem anderen Modell, das wir als „Kristall mit Leerstellen“ bezeichnen wollen. Hier soll die gesamte Lamellen aus einem einzelnen, kohärent streuenden Einkristall bestehen, der jedoch eine größere Anzahl von Leerstellen enthält; d. h. im Kristall sind weniger Kettenglieder enthalten als im gleichgroßen Idealkristall. Der prozentuale Anteil an Leerstellen ist gegeben durch die prozentuale Abweichung der gemessenen von der idealen Dichte. Für unsere Proben folgt aus den Dichtemessungen ein Leerstellen-Anteil von 2,5% bis 4%, je nach Kristallisationstemperatur. Ferner wird angenommen, daß die Polyäthylenketten in der Umgebung jeder Leerstelle aus ihrer Ideallage in der Weise verschoben sind, daß sie ähnlich wie eine amorphe Phase streuen. Berücksichtigt man nur die nächsten Nachbarn, im Falle des Polyäthylens sind es sechs, so folgt aus dem angegebenen Leerstellen-Anteil, daß etwa 15% bis 24% der Kettenglieder nicht mehr zur Streuung des kristallinen Gitters beitragen. Um dieses Modell zu veranschaulichen, ist in Abb. 11 wiederum ein zweidimensionales Schema dieser Struktur aufgezeichnet. Es unterscheidet sich auf den ersten Blick wenig von Abb. 9, die unterschiedliche Ausdehnung der Kohärenzbereiche wird jedoch deutlich, wenn man die Zeichnungen neigt und in Richtung einer diagonalen Gittergeraden betrachtet.

Während sich die Dichte eines Modellkristalls, der nach dem Schema der Abb. 11 aufgebaut ist, sofort angeben läßt, ist die Auswertung der Röntgenstreu曲ven hier nicht mehr so einfach wie bei unserem ersten Modell. Im Gegensatz zur Mosaikblock-Struktur liegt nämlich jetzt ein *Einphasen-*Modell vor in dem Sinne, daß das Streudiagramm sich nicht mehr einfach als

Summe der Einzelintensitäten darstellen läßt, die von den Ketten in den zwei verschiedenen Ordnungszuständen gestreut werden. Die Ursache dafür liegt in der Ausdehnung der Fehlstellen, die nicht mehr groß gegenüber dem seitlichen Abstand der Kettenglieder ist. Das Verfahren zur Auswertung der Streukurven und Reflexbreiten, das man im Falle eines Kristalls mit den beschriebenen speziellen Störungen anzuwenden hat, wird z. Zt. von uns bearbeitet. Zur Demonstration seien hier jedoch noch zwei Aufnahmen von lichtoptischen „*Debye-Scherrer-Diagrammen*“ wiedergegeben. In Abb. 12a ist das Beugungsbild der rotierenden Abb. 11,

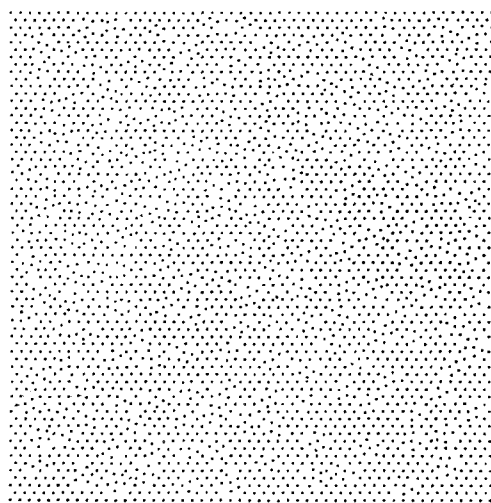


Abb. 11. Zweidimensionales Modell eines Kristalls mit Leerstellen

d. h. das Pulverdiagramm eines Kristalls mit Leerstellen, dargestellt. Abb. 12b zeigt dagegen das Beugungsbild des entsprechenden Idealkristalls⁶⁾. Man sieht deutlich, daß durch die Fehlorderungen in Abb. 12a ein intensiver Steuuntergrund in der Nachbarschaft der innersten Reflexe verursacht wird. Dieser Halo täuscht das Vorhandensein einer amorphen „Phase“ vor.

Von anderer Seite (23) sind als Kristallbaufehler sogenannte „Kinken“ der Polyäthylenketten vorgeschlagen worden. Dies sind kurbelwellenartige Verdrehungen von Äthylgruppen der Ketten um ihre angrenzenden C—C-Bindungen. Einzelne dieser Kinken sollen sich ohne wesentliche Behinderung durch benachbarte Ketten in das Gitter einbauen lassen, die Anzahl der CH₂-Gruppen

⁶⁾ Der innerste breite Reflex entsteht durch Überlagerung der (110)- und (200)-Reflexe, die wegen der begrenzten Auflösung nicht getrennt wiedergegeben werden.

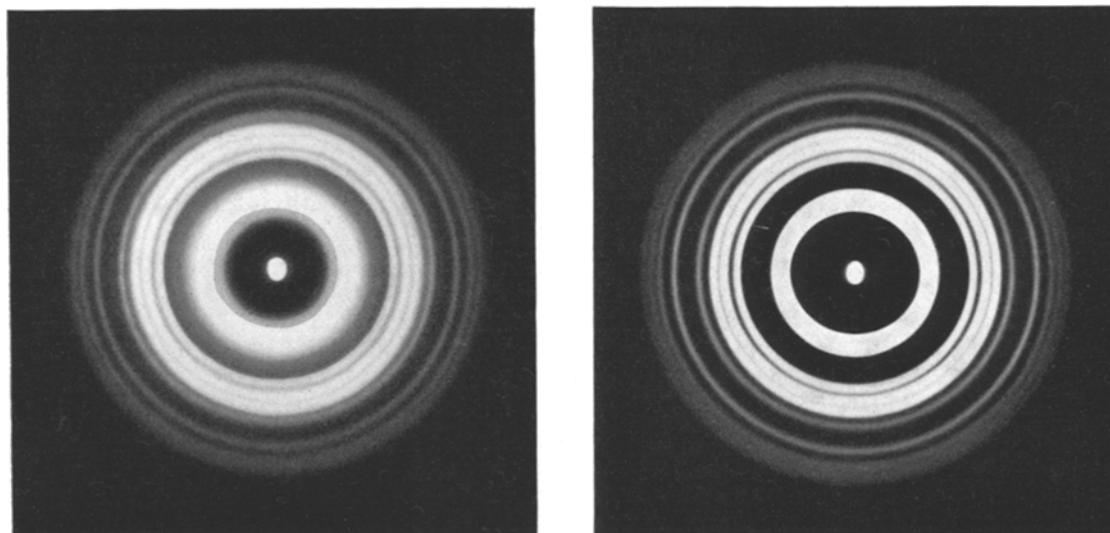


Abb. 12. Lichtoptische Beugungsdiagramme von rotierenden zweidimensionalen Modellen der Polyäthylen-Struktur. a) Kristall mit Leerstellen – b) Idealkristall

im Kristall nimmt daher eher zu als ab. Wir nehmen daher nicht an, daß durch einzelne dieser Kinken der Dichtedefekt und der Halo im Röntgendiagramm der Polyäthylen-Einkristalle erklärt werden können. Dagegen können diese Kinken sehr gut für die zusätzlich von uns beobachteten Störungen im Kristallgitter, die sich z. B. in der geringen scheinbaren Teilchengröße bemerkbar machen, verantwortlich sein. Inwieweit ein gehäuftes Auftreten der Kinken in der Umgebung des gleichen Gitterortes zur Bildung von Leerstellen im Kristall im Sinne unseres zweiten Modells führen kann, ist noch ungeklärt.

Bei dem Modell des „Kristalls mit Leerstellen“ sind sowohl die ausgedehnten Moirémuster als auch die kristallographisch regelmäßigen Formen der Lamellen ohne weiteres zu verstehen. Das gleiche gilt für unser drittes Modell, das wir nunmehr erörtern wollen. Während bisher stillschweigend vorausgesetzt wurde, daß die Ketten an den Deckflächen der Lamelle streng regelmäßig nach dem Schema der Abb. 1 gefaltet sind, soll nunmehr angenommen werden, daß sie dort längere Schlaufen bilden und auf diese Weise eine amorphe Grenzschicht aufbauen.

Ein Schema dieser Struktur ist in Abb. 13 in Anlehnung an einen Vorschlag von Flory (20) wiedergegeben, wobei die Frage offen gelassen worden ist, ob der mittlere Fadenendenabstand der Molekülschlaufen gleich dem Abstand benachbarter Kettensegmente im Kristall oder größer als dieser ist. Bei die-

sem Modell handelt es sich wieder, ähnlich wie bei der Mosaikblockstruktur, um ein Zweiphasenmodell, da auch hier die Kettenglieder gleichen Ordnungsgrades zu Bereichen zusammengefaßt sind, die groß gegenüber dem gegenseitigen Abstand benachbarter CH_2 -Gruppen sind. Die Röntgenstreu曲ven kann man daher wiederum in guter Näherung als Summe der von den beiden Phasen gestreuten Intensitäten auffassen. Als Ursache für die Linienverbreiterung muß man bei diesem Modell Gitterverzerrungen oder parakristalline Störungen zweiter Art annehmen. Die Dichte eines Kristalls, der nach diesem Schema aufgebaut ist, ist gegeben durch

$$\rho = \rho_{kr} - \frac{d(\rho_{kr} - \rho_{am})}{P}, \quad [12]$$

wobei $d/2$ die Dicke der amorphen Grenzschicht auf einer Deckfläche und P die Gesamtdicke der Lamellen bedeuten sollen.

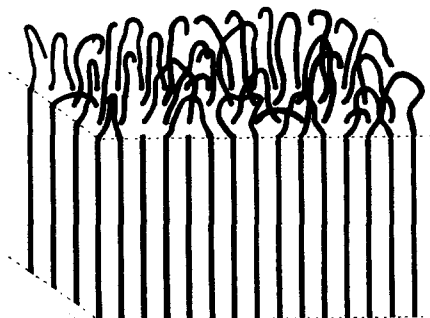


Abb. 13. Schematische Darstellung der Struktur eines Polyäthylen-Einkristalles mit „amorphen Schlaufen“ in den Deckflächen der Lamellen

Einen derartigen Zusammenhang zwischen Dichte und Langperiode fanden wir früher (21) bei getemperten Polyäthylen-Einkristallen. Dabei stellte sich heraus, daß das Produkt $d(\rho_{kr} - \rho_{am})$ von der Temperatur in der Weise abhängt, daß es mit steigender Temperatur zunimmt und in der Nähe des Schmelzpunktes steil ansteigt, vgl. Abb. 14.

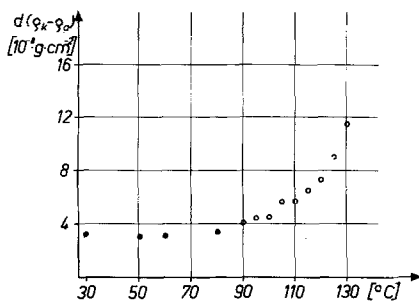


Abb. 14. Abhängigkeit des durch die amorphe Grenzschicht mit der Dicke d verursachten Dichtedefektes $d(\rho_{kr} - \rho_{am})$ von der Temperatur. (○ = getemperte Kristalle, ● = ungetemperte Kristalle)

Legt man das Modell eines Kristalls mit amorphen Deckflächen zugrunde und berechnet die Dicke dieser Schichten nach Gl. [12] mit Hilfe der gemessenen Langperioden (Abb. 6) und Dichten (Abb. 2), so ergibt sich mit $\rho_{kr} - \rho_{am} = 0,14 \text{ g/cm}^3$ nach Gl. [10] eine Grenzschichtdicke von 23 \AA , die von der Kristallisationstemperatur unabhängig ist. Auffallend ist, daß sich dieser Wert zwanglos an die Kurve der Abb. 14 anschließt, die aus den Messungen an getemperten Einkristallen erhalten wurde. Bei diesen ist das Modell des Kristalls mit amorphen Deckflächen die einfachste Annahme, um den experimentell gefundenen und durch Gl. [12] beschriebenen Zusammenhang zwischen Dichte und Langperiode zu deuten (21). Daher wäre es durchaus möglich, daß auch die ungetemperten, aus der Lösung ausgefallenen Kristalle diese Struktur besitzen. Von Flory (20) wurde bereits darauf hingewiesen, daß es bisher keinen experimentellen Nachweis für die Hypothese gibt, daß die Ketten entsprechend Abb. 1 an den Deckflächen der Lamellen regelmäßig und scharf gefaltet sind.

Die bisher von uns durchgeführten Experimente lassen noch keine Entscheidung zugunsten eines der beiden zuletzt diskutierten Modelle zu. Eine geeignete Methode zur Klärung dieser Frage wäre die Absolutmessung der Intensitäten der Langperiodenreflexe, die bei der Röntgenkleinwinkel-

streuung an den Kristallaggregaten auftreten. Selbstverständlich könnten die Störungen unseres zweiten und dritten Modells in den Polyäthylen-Einkristallen gleichzeitig vorhanden sein.

Zusammenfassung

An Polyäthylen-Einkristallen wurden Dichtemessungen nach verschiedenen Methoden und röntgenographische Untersuchungen durchgeführt.

Es zeigte sich, daß die Dichte der lamellenförmigen Kristalle mit der Kristallisationstemperatur zunimmt, aber stets wesentlich kleiner ist ($0,960\text{--}0,975 \text{ g/cm}^3$) als diejenige, die man aus der röntgenographisch ermittelten Elementarzelle berechnen kann ($1,000 \text{ g/cm}^3$). Daraus folgt, daß diese Kristalle einen wesentlichen Anteil an fehlgeordneten Bereichen enthalten müssen. Auch die Röntgenstreuungen an Paketen von dichtgepackten Lamellen lassen dies erkennen. Die Weitwinkeldiagramme enthalten neben den vom Kristallgitter herrührenden Reflexen auch den für alle Streudiagramme partiell kristalliner Hochpolymerer typischen „amorphen Halo“. Die Auswertung der Röntgenkleinwinkelmessungen ergab, daß die Lamellendicke mit steigender Kristallisationstemperatur zunimmt, dabei bestätigten sich bereits bekannte Zusammenhänge mit dem Dichtedefekt.

Nach üblichen Auswerteverfahren werden aus dem Dichtedefekt und dem relativen Anteil der Röntgenstreuung in den Halo Kristallisationsgrade berechnet. Unterschiede in den nach beiden Methoden erhaltenen Werten werden auf die Temperaturstörungen des Gitters zurückgeführt.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen können die Polyäthylen-Einkristalle nicht, wie man bisher auf Grund ihrer Elektronenbeugungsdiagramme angenommen hat, als ideal gepackten und an den Deckflächen regelmäßig gefalteten Ketten aufgebaut sein. Da ähnliche Ergebnisse von aus der Schmelze kristallisiertem Material bekannt sind, wird eher angenommen, daß kein qualitativer Unterschied in der Ausbildung der molekularen Ordnung von verschieden kristallisiertem Polyäthylen besteht.

Zum Schluß werden einige Modelle mit verschiedenen Arten von Fehlorderungen diskutiert, die geeignet sind, den Dichtedefekt und die Röntgenstreuungen zu erklären.

Schrifttum

- 1) Vgl. die zusammenfassenden Berichte von A. Keller, Makromol. Chemie **34**, 1 (1959) und Polymer **1**, 163 (1960).
- 2) Keller, A., Phil. Mag. **2**, 1171 (1957).
- 3) Wunderlich, B. und W. H. Kashdan, J. Polym. Sci. **50**, 71 (1961).
- 4) Hendus, H., unveröffentlicht, zitiert nach H. Thurn, Kolloid-Z. **179**, 11 (1961).
- 5) Thurn, H., Kolloid-Z. **173**, 72 (1960).
- 6) Keller, A. und A. O'Connor, Nature **180**, 1289 (1957).
- 7) Swan, P. R., J. Polym. Sci. **56**, 403 (1962).
- 8) Vogel, D., Diplomarbeit (Mainz 1963).
- 9) Mandelkern, L., A. S. Posner, A. F. Diorio und D. E. Roberts, J. Appl. Phys. **32**, 1509 (1961).
- 10) Ruland, W., Acta Cryst. **14**, 11 (1961).
- 11) Mathews, H. S., H. S. Peiser und R. B. Richards, Acta Cryst. (Lond.) **2**, 85 (1959).
- 12) Hendus, H. und G. Schnell, Kunststoffe **51**, 71 (1961).
- 13) Fischer, E. W. und G. F. Schmidt, Vortrag Bristol Januar 1961, siehe Brit. J. Appl. Phys. **12**, 265 (1961).

14) *Holland, V. F.* und *P. H. Lindemeyer*, Chemstrand Research Center, Contribution No. 97.

15) *Reneker, D. H.* und *P. H. Geil*, *J. Appl. Phys.* **31**, 1916 (1960); *Niegisch, W. D.* und *P. R. Swan*, *J. Appl. Phys.* **31**, 1906 (1960); *Claver, G. C.* und *R. Buchdahl*, *J. Polym. Sci.* **43**, 582 (1960); *Burbank, R. D.*, Bell System Techn. J. **39**, 1627 (1960); *Geil, P. H.* und *D. H. Reneker*, *J. Polym. Sci.* **51**, 569 (1961); *Bassett, D. C.* und *A. Keller*, *Phil. Mag.* **7**, 1553 (1962).

16) *Fischer, E. W.*, *Z. Naturforsch.* **12a**, 753 (1957).

17) *Hosemann, R.*, *Polymer* **3**, 349 (1962).

18) *Kobayashi*, private Mitteilung.

19) *Agar, A. W.*, *F. C. Frank* und *A. Keller*, *Phil. Mag.* **4**, 32 (1959).

20) *Flory, P. J.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2857 (1962).

21) *Fischer, E. W.* und *G. F. Schmidt*, *Angew. Chem.* **74**, 551 (1962).

22) *Lorenz, R.*, Dissertation (Mainz 1963).

23) *Blasenbrey, S.*, *A. Groshc*, *U. Haerberlein*, *R. Hausser* und *W. Pechhold*, Kurzvortrag auf der Physikertagung Stuttgart 1962, vergleiche auch *W. Pechhold, S. Blasenbrey* und *S. Woerner*, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **189**, 14 (1963).

Anschrift der Verfasser:

Dr. *E. W. Fischer* und *R. Lorenz*, Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz, 6500 Mainz, Jakob Welderweg 15

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

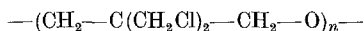
Morphologische Strukturen des Poly-3,3-bis(chloromethyl)-oxirans

Von *I. Heber*

Mit 6 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 24. April 1963)

Poly-3,3-bis(chloromethyl)-oxiran mit der Strukturformel



kristallisiert aus der Schmelze in Form von Sphärolithen (1). Bei der Kristallisation aus einer übersättigten Xylollösung erhielten wir rautenförmige Einkristalle. Die Größe ihrer Elementarzelle wird angegeben.

Experimentelles

Untersucht wurde das unter dem Handelsnamen *Penton* bekannte Poly-3,3-bis(chloromethyl)-oxiran der Hercules Powder Company mit einem Schmelzbereich von 227–240 °C. Als Lösungsmittel verwendeten wir siedendes Xylol.

Morphologische Strukturen

Schmilzt man *Penton* in dünner Schicht (ungefähr 20 μ) zwischen einem Objektträger und einem Deckglas auf, so beobachtet man im Polarisationsmikroskop, daß beim

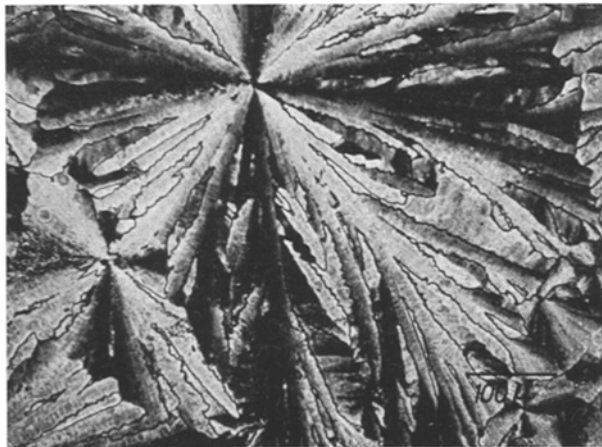


Abb. 1. Polarisationsmikroskopische Aufnahme der *Penton*-Sphärolithe mit blumenblattartiger Struktur

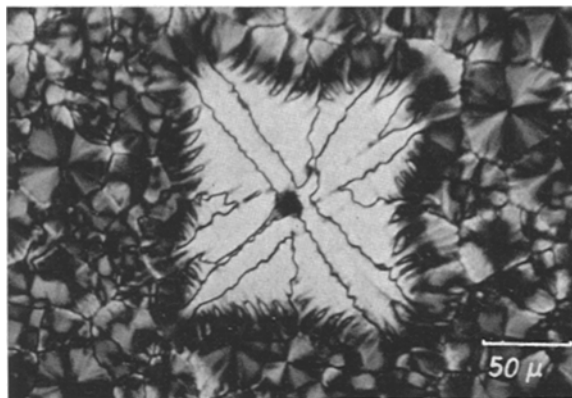


Abb. 2. Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines *Penton*-Sphärolithen, der durch plötzliches Abschrecken am Weiterwachsen gehindert wurde

Abkühlen Sphärolithe entstehen. Typisch für langsam gewachsene *Penton*-Sphärolithe ist die Bildung von einzelnen „Blumenblättern“ (1) (s. Abb. 1). Bei zunehmendem Radius des Sphärolithen fächern die Blätter auf und verzweigen sich. Das blattartige Wachstum kann auch dazu führen, daß die Peripherie des wachsenden Sphärolithen nicht zu allen Zeiten kreisförmig ist. Wir haben oft während des Wachstums fast quadratisch begrenzte „Sphärolithe“ beobachtet (s. Abb. 2); die Form des wachsenden Sphärolithen ist bei diesem Präparat dadurch bewahrt worden, daß die Probe plötzlich abgeschreckt wurde. Bei diesem Sphärolithen fehlt das für Sphärolithe charakteristische Auslöschungskreuz. Dreht man Analysator und Polarisator, die gegeneinander gekreuzt